

ÉCOLE DOCTORALE Physique et Chimie-Physique (ED182)

Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg

UMR 7504

THÈSE

présentée par :

Guillaume KLUGHERTZ

soutenue le : **28 janvier 2016**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Physique de la matière condensée

Dynamique d'aimantation ultra-rapide de nanoparticules magnétiques

THÈSE dirigée par :

M. HERVIEUX Paul-Antoine
M. MANFREDI Giovanni

Professeur, université de Strasbourg - IPCMS
Directeur de recherche, IPCMS

RAPPORTEURS :

M. RESPAUD Marc
M. THIAVILLE André

Professeur, INSA Toulouse - LPCNO
Directeur de recherche, LPS, Orsay

AUTRES MEMBRES DU JURY :

M. LEDUE Denis
M. BIGOT Jean-Yves

Professeur, GPM, université de Rouen
Directeur de recherche, IPCMS, Strasbourg

Dynamique d'aimantation ultra-rapide de nanoparticules magnétiques

Résumé

L'objectif de cette thèse est d'explorer analytiquement et numériquement la dynamique d'aimantation de nanoparticules magnétiques. Nous montrons qu'il est possible de contrôler efficacement le retournement d'aimantation d'une nanoparticule à l'aide d'une excitation autorésonante. Cette étude révèle que l'amortissement de Gilbert et la température altèrent l'efficacité de ce procédé, tandis que les interactions dipolaires peuvent le faciliter. Les propriétés stationnaires d'une monocouche de nanoparticules sont également étudiées en reproduisant numériquement des courbes ZFC. Nous observons ainsi qu'un désordre structural ne modifie pas la température de blocage. Enfin, nous étudions le comportement d'un ensemble de nanoparticules en interaction dans un fluide à l'aide de simulations de dynamique moléculaire. Nous retrouvons les configurations à l'équilibre en forme de chaînes et d'anneaux, puis nous examinons les aspects dynamiques en mettant en évidence l'existence d'ondes de spins.

Abstract

The goal of this thesis is to explore analytically and numerically the magnetization dynamics in magnetic nanoparticles. Firstly, we study the Néel dynamics of fixed. We show that one can efficiently control the magnetization reversal of a nanoparticle by using a chirped excitation (autoresonance). This study reveals that the Gilbert damping and the temperature alter the efficiency of the reversal, while dipolar interactions can improve it. The stationary properties of a monolayer of nanoparticles are then examined by computing ZFC curves with a Monte Carlo method. We observe that structural disorder has no effect on the blocking temperature. Finally, we investigate the behavior of an ensemble of interacting nanoparticles moving in a fluid with a molecular dynamics approach. Our numerical simulations reproduce the usual chain and ring-like equilibrium configurations. We then study the dynamics of these structures and show the existence of super-spin waves.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Département d’Optique ultra-rapide et de Nanophotonique (DON) de l’Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS). Je tiens à remercier Stefan Haacke, directeur de l’IPCMS, ainsi que Pierre Gilliot, responsable du DON, pour m’avoir garanti des conditions de travail et un environnement scientifique de qualité. Je voudrais également exprimer toute ma reconnaissance à Jean-Yves Bigot pour avoir accepté de financer cette thèse dans le cadre du projet Equipex UNION.

Je remercie tous les membres du jury de m’avoir fait l’honneur de juger mon travail, en particulier André Thiaville et Marc Respaud pour avoir accepté les rôles de rapporteur.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude envers mes deux directeurs de thèse, Paul-Antoine Hervieux et Giovanni Manfredi, qui ont su m’encadrer efficacement tout en me laissant une liberté appréciable. Je les remercie de m’avoir permis de mener à bien ces travaux de recherche dans un environnement de confiance, en ayant su m’encourager et me motiver. L’atmosphère conviviale qui règne au sein de notre équipe a fait de ces trois années une expérience inoubliable.

L’abondance des problématiques abordées dans cette thèse m’a donné l’occasion de collaborer avec deux stagiaires, Thibault Boulet et Louise Desplat. Je remercie Thibault d’avoir consacré volontairement plusieurs mois à la mise au point d’un code de type Monte Carlo permettant de trouver les configurations stables de nanoparticules dans un fluide. Le dernier chapitre de ma thèse n’aurait pu être complet sans l’incalculable contribution de Louise, dont le sérieux et la sagacité ont rendu notre coopération très prolifique. Je tiens aussi à exprimer toute ma gratitude à Lazar Friedland, Benoît Pichon, Sylvie Bégin-Colin et Geneviève Pourroy pour tous les efforts qu’ils ont su consacrer à nos différentes collaborations.

Il m’est aussi impossible d’oublier toutes les personnes que j’ai eu le plaisir de côtoyer durant ces quelques années à l’IPCMS. A commencer par les membres de mon équipe, Yannick Hinschberger, Omar Morandi et David Coulette, pour leur sympathie et pour avoir su partager leur savoir. En particulier, je tiens à remercier Jérôme Hurst pour sa perpétuelle bonhomie, ses précieux conseils et pour nos expéditions montagneuses inoubliables. Je passe ensuite une dédicace spéciale à Pierre Ayoub, Ufuk Halisdemir, Erwan Terrier, Mathilde Giraudel et Florian Godel pour tous les moments mémorables que nous avons partagés quotidiennement au laboratoire ou en-dehors. Je tiens également à remercier Moussa, Anastasia, Ziyad, Mathias, Andra, Pierre F., Burak, Anna, Mathilde M., Déborah, Alexandre et Thomas sans qui

les pauses café n'auraient pas été aussi longues et agréables.

Pour finir, je souhaite remercier les membres de ma famille et ma chère et tendre Laura pour leur soutien et leur réconfort qui m'ont permis de mener à bien mes études. J'espère qu'ils trouveront en l'accomplissement de ce travail une gratification à la hauteur de leurs sacrifices.

Nomenclature

$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{T.m/A}$	Perméabilité magnétique du vide
$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$	Constante de Boltzmann
$\hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{J.s}$	Constante de Planck réduite
$g = -2$	Facteur de Landé de l'électron
$\mu_B = 9.27 \times 10^{-24} \text{J/T}$	Magnéton de Bohr
$\gamma = 1.76 \times 10^{11} \text{rad/(T.s)}$	Rapport gyromagnétique de l'électron
$\zeta(3) = 1.202$	Constante d'Apéry, avec ζ la fonction de Riemann
M_s	Aimantation à saturation (A/m)
μ_s	Magnitude du moment magnétique d'une nanoparticule (J/T ou A.m ²)
K	Constante d'anisotropie (J/m ³)
V	Volume d'une nanoparticule (m ³)
D	Diamètre d'une nanoparticule (m)
m	Masse d'une nanoparticule (kg)
θ	Angle entre le moment magnétique et son axe d'anisotropie
T_B	Température de blocage (K)
λ	Amortissement de Gilbert
α	Taux de variation de la fréquence d'excitation (Hz ²)
a	Paramètre de maille d'une monocouche de nanoparticules (m)
τ_B	Temps de relaxation de Brown(s)
τ_N	Temps de relaxation de Néel(s)
V_H	Volume hydrodynamique d'une nanoparticule (m ³)
χ	Susceptibilité magnétique
η	Viscosité dynamique du fluide(Pa.s)
ζ_{tr}	Coefficient de frottement en translation (Pa.s.m)
ζ_r	Coefficient de frottement en rotation (Pa.s.m ³)
$\mathcal{I}$	Tenseur d'inertie d'une nanoparticule quelconque
I	Moment d'inertie principal d'une nanoparticule sphérique (kg.m ²)
D_R	Fonction de dissipation de Rayleigh
r_0	Distance interparticulaire à l'équilibre dans un fluide (m)
S	Moment cinétique propre d'une nanoparticule (kg.m ² /s)
L	Moment cinétique orbital d'une nanoparticule (kg.m ² /s)
L_{tot}	Moment angulaire total d'un ensemble de nanoparticules (kg.m ² /s)

U_0	Energie caractéristique d'un ensemble de nanoparticules interagissantes immergées dans un fluide (J)
P_0	Impulsion caractéristique d'un ensemble de nanoparticules interagissantes immergées dans un fluide (kg.m/s)
L_0	Moment cinétique caractéristique d'un ensemble de nanoparticules interagissantes immergées dans un fluide (kg.m ² /s)
$\mathcal{U}$	Energie potentielle normalisée
$\mathcal{K}$	Energie cinétique normalisée
$\mathcal{P}$	Impulsion normalisée
ℓ	Moment cinétique orbital normalisé
$\mathbf{s}$	Moment cinétique propre normalisé
σ	Angle de courbure d'une chaîne de nanoparticules
ρ	Rayon d'un anneau de nanoparticules (m)
T_c	Température critique de la transition d'une phase ordonnée (chaîne ou anneau) vers une phase gazeuse (K)
d^*	Taille d'un dendron (m)

Table des matières

Introduction générale	1
1 Les fondamentaux du magnétisme des nanoparticules	4
1.1 Propriétés magnétiques intrinsèques	4
1.1.1 Domaines magnétiques	4
1.1.2 Anisotropie magnétocristalline	6
1.1.3 Anisotropie de surface	8
1.1.4 Anisotropie de forme	9
1.2 Superparamagnétisme	11
1.3 Interaction dipolaire magnétique	13
1.4 Equations de Landau-Lifshitz	17
2 Retournement contrôlé de l'aimantation par autorésonance	23
2.1 Présentation des processus et théorie	23
2.1.1 Technologies actuelles	23
2.1.2 Principe de l'autorésonance	25
2.1.3 Mise en équation et mise en évidence de l'autorésonance	29
2.2 Résultats par le modèle à deux niveaux	33
2.2.1 Précession non-amortie	33
2.2.2 Définition de l'amplitude seuil : transition vers le problème de Landau-Zener	37
2.2.3 Effet de l'amortissement	38

2.2.4	Stabilité du contrôle de l'angle de précession en présence d'amortissement	41
2.2.5	Effets de la température	46
2.2.6	Effets des interactions dipolaires	51
2.3	Contrôle de la précession par effet spin-torque	57
2.3.1	Courant de spin polarisé perpendiculairement à l'axe d'anisotropie	59
2.3.2	Précession entretenue par un courant de spin en présence d'amortissement	61
2.3.3	Courant de spin polarisé parallèlement à l'axe d'anisotropie	65
2.4	Conclusion préliminaire	66
3	Etude de l'effet du désordre sur l'intensité de l'interaction dipolaire	69
3.1	Introduction	69
3.2	Courbes ZFC et effet des interactions dipolaires sur la température de blocage	70
3.3	Modèle et approche numérique	74
3.4	Réseau hexagonal ordonné	79
3.5	Réseau hexagonal désordonné	82
3.6	Conclusion préliminaire	86
4	Dynamique moléculaire magnétique	89
4.1	Introduction	89
4.2	Modèle	94
4.3	Configurations à l'équilibre	108
4.4	Perturbation d'une chaîne de nanoparticules	113
4.5	Perturbation d'un anneau de nanoparticules	126
4.6	Application à des agrégats de nanoparticules dendronisées	131
4.7	Dislocation d'un anneau : étude numérique	136
4.8	Conclusion préliminaire	140

Conclusion	143
-------------------	------------

5 Annexes	I
------------------	----------

5.1 Traitement numérique du bruit thermique	I
---	---

5.2 Algorithme de Heun	IV
----------------------------------	----

5.3 Algorithme de Verlet-vitesses	V
---	---

5.3.1 Cas déterministe	V
----------------------------------	---

5.3.2 Cas stochastique	VI
----------------------------------	----

5.4 Algorithme de Heun stochastique pour la dynamique de Brown	VII
--	-----

Introduction générale

Le magnétisme à l'échelle nanométrique est un champ de la physique qui connaît une certaine ferveur depuis quelques décennies, ayant fait l'objet d'études abondantes et intensives aussi bien du point de vue expérimental que théorique. Depuis les travaux pionniers de Frenkel et Dorfman [1] en 1930, les propriétés atypiques des nanoparticules magnétiques n'ont cessé de passionner les scientifiques de tout horizon. Les avancées dans ce domaine ont eu un impact technologique majeur pour des applications très variées, telles que le stockage de données, la décontamination d'eaux polluées [2] ou encore les ferrofluides pour le traitement et le diagnostic de maladies [3, 4, 5]. Les nanoparticules sont un vecteur d'innovation technologique pour la fabrication de dispositifs nanométriques fonctionnalisés. Elles sont véritablement devenues des briques élémentaires dans l'élaboration des nouvelles nanotechnologies. Par exemple, les nanoparticules magnétiques monodomaines à anisotropie uniaxiale pourraient permettre de stocker plusieurs petabit (10^{15}) par cm^2 dans un avenir proche [6, 7]. Les bits sont codés 0 ou 1 en fonction de l'orientation du moment magnétique porté par chaque nanoparticule, et l'écriture se fait par renversement de ce moment magnétique. Afin de pouvoir accéder rapidement et efficacement à l'information ainsi stockée, il est nécessaire de pouvoir contrôler précisément la dynamique d'aimantation de telles nanoparticules. Cette dynamique dépend bien évidemment des propriétés intrinsèques des nanoparticules, telles que l'anisotropie ou l'existence de différents domaines magnétiques. Mais elle est également influencée par des éléments externes à la nanoparticule, tels que la température et l'interaction dipolaire magnétique. En effet, lorsque les nanoparticules forment un ensemble suffisamment dense, l'interaction dipolaire joue un rôle primordial, aussi bien sur la dynamique d'aimantation que sur les propriétés à l'équilibre. Le fait que l'interaction dipolaire magnétique soit anisotrope et à longue portée engendre des effets collectifs parfois complexes. De nombreuses études théoriques [8, 9, 10, 11, 12] et expérimentales [13, 14, 15, 16] s'y sont intéressées et ont permis d'expliquer divers phénomènes comme le superferromagnétisme, la dynamique de relaxation ou la modification de la température de blocage. Mais d'autres effets de l'interaction dipolaire sont encore mal compris, voire sujets à controverse [11]. De plus, il existe encore souvent des divergences entre les données expérimentales et les prédictions théoriques. Il existe une grande quantité de modèles qui fonctionnent dans le régime des faibles interactions dipolaires [17] ou qui intègrent cette dernière dans une forme simplifiée. Mais l'approche théorique exacte se complexifie grandement lorsque les interactions dipolaires sont dominantes et ne peuvent être l'objet d'approximations.

Les assemblées structurées de nanoparticules offrent un support à différents types d'applications. On exploite leurs propriétés magnétiques pour le stockage de don-

nées [18, 19], en tant que capteurs [20, 21], ou encore dans le domaine du transport électronique [22, 23, 24]. Or c'est l'interaction dipolaire qui génère l'ordre magnétique dans ces métamatériaux. Il est donc important d'analyser la corrélation entre l'arrangement spatial des nanoparticules et l'ordre magnétique. Aujourd'hui, il est très compliqué de synthétiser des structures de nanoparticules parfaitement ordonnées. Il existe souvent des défauts ou des déformations localisées. Ces imperfections affectent l'interaction dipolaire et donc les propriétés magnétiques collectives des nanoparticules. Il est donc nécessaire de mieux comprendre l'influence de tels défauts sur les propriétés magnétiques de l'assemblée.

Les ferrofluides sont une catégorie de colloïdes contenant des suspensions d'un matériau ferromagnétique. Le fait de pouvoir manipuler les nanoparticules magnétiques à l'aide d'un champ magnétique externe en font un sous-ensemble des colloïdes très attrayant, notamment lorsque les interactions dipolaires deviennent non-négligeables. En effet, il devient alors possible non seulement de contrôler la morphologie d'un ensemble de nanoparticules auto-assemblées et auto-organisées (par exemple pour la synthèse de matériau [25]), mais également de générer des dynamiques complexes et très particulières [26, 27, 28, 29]. L'interaction dipolaire magnétique est encore une fois au cœur du problème, puisqu'elle permet l'auto-organisation des structures de nanoparticules magnétiques ainsi que le couplage entre dynamique d'aimantation et dynamique vibrationnelle.

L'objectif de cette thèse est d'approfondir certains aspects de la dynamique d'aimantation de nanoparticules monodomains à anisotropie uniaxiale. Qu'elles soient isolées ou en interaction, nous allons chercher comment contrôler les propriétés dynamiques et stationnaires de nanoparticules magnétiques. Une attention particulière sera portée à l'influence de paramètres extrinsèques aux nanoparticules. En particulier, on étudiera l'effet de la température, des interactions dipolaires, de la dissipation ou encore de la présence de défauts structuraux dans une assemblée de nanoparticules. Cette étude se base autant que possible sur des calculs analytiques que nous validerons par des simulations numériques. Tous les codes informatiques utilisés ont été mis au point au cours de la thèse.

Le premier chapitre de cette thèse est consacré à la présentation des théories et propriétés générales du magnétisme des nanoparticules qui seront utilisées dans l'ensemble de cette thèse.

Dans le chapitre 2, nous examinons la possibilité de contrôler et inverser l'aimantation d'une ou plusieurs nanoparticules à l'aide du mécanisme d'autorésonance. Deux types d'excitations oscillantes sont considérées : un champ magnétique et un courant de spin polarisé. Après une description approfondie de ce mécanisme, nous menons une étude analytique et numérique du retournement d'aimantation dans

les cas non-amorti et amorti, puis nous ajoutons l'effet de la température et de l'interaction dipolaire. En particulier, nous montrons l'existence d'un seuil d'excitation caractéristique des problèmes d'autorésonance, et nous analysons l'effet de l'amortissement, du bruit thermique et de l'interaction dipolaire sur ce seuil. Nous examinons également la possibilité de forcer la précession à angle fixe du moment magnétique d'une nanoparticule. Lorsque l'excitation prend la forme d'un champ magnétique oscillant, il existe un angle de précession critique au-delà duquel le régime forcé amorti est instable. Au contraire, si l'excitation est un courant polarisé en spin, tous les angles de précession sont accessibles et stables.

Dans le troisième chapitre, nous simulons une monocouche de nanoparticules magnétiques à l'aide d'un algorithme de Monte Carlo. On cherche les configurations magnétiques d'équilibre à différentes températures pour reconstruire des courbes ZFC (Zero Field Cooled) que nous comparons à des résultats expérimentaux. Le but de ce chapitre est d'analyser l'effet du désordre structural de la monocouche sur l'allure des courbes ZFC pour différents paramètres de maille. Ce désordre est créé par des défauts aléatoires. Conformément à ce qui a déjà été observé par des études expérimentales et théoriques antérieures pour différents types de désordre, la présence d'un nombre conséquent de défauts ne modifie pas de manière significative la forme des courbes ZFC. Plus précisément, bien que la valeur du maximum d'une courbe ZFC soit réduit par l'existence de défauts, la température de blocage reste sensiblement la même. Nous proposons une explication sur la base de considérations énergétiques.

Enfin, le quatrième chapitre est consacré à l'étude du comportement d'un ensemble de nanoparticules magnétiques dans un fluide. Dans un premier temps nous déterminons les structures de nanoparticules stables, à savoir des chaînes et des anneaux. Ensuite, nous étudions dans le régime linéaire les modes et fréquences propres de ces deux structures lorsqu'on les soumet à un champ magnétique oscillant. Nous révélons ainsi l'existence d'ondes de spins au sein des chaînes et des anneaux. La caractérisation analytique de ces modes est confirmée par des simulations numériques. A cette fin, nous avons développé un code de dynamique moléculaire qui prend en compte les frottements fluides et l'agitation thermique. Enfin, nous appliquons notre code à l'étude de deux cas pratiques. Pour des nanoparticules dendronisées, nous examinons l'effet de la taille des dendrons sur l'allure des courbes de susceptibilité magnétique dynamique que nous comparons à des données expérimentales. Puis nous montrons que notre code peut aussi simuler le régime fortement non-linéaire en tentant de disloquer un anneau de nanoparticules par autorésonance magnétique.

Chapitre 1

Les fondamentaux du magnétisme des nanoparticules

1.1 Propriétés magnétiques intrinsèques

1.1.1 Domaines magnétiques

La dynamique d'aimantation d'une nanoparticule est fonction de la structure magnétique interne de celle-ci. Il est donc important de connaître les conditions et les facteurs qui déterminent cette structure interne. Dans les matériaux magnétiques, il existe une corrélation entre les spins due à l'interaction d'échange :

$$E_{xc} = -J \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1.1)$$

où i et j sont des plus proches voisins. La constante J est appelée la constante d'échange et peut créer différents types d'ordres spontanés :

- Si $J > 0$: les spins s'alignent parallèlement les uns aux autres, c'est le ferromagnétisme.
- Si $J < 0$: les spins s'alignent antiparallèlement les uns aux autres, c'est l'antiferromagnétisme.
- Si $J < 0$ et si le matériau est composé de deux sous-réseaux de spins différents : les spins antiparallèles ne se compensent pas, c'est le ferrimagnétisme.

En fait, les ferroaimants sont souvent structurés en domaines magnétiques appelés domaines de Weiss séparés par des parois de Bloch. Une structure multidomaine est énergétiquement favorable si le coût énergétique de la formation des parois

est faible devant la différence d'énergie entre l'état monodomaine et l'état multidomaines. Plus l'objet magnétique est petit, plus il aura tendance à être monodomaine. En-dessous d'une taille critique, l'existence d'une paroi n'est plus énergétiquement favorable et le ferroaimant possède alors une structure magnétique uniforme générant un moment magnétique appelé macrospin. Pour une sphère magnétique possédant une maille cubique, la première estimation de cette taille critique fût proposée par Kittel [30] en comparant l'énergie nécessaire à la création d'une paroi de Bloch et la réduction de l'énergie magnétostatique par la création des domaines. Si l'anisotropie est faible, le rayon critique au-delà duquel la nanoparticule est multidomaines s'écrit alors :

$$R_c \approx \frac{9\sigma_w}{4\pi M_s^2} \quad (1.2)$$

où $\sigma_w = 4\sqrt{AK}$ est l'énergie de surface d'une paroi de Bloch et M_s est l'aimantation à saturation. $A = J_{ex}S^2/a$ est la constante de rigidité d'échange avec J_{ex} l'intégrale d'échange et a le paramètre de maille du réseau cubique. Typiquement, R_c vaut 15 nm pour du fer, aux alentours de 30 nm pour la magnétite Fe_3O_4 et la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 58 nm pour du cobalt et jusqu'à 750 nm pour SmCo_5 . Toutefois selon Brown [31], cette approche n'assure en rien l'existence d'un domaine unique et ne permet pas une évaluation précise du rayon critique. En effet, Kittel a comparé l'énergie d'une particule monodomaine à celle d'une particule multidomaine possédant des structures bien particulières. Son approche ne prend donc pas en compte d'autres structures possibles qui pourraient avoir une énergie différente. Kittel a donc prouvé qu'il est impossible pour une particule d'être monodomaine au-delà d'un certain rayon, mais il n'a pas trouvé de rayon en deçà duquel la particule est forcément monodomaine. A l'aide d'un formalisme emprunté au micromagnétisme, Brown a d'abord calculé un rayon R_0 en deçà duquel l'état monodomaine est celui de plus faible énergie :

$$R_0 = 3.6055\sqrt{\frac{2A}{4\pi M_s^2}} \quad (1.3)$$

Puis il a calculé deux rayons critiques au-delà desquels l'état de plus faible énergie est forcément multidomaine. Dans le cas d'une faible constante principale d'anisotropie K_1 :

$$R_1 = \frac{4.5292\sqrt{2A}}{\sqrt{4\pi M_s^2 - 5.6150K_1}} \quad (1.4)$$

Dans le cas d'une plus forte constante d'anisotropie K_2 :

$$R_2 = \frac{9\sqrt{2A(K_2 + 8\sigma\pi M_s^2)}}{8(3\sigma - 2)M_s^2} \quad (1.5)$$

avec $\sigma = 0.785398$.

Gubin [6] fournit les valeurs de R_c , R_0 , R_1 et R_2 pour différents matériaux :

	M_s (emu/cm ³)	K (10 ⁴ erg/cm ³)	A (erg/cm)	R_c (nm)	R_0 (nm)	R_1 (nm)	R_2 (nm)
Fer	1710	45	1	13.1	8.4	11	116.5
Cobalt	1430	430	1	58.1	15.8	51.4	146
Nickel	483	4.5	1	52.1	29.8	39.1	412.9
γ -Fe ₂ O ₃	350	-4.6	0.1	31.7	13	17.9	181
Fe ₃ O ₄	480	-11	0.1	26.1	9.5	13.4	132.3

TABLE 1.1 – Valeurs des rayons critiques de Kittel et de Brown de différents matériaux.

Néanmoins, il a été démontré que ces rayons critiques peuvent varier en fonction de la température et du champ externe [32].

1.1.2 Anisotropie magnétocristalline

Dans un cristal ferromagnétique, l'aimantation totale tend à s'orienter selon des axes cristallographiques bien spécifiques, appelés axes de facile aimantation. Au contraire, l'aimantation tend à éviter certaines orientations, appelées axes d'aimantation difficile. L'interaction d'échange est isotrope, elle ne dépend que de l'angle entre deux spins voisins et aucunement de l'angle entre les spins et les axes cristallins. On pourrait tourner l'ensemble du système de spins par rapport au réseau cristallin sans changer l'énergie d'échange. L'origine de cette anisotropie est en fait une combinaison de l'interaction spin-orbite et du "quenching" partiel du moment orbital angulaire par un champ électrique cristallin inhomogène et par l'interaction avec les atomes voisins [33, 34, 35]. En d'autres termes, l'aimantation du cristal perçoit l'orientation du réseau cristallin via le mouvement orbital des électrons, ce qui influence les spins via le couplage spin-orbite. Le mouvement orbital interagit également avec la structure cristalline par le biais des champs électrostatiques et du recouvrement des fonctions d'onde avec les atomes voisins. L'énergie nécessaire à la rotation de l'aimantation d'un axe d'aimantation facile vers un axe d'aimantation difficile est appelée l'énergie d'anisotropie. L'anisotropie magnétocristalline peut prendre différentes formes.

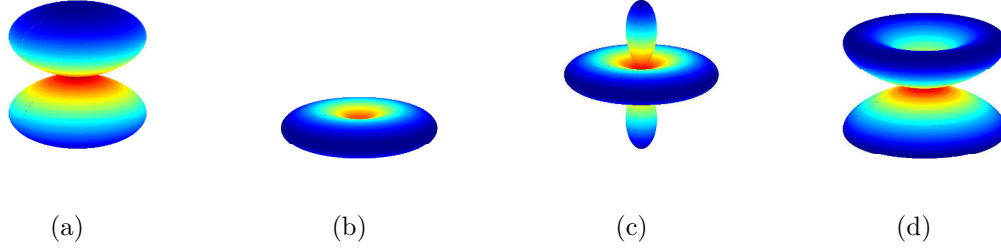


FIGURE 1.1 – Energie d’anisotropie uniaxiale : (a) $K_1, K_2 > 0$; (b) $K_1, K_2 < 0$; (c) $K_1 > 0$ et $K_1 = -K_2$; (d) $K_1 < 0$ et $K_2 > -\frac{1}{2}K_1$.

Anisotropie uniaxiale

Dans le cas d’une anisotropie uniaxiale, la particule possède un seul axe d’aimantation facile que l’on va arbitrairement fixer suivant $\mathbf{e}_z$. L’énergie d’anisotropie magnétocristalline possède alors une symétrie par rotation autour de cet axe, et sa valeur ne dépend que de son orientation relative à $\mathbf{e}_z$. Si l’on appelle θ l’angle que fait l’aimantation totale avec l’axe d’aimantation facile, alors :

$$E_{an} = \sum_n K_n V \sin^{2n} \theta \quad (1.6)$$

avec K_n les constantes d’anisotropie et V le volume de la nanoparticule. Par symétrie, les orientations θ et $-\theta$ sont équivalentes et doivent donc donner la même énergie. C’est pourquoi seules les puissances paires de $\sin \theta$ sont prises en compte. Les termes d’ordre supérieurs à $n = 2$ sont souvent négligeables, alors les directions de facile aimantation sont déterminées par le signe de K_1 et le rapport $K_2/|K_1|$ [36]. Si $K_1 > 0$ et $K_2 > 0$ alors $\mathbf{e}_z$ est l’axe de facile aimantation (Fig(1.1(a))). Si $K_1 < 0$ et $K_2 < 0$ on a alors un plan de facile aimantation ($\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y$) et le maximum d’énergie se produit pour $\theta = 0$ (Fig(1.1(b))). Les cas où K_1 et K_2 sont de signes différents sont plus complexes. Si $K_1 > 0$, tant que $K_2 > -K_1$ on obtient un axe de facile aimantation mais si $K_2 < -K_1$ le minimum global se trouve en $\theta = \pi/2$. Lorsque $K_1 = -K_2$, deux minima égaux en énergie se produisent pour $\theta = 0$ et $\theta = \pi/2$, c’est-à-dire qu’il y a un axe et un plan de facile aimantation (Fig(1.1(c))). Enfin, si $K_1 < 0$ et $K_2 > -\frac{1}{2}K_1$ alors il existe un cône de facile aimantation dont l’angle de demi-ouverture vaut $\arcsin(\sqrt{|K_1|/K_2})$ (Fig(1.1(d))).

Cette description convient très bien à la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pour laquelle $K_1 = -2.5 \times 10^4 \text{ J.m}^{-3}$ et K_2 est négligeable [37], ou encore pour le cobalt avec $K_1 = 4.5 \times 10^5 \text{ J.m}^{-3}$ et $K_2 = 1.5 \times 10^5 \text{ J.m}^{-3}$.

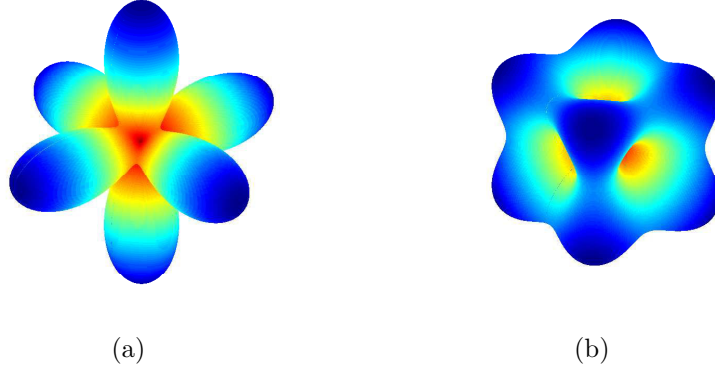


FIGURE 1.2 – Energie d'anisotropie cubique : (a) $K > 0$, (b) $K < 0$.

Anisotropie cubique

Dans un ferroaimant à cristallinité cubique, comme le fer par exemple, il existe également des orientations plus favorables que d'autres pour l'aimantation. En définissant a, b, c les angles que fait l'aimantation par rapport aux axes cristallins $[100], [010], [001]$ (respectivement), et $\alpha_1 = \cos a$, $\alpha_2 = \cos b$, $\alpha_3 = \cos c$, on peut écrire l'énergie d'anisotropie [38, 39] :

$$E_{an} = KV(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) \quad (1.7)$$

Si $K > 0$ les axes d'aimantation facile sont les axes cristallins $[100], [010], [001]$ (Fig(1.2(a))). Ces derniers deviennent des axes d'aimantation difficile si $K < 0$ (Fig(1.2(b))).

On retrouve ce type d'anisotropie dans des matériaux tels que le fer ($K = 4.8 \times 10^4 \text{ J.m}^{-3}$) ou la magnétite Fe_3O_4 ($K = -1.1 \times 10^4 \text{ J.m}^{-3}$).

1.1.3 Anisotropie de surface

Dans un matériau ferromagnétique volumineux, la principale source d'anisotropie est l'anisotropie magnétocristalline. Mais lorsque la taille de l'objet magnétique diminue, le rapport surface/volume augmente et les effets de surface prennent de l'importance. Par exemple, les spins situés en surface ont moins de voisins et sont donc moins corrélés que les spins de volume. Ils ont tendance à s'orienter différemment des spins de volume [40] comme on peut le voir sur les figures 1.3(b) et 1.3(c). En-dessous d'un certain rayon, l'approximation du macrospin n'est donc plus valable et il faut traiter chaque spin atomique individuellement.

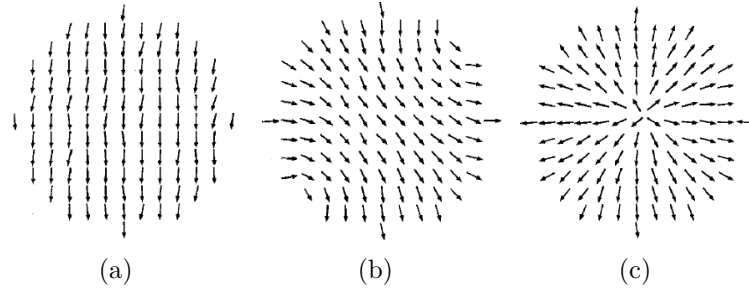


FIGURE 1.3 – (Configuration à l'équilibre des spins d'une nanoparticule pour $K_S = K_V$ (a), $K_S = 40K_V$ (b), $K_S = 60K_V$ (c), d'après Labaye *et al.* [41].

Un autre effet de surface est l'augmentation de l'anisotropie par la réduction de la taille d'une nanoparticule [42, 43, 44, 45]. La barrière d'énergie générée par l'anisotropie est alors modifiée de la manière suivante :

$$\Delta E = K_V V + K_S S \quad (1.8)$$

où K_V et K_S sont les constantes d'anisotropie de volume et de surface, respectivement. On peut alors définir une constante d'anisotropie effective K_{eff} :

$$K_{eff} = K_V + \frac{S}{V} K_S \quad (1.9)$$

Si la nanoparticule est parfaitement sphérique de rayon R , alors par un calcul simple on a $\frac{S}{V} = \frac{3}{R}$. Quand la taille de la nanoparticule diminue, l'anisotropie de surface prend de plus en plus d'importance (Fig.(1.4)). La sphère étant l'objet mathématique ayant le rapport $\frac{S}{V}$ le plus petit, on peut étudier d'autres formes en écrivant $\frac{S}{V} = \frac{3\alpha}{R}$ avec $\alpha > 1$.

1.1.4 Anisotropie de forme

Nous avons vu que l'interaction d'échange tend à aligner tous les spins atomiques d'un matériau ferromagnétique dans la même direction. Mais l'interaction d'échange est en compétition avec l'interaction dipolaire magnétique entre les spins. Afin de minimiser leur énergie, deux spins voisins auront alors aussi tendance à s'aligner avec l'axe qui les relie car c'est la configuration correspondant au minimum global de l'énergie dipolaire magnétique. Pour un film magnétique par exemple, cet axe se trouve dans le plan du film. Ceci donne lieu à une nouvelle forme d'anisotropie : l'anisotropie de forme. L'aimantation d'une particule génère un champ magnétique non seulement à l'extérieur de la particule, mais aussi à l'intérieur de celle-ci.

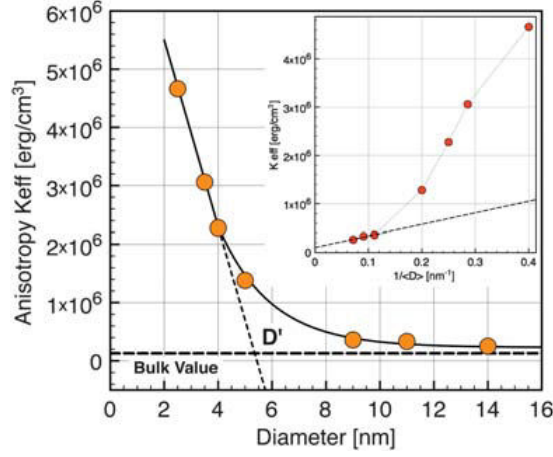


FIGURE 1.4 – Effet de la taille d’une nanoparticule sur l’anisotropie effective, d’après Demortière *et al.* [46].

Le champ magnétique créé à l’intérieur de la particule est appelé champ démagnétisant et s’écrit [36] :

$$\mathbf{H}_d = -\bar{N}\mathbf{M} \quad (1.10)$$

où $\bar{N}$ est le facteur démagnétisant, c’est un tenseur 3x3 dépendant de la forme de la particule. L’énergie potentielle associée s’écrit alors :

$$U^{forme} = -\frac{\mu_0 V}{2} \mathbf{H}_d \cdot \mathbf{M} \quad (1.11)$$

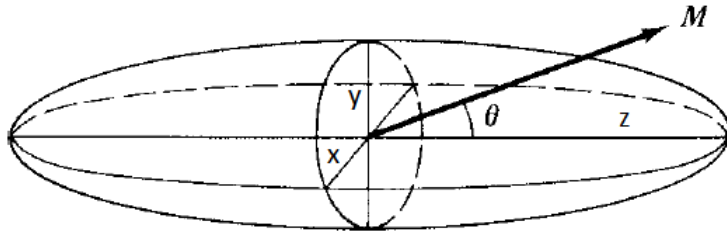


FIGURE 1.5 – Schéma d’une particule ellipsoïdale portant un macrospin $\mathbf{M}$, d’après [36].

Pour une particule de forme ellipsoïdale, $\bar{N}$ est diagonal avec $N_{xx} + N_{yy} + N_{zz} = 1$ où x, y, z sont les axes principaux de l’ellipsoïde (Fig.(1.5)). Si z est le grand axe de l’ellipsoïde, alors $N_{xx} = N_{yy} > N_{zz}$, et si $\mathbf{M}$ fait un angle θ avec le grand axe de

l'ellipsoïde alors :

$$U^{forme} = \frac{\mu_0 V}{2} (N_{yy} \mu_s^2 \sin^2 \theta + N_{zz} \mu_s^2 \cos^2 \theta) = \frac{\mu_0 V}{2} (N_{zz} \mu_s^2 + \mu_s^2 (N_{yy} - N_{zz}) \sin^2 \theta) \quad (1.12)$$

L'angle θ qui minimise cette énergie est $\theta = 0$ puisque $(N_{yy} - N_{zz}) > 0$, donc le grand axe de l'ellipsoïde est équivalent à un axe de facile aimantation. La différence d'énergie entre $\theta = 0$ et $\theta = \frac{\pi}{2}$ définit l'énergie d'anisotropie et vaut :

$$E_{an}^{forme} = \frac{\mu_0 \mu_s^2 V}{2} (N_{yy} - N_{zz}) \quad (1.13)$$

Dans une particule non-sphérique, l'aimantation tend donc à s'aligner dans la direction de plus grande dimension. Dans un film magnétique, l'anisotropie de forme favorise une aimantation dans le plan. Dans le cas d'une sphère, $N_{xx} = N_{yy} = N_{zz} = \frac{1}{3}$ et donc $E_{an}^{forme} = 0$. Il n'y a donc pas d'anisotropie de forme pour une particule sphérique.

1.2 Superparamagnétisme

Comme on l'a vu dans le paragraphe (1.1.1), si la nanoparticule est suffisamment petite elle devient monodomaine et son aimantation est alors uniforme. Si cette nanoparticule possède une anisotropie uniaxiale, en l'absence de champ magnétique externe, son aimantation peut se trouver selon deux orientations stables parallèles à l'axe d'anisotropie. D'un point de vue énergétique, ces deux orientations sont séparées par une barrière $\Delta E = K_{eff} V$. Lorsque la température devient suffisamment grande pour que $k_B T \sim \Delta E$, l'aimantation de la nanoparticule peut passer d'une orientation à l'autre spontanément. Dans le modèle de Néel-Brown, la nanoparticule est considérée fixe dans l'espace et possède une anisotropie uniaxiale. La constante d'échange J est supposée très grande devant l'énergie thermique $k_B T$ de sorte que les fluctuations des spins atomiques sont négligées et donc la norme de l'aimantation est constante. Le renversement d'aimantation se fait par une rotation uniforme. Enfin, la barrière d'énergie due à l'anisotropie est supposée très grande devant l'énergie thermique. Le système passe donc la plus grande partie de son temps dans un des deux minimums d'énergie. Alors, d'après ce modèle, si le système est dans un état métastable à $t = 0$, la probabilité qu'il soit encore dans ce même état au temps t

vaut $e^{-t/\tau}$ où τ est le temps de relaxation qui suit une loi d'Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{K_{eff}V}{k_B T}} \quad (1.14)$$

où $\tau_0 \sim 10^{-11} - 10^{-9}$ s. Ainsi, le moment magnétique porté par la nanoparticule se retourne d'autant plus rapidement que la température est élevée. Si la nanoparticule est suffisamment grande, si son anisotropie est suffisamment élevée, ou que la température est assez basse, alors τ devient plus long que le temps de mesure τ_m expérimental. On peut alors mesurer l'aimantation de la nanoparticule et déterminer son orientation. On dit alors que le moment magnétique est bloqué. Si au contraire la nanoparticule est suffisamment petite, ou que la température devient assez élevée, alors τ peut être plus court que le temps de mesure. Le moment magnétique peut se retourner plusieurs fois entre deux mesures et, bien que la nanoparticule possède une aimantation non-nulle, l'aimantation moyenne mesurée sera nulle. c'est le régime superparamagnétique. Comme avec le paramagnétisme standard, le bruit thermique altère de manière aléatoire l'orientation du moment magnétique. Dans le cas d'une nanoparticule, ce dernier vaut plusieurs milliers de magnéton de Bohr et c'est pourquoi on parle alors de superparamagnétisme.

La température qui définit la frontière entre ces deux régimes est appelée la température de blocage, notée T_B . On peut trouver une expression analytique pour T_B à partir de Eq.(1.14) et en posant $\tau_m = \tau(T_B)$:

$$T_B = \frac{K_{eff}V}{k_B \log(\frac{\tau_m}{\tau_0})} \quad (1.15)$$

La température de blocage dépend donc non-seulement des caractéristiques intrinsèque de la nanoparticule telles que sa taille ou son anisotropie, mais aussi du type de mesure et de l'appareil de mesure utilisée. Par exemple, en spectroscopie Mössbauer $\tau_m \sim 10^{-9} - 10^{-8}$ s [47], avec un SQUID AC on peut avoir $\tau_m \sim 10^{-3} - 10$ s [48]. Ces formules ne sont valables que pour une nanoparticules monodomaine isolée. Dans un ensemble de nanoparticules, on sait que les interactions dipolaires modifient la température de blocage [49, 14, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 16, 57, 58, 59]. Aussi, dans un échantillon les nanoparticules n'ont pas toutes exactement la même taille. On dit que l'ensemble est polydisperse (en opposition à monodisperse). Il existe une distribution de rayons, qui produit alors une distribution de températures de blocage.

1.3 Interaction dipolaire magnétique

L'interaction dipolaire magnétique peut grandement influencer les propriétés d'un ensemble de nanoparticules. Par exemple, la barrière d'énergie résultant de l'anisotropie est modifiée par cette interaction, ce qui altère alors l'état superparamagnétique et la température de blocage [49, 14, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 16, 57, 58, 59]. Des états collectifs sont alors observés bien au-delà de la température de blocage d'une nanoparticule isolée. Si les nanoparticules sont tellement proches que l'énergie d'interaction dipolaire domine l'énergie d'anisotropie, l'assemblée de nanoparticules peut se comporter similairement à un verre de spins [60, 61, 62]. Les nanoparticules présentent alors un comportement magnétique collectif mais sans former de domaines magnétiques. Cette analogie avec les verres de spins est courante dans la littérature, bien que certains effets assimilés à l'existence de verres de spins peuvent avoir d'autres origines [63]. Dans un cristal ferromagnétique, l'interaction dipolaire est aussi à l'origine de l'anisotropie de forme (cf. (1.1.4)).

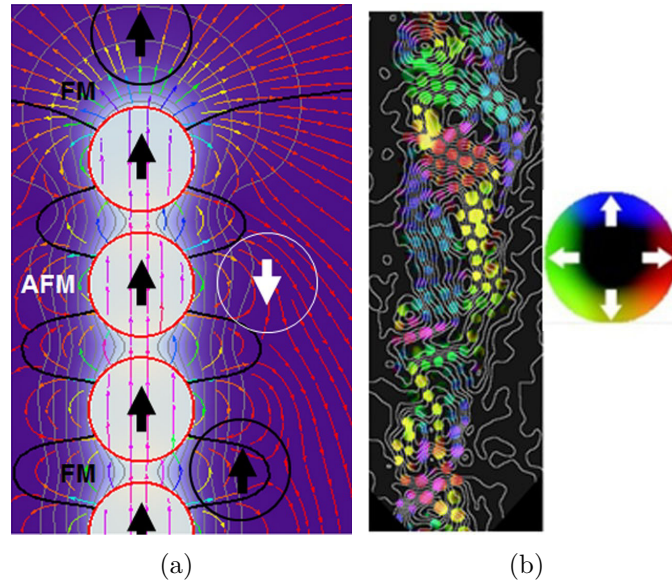


FIGURE 1.6 – (a) Lignes du champ dipolaire pour une chaîne de dix nanoparticules uniformément magnétisées [64], (b) Cartographie des domaines magnétiques dans un réseau de nanoparticules de cobalt de 15 nm de diamètre [64].

A une échelle de taille supérieure, dans des supracristaux de nanoparticules magnétiques, elle peut engendrer l'alignement des macrospins à longue distance et ainsi mener à un état superferromagnétique [65, 21, 66] avec l'apparition de domaines magnétiques [67, 64] structurés en chaînes ou en vortex [68]. Sur la figure (1.6(b)) on remarque que l'orientation du champ magnétique créé par les nanoparticules de la chaîne favorise l'orientation des nanoparticules environnantes dans des directions

spécifiques ce qui explique l'ordre ferro ou antiferromagnétique.

Le calcul du champ magnétique généré par un moment magnétique $\mathbf{m}$ peut se faire en assimilant ce dernier à une boucle de courant. En faisant l'hypothèse que cette boucle de courant est de taille infiniment faible devant la distance $|\mathbf{r}|$ à laquelle on calcule le champ magnétique, on peut montrer [69] que le potentiel vecteur du champ magnétique s'écrit :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mathbf{m} \times \mathbf{r}}{|\mathbf{r}|^3} \quad (1.16)$$

Le champ magnétique $\mathbf{B}_{dip}$ généré par $\mathbf{m}$ en $\mathbf{r}$ se calcule avec $\mathbf{B}_{dip} = \text{rot}(\mathbf{A})$ et vaut :

$$\mathbf{B}_{dip}(\mathbf{r}) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\mathbf{m}}{|\mathbf{r}|^3} - \frac{3(\mathbf{m} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|^5} \right] \quad (1.17)$$

L'énergie dipolaire issue de l'interaction entre deux moments magnétiques $\mathbf{m}_i$ et $\mathbf{m}_j$ se calcule ensuite similairement au terme de Zeeman par $E_{dip}^{ij} = -\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{B}_{dip}^j$ et vaut :

$$E_{dip}^{ij} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j}{|\mathbf{r}_{ij}|^3} - \frac{3(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{|\mathbf{r}_{ij}|^5} \right] \quad (1.18)$$

où $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ est le vecteur reliant les deux moments magnétiques. C'est en fait l'énergie potentielle du moment magnétique $\mathbf{m}_i$ placé dans le champ magnétique dipolaire créé par $\mathbf{m}_j$. Cette énergie est identique à celle $\mathbf{m}_j$ baignant dans le champ créé par $\mathbf{m}_i$, c'est-à-dire $E_{dip}^{ij} = E_{dip}^{ji}$. L'énergie d'interaction dipolaire magnétique est donc fortement anisotropique, elle dépend non seulement de l'angle entre les deux moments magnétiques mais aussi de l'angle que fait chacun de ces dipôles avec le vecteur qui les relie. S'il reste encore relativement simple d'évaluer cette énergie pour une paire de dipôles, sa forte anisotropie rend la prédiction des configurations d'équilibre très difficile et non intuitive. Par exemple pour une maille rhombique (Fig.(1.7(a))), en fonction de l'angle de la maille l'état d'équilibre peut être ferromagnétique, antiferromagnétique ou former un vortex.

Si cette interaction est relativement faible pour des spins atomiques, elle influe par contre fortement le comportement de nanoparticules comportant plusieurs milliers de ces spins. On peut facilement obtenir un ordre de grandeur de l'intensité de l'interaction dipolaire. Pour deux spins atomiques $|\mathbf{m}_i| = |\mathbf{m}_j| = \mu_B$ séparés par une distance de 0.1 nm, on calcule une énergie équivalente à environ 0.6 K. Dans ce

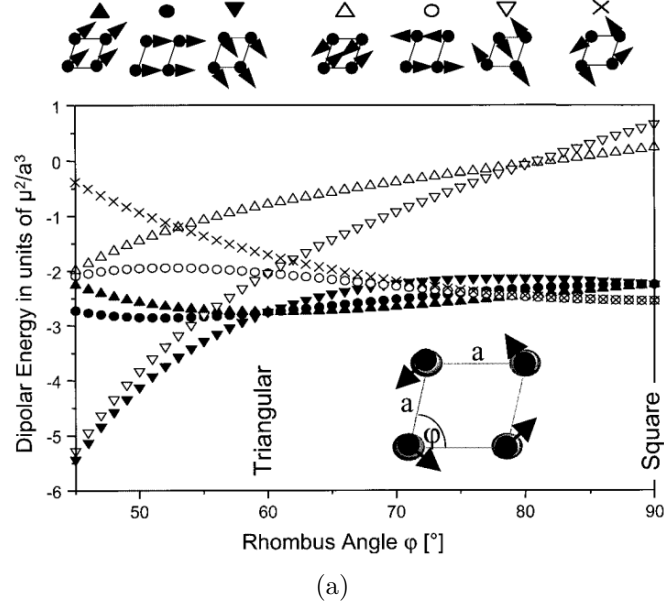


FIGURE 1.7 – Energie dipolaire dans un réseau planaire rhombique [70].

cas, l'interaction dipolaire est négligeable devant l'interaction d'échange. Pour deux nanoparticules comportant $10^4 \mu_B$ et séparés de 10 nm, l'énergie dipolaire vaut maintenant 60 K, et devient d'autant plus importante quand le nombre de nanoparticules en interaction augmente.

Pour un système de N moments magnétiques, l'énergie potentielle d'un dipôle i de l'équation (1.18) devient :

$$E_{dip}^i = \frac{\mu_0 \mu_s^2}{4\pi} \sum_{j \neq i} \left[\frac{\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j}{|\mathbf{r}_{ij}|^3} - \frac{3(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{|\mathbf{r}_{ij}|^5} \right] \quad (1.19)$$

Le fait qu'elle soit à longue portée nécessite de calculer l'interaction dipolaire magnétique sur un grand nombre de paires de dipôles. D'un point de vue du temps de calcul numérique, c'est le terme le plus coûteux. Le nombre de termes d'une sommation directe sur toutes les paires d'un système de N moments magnétiques est fonction de N^2 . On dit que la complexité du calcul est en $\mathcal{O}(N^2)$. Il est toutefois possible de réduire la complexité du calcul de l'interaction dipolaire à $\mathcal{O}(N) \log(N)$ en utilisant la sommation d'Ewald [71]. Cette méthode divise la somme dans Eq.(1.19) en une somme discrète sur les positions dans l'espace réel jusqu'à une certaine distance de "cutoff" r_c , puis une deuxième somme dans l'espace de Fourier pour les dipôles situés au-delà de r_c . La supériorité de cette méthode vient de la convergence plus rapide de la sommation dans l'espace réciproque comparée à la même sommation dans l'espace réel sur les grandes distances. Mais la sommation d'Ewald n'est

applicable qu'à des systèmes infiniment périodiques en raison de l'utilisation d'une intégrale de Fourier.

Le champ magnétique dipolaire étant non-uniforme dans l'espace, il est à l'origine d'une force non-nulle s'exerçant sur tous les dipôles qui le ressentent. Ainsi, la force exercée sur un moment magnétique $\mathbf{m}_j$ par un moment $\mathbf{m}_i$ s'écrit :

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_{ij} &= -\mathbf{grad}(E_{dip}^{ij}) \\ &= \frac{3\mu_0}{4\pi |\mathbf{r}_{ij}|^5} [(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})\mathbf{m}_j + (\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})\mathbf{m}_i + (\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j)\mathbf{r}_{ij} - 5(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})\mathbf{r}_{ij}]\end{aligned}\quad (1.20)$$

Par exemple, deux moments magnétiques alignés dans la même direction et orthogonaux à $\mathbf{r}_{ij}$ se repousseront. Si on retourne l'un des deux, ils s'attireront. Et on obtient des effets opposés si $\mathbf{m}_i$ et $\mathbf{m}_j$ sont parallèles à $\mathbf{r}_{ij}$. S'il existe un angle non-nul entre $\mathbf{m}_i$ et $\mathbf{m}_j$ alors les deux dipôles seront sujet à un couple. Le couple exercé par $\mathbf{m}_i$ sur $\mathbf{m}_j$ s'écrit :

$$\begin{aligned}\mathbf{T}_{ij} &= \mathbf{m}_j \times \mathbf{B}_{dip}^i(\mathbf{r}_{ij}) \\ &= \frac{\mu_0}{4\pi |\mathbf{r}_{ij}|^5} [3\mathbf{m}_j \times (\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})\mathbf{r}_{ij} - |\mathbf{r}_{ij}|^2 (\mathbf{m}_j \times \mathbf{m}_i)]\end{aligned}\quad (1.21)$$

On remarque que $\mathbf{T}_{ij} \neq -\mathbf{T}_{ji}$, ce qui pourrait laisser penser que le moment angulaire total n'est pas conservé. Mais il faut aussi prendre en compte le couple exercé sur l'ensemble des deux dipôles. Ainsi, on peut montrer que $\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{F}_{ij} + \mathbf{T}_{ij} + \mathbf{T}_{ji} = 0$ et donc que le moment angulaire total est bien conservé.

La dynamique de retournement de chaque nanoparticule est fortement modifiée par l'interaction dipolaire. Le temps de retournement peut être décrit par deux lois. La loi de Vogel-Fulcher est basée sur l'approche de Néel-Brown (Eq.(1.14)), elle introduit de manière empirique un paramètre T_0 caractérisant l'interaction dipolaire :

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{K_{eff}V}{k_B(T-T_0)}} \quad (1.22)$$

Si le réseau de nanoparticules se comporte comme un verre de spins, par analogie, le temps de relaxation peut être donné par une loi d'échelle :

$$\tau = \tau'_0 \left(\frac{T_g}{T_B - T_g} \right)^\nu \quad (1.23)$$

où τ'_0 est un temps caractéristique, T_g est la température de transition vitreuse, T_B la température de blocage et ν l'exposant critique.

1.4 Equations de Landau-Lifshitz

En 1935, Lev Landau et son étudiant Evgeny Lifshitz mirent au point la fameuse équation de Landau-Lifshitz (LL) pour leur théorie sur les domaines magnétiques [72]. C'est l'équation du mouvement de l'aimantation d'un solide ferromagnétique, elle décrit la précession de l'aimantation sous l'effet d'un champ magnétique. Elle peut être obtenue à partir de l'équation d'évolution d'un spin $\mathbf{S}$ dans la représentation de Heisenberg [73]. L'évolution temporelle de $\mathbf{S}$ est donnée par le théorème d'Ehrenfest, elle dépend du commutateur de $\mathbf{S}$ avec le Hamiltonien $\mathcal{H}$:

$$\frac{d\langle\mathbf{S}\rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\langle[\mathbf{S}, \mathcal{H}]\rangle \quad (1.24)$$

Si le Hamiltonien décrit l'interaction avec un champ magnétique $\mathbf{B}$ on l'écrit $\mathcal{H} = -\frac{g\mu_B}{\hbar}\mathbf{S} \cdot \mathbf{B}$ avec $\mathbf{B} = \mu_0\mathbf{H}$ alors :

$$\langle[\mathbf{S}, \mathcal{H}]\rangle = -\frac{g\mu_B}{\hbar} \begin{pmatrix} \langle[S_x, S_y]\rangle B_y + \langle[S_x, S_z]\rangle B_z \\ \langle[S_y, S_x]\rangle B_x + \langle[S_y, S_z]\rangle B_z \\ \langle[S_z, S_x]\rangle B_x + \langle[S_z, S_y]\rangle B_y \end{pmatrix}$$

En utilisant la relation de commutation $[S_k, S_l] = i\hbar\epsilon_{klm}S_m$ où ϵ_{klm} est le symbole de Lévi-Civita, on montre que $[S_k, \mathcal{H}] = -ig\mu_B(\mathbf{B} \times \mathbf{S})_k$. On obtient alors l'équation d'évolution suivante pour le moment angulaire de spin $\mathbf{S}$:

$$\frac{d\langle\mathbf{S}\rangle}{dt} = \frac{g\mu_B}{\hbar}(\mathbf{S} \times \mathbf{B}) \quad (1.25)$$

Ensuite, on remonte au moment magnétique de spin qui vaut $\mathbf{m} = -\frac{g\mu_B}{\hbar}\mathbf{S}$. Dans l'approximation du macrospin, on fait l'hypothèse que les spins sont couplés suffisamment fortement pour se comporter comme un spin géant $\mathbf{M}$ appelé le macrospin. Dans ce cas $\mathbf{M} = \sum \mathbf{m}$, et on retrouve l'équation classique de Landau-Lifshitz :

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{eff}) \quad (1.26)$$

où $\gamma = g\mu_B/\hbar = 1.76 \times 10^{11} \text{ rad.}(\text{Ts})^{-1}$ est la rapport gyromagnétique entre $\mathbf{m}$ et $\mathbf{S}$ avec g le facteur de Landé et μ_B le magneton de Bohr. Cette équation,

de par sa structure, conserve la norme de l'aimantation $\mathbf{M}$ puisque $\mathbf{M} \cdot \frac{d\mathbf{M}}{dt} = 0$. Aussi, la variation d'aimantation $d\mathbf{M}$ est orthogonale à $\mathbf{M}$ et à $\mathbf{H}_{eff}$, c'est-à-dire que $\mathbf{M}$ précesse indéfiniment à la fréquence $\omega_p = \gamma \mathbf{H}_{eff}$ autour d'un axe parallèle à $\mathbf{H}_{eff}$ comme illustré sur Fig.(1.8(a)). Le produit vectoriel entre $\mathbf{M}$ et $\mathbf{H}_{eff}$ traduit le couple exercé par $\mathbf{H}_{eff}$ sur $\mathbf{M}$, c'est ce couple qui fait précesser l'aimantation autour du champ effectif.

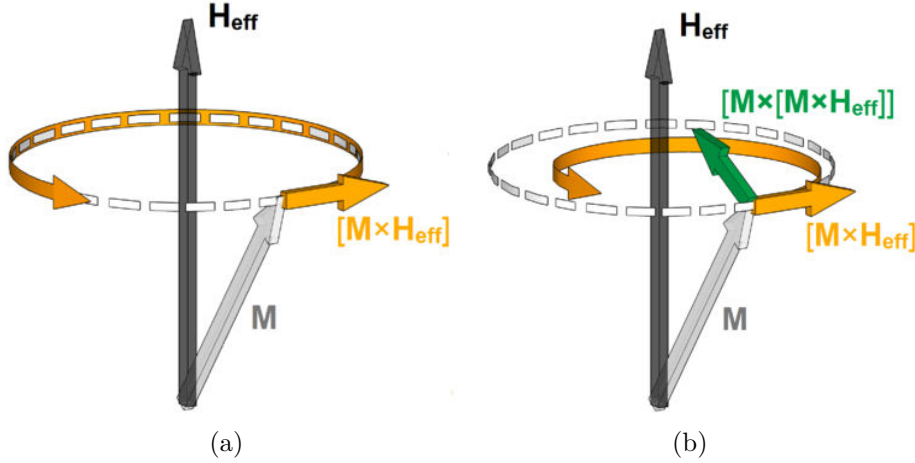


FIGURE 1.8 – Précession du moment magnétique $\mathbf{M}$ autour du champ magnétique effectif $\mathbf{H}_{eff}$ sans amortissement (a) et avec amortissement (b).

Le champ magnétique effectif $\mathbf{H}_{eff}$ regroupe les contributions magnétiques externes et internes. Dans le cas simple d'une anisotropie uniaxiale suivant $\mathbf{e}_a$ par exemple, il s'écrit :

$$\mathbf{H}_{eff} = \frac{2KV}{\mu_s^2} M_z \mathbf{e}_a \quad (1.27)$$

Ce terme représente le champ d'anisotropie, et le fait qu'il dépende de M_z rend l'équation non-linéaire. La fréquence de précession ω_p dépend alors de l'angle entre $\mathbf{M}$ et $\mathbf{H}_{eff}$. Ce formalisme est très pratique puisque l'équation de base Eq.(1.26) peut être complexifiée en ajoutant des termes d'interaction, de dissipation ou de fluctuations thermiques dans le champ effectif.

La dissipation d'énergie menant à la relaxation de l'aimantation dans la direction du champ magnétique effectif (Fig.(1.8(b))) peut être incorporée via un terme d'amortissement venant s'ajouter au terme de précession dans l'équation (1.26). Dans leur théorie, Landau et Lifshitz décriront cet amortissement de manière phénoménologique par un terme proportionnel aux composantes de $\mathbf{H}_{eff}$ perpendi-

culaires à $\mathbf{M}$:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{eff}) + \lambda\gamma \left(\mathbf{H}_{eff} - \frac{\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_{eff}}{\mu_s^2} \mathbf{M} \right) \quad (1.28)$$

où λ est appelée la constante d'amortissement. On peut montrer que ce second terme est en fait égal à $-(\mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{eff}))/\mu_s^2$. L'amortissement de Gilbert traduit la vitesse à laquelle l'aimantation relaxe vers son orientation d'équilibre. Il a été montré que cette relaxation trouve son origine dans le couplage spin-orbite [74].

En 1955, Gilbert utilisa une approche Lagrangienne pour exprimer l'amortissement dans l'équation de Landau-Lifshitz [75] et arriva à une équation légèrement différente :

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma_G \mathbf{M} \times \left(\mathbf{H}_{eff} - \frac{\lambda}{\mu_s} \frac{d\mathbf{M}}{dt} \right) \quad (1.29)$$

Ici la relaxation de l'aimantation est décrite par l'ajout au champ effectif d'un terme similaire à un frottement, proportionnel à la dérivée temporelle de $\mathbf{M}$. En fait on peut montrer que Eq.(1.28) et Eq.(1.29) sont équivalentes en posant $\gamma_G = (1 + \lambda^2)\gamma$.

A température non-nulle, le macrospin est sujet à des fluctuations thermiques. En 1963 [76], Brown proposa d'inclure l'effet de la température à l'aide d'un champ magnétique fluctuant aléatoirement $\mathbf{h}(t)$ dont les propriétés sont basées sur le théorème de fluctuation-dissipation. En imposant que les solutions à l'équilibre de l'équation de Fokker-Planck correspondent à une distribution de Maxwell-Boltzmann, Brown calcula les deux premiers moments de $\mathbf{h}(t)$:

$$\begin{cases} \langle h(t) \rangle = 0 \\ \langle h_i(t) h_j(t') \rangle = \frac{2\lambda k_B T}{(1+\lambda^2)\gamma M_S V} \delta_{ij} \delta(t - t') \end{cases} \quad (1.30)$$

où i, j sont les coordonnées cartésiennes x, y, z , δ_{ij} est le symbole de Kronecker indiquant que les composantes spatiales du bruit sont décorréélées, et $\delta(t - t')$ est la distribution de Dirac impliquant que le temps d'autocorrélation de $\mathbf{h}(t)$ est supposé très petit devant le temps de réponse du système. Ce bruit blanc Gaussien est ensuite simplement ajouté au champ effectif, et on obtient l'équation de Landau-Lifshitz-

Gilbert stochastique [77] :

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma\mathbf{M} \times (\mathbf{H}_{eff} + \mathbf{h}(t)) - \frac{\lambda\gamma}{|\mathbf{M}|}\mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times (\mathbf{H}_{eff} + \mathbf{h}(t))) \quad (1.31)$$

Si $\lambda \ll 1$, on peut négliger le produit $\lambda\mathbf{h}(\mathbf{t})$ et on obtient l'équation de Landau-Lifshitz stochastique :

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma\mathbf{M} \times (\mathbf{H}_{eff} + \mathbf{h}(t)) - \frac{\lambda\gamma}{|\mathbf{M}|}\mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times (\mathbf{H}_{eff})) \quad (1.32)$$

Ces deux équations (1.31) et (1.32) sont toutes les deux consistantes avec le théorème de fluctuation-dissipation et la statistique de Maxwell-Boltzmann. Bien que le bruit thermique ne soit pas pris en compte de la même manière, les deux équations ont les mêmes propriétés dynamiques moyennes [49].

Comme déjà évoqué précédemment, les équations de Landau-Lifshitz et Landau-Lifshitz-Gilbert conservent la norme de l'aimantation et ne permettent donc d'étudier que des systèmes satisfaisant l'hypothèse du macrospin rigide. Or, après une impulsion laser par exemple, la température dépasse souvent la température de Curie et il peut exister des ondes de spins qui génèrent une désaimantation : $|\mathbf{M}|$ n'est plus constant dans le temps. Il existe une approche alternative qui décrit la thermodynamique du macrospin en interpolant l'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert à basse température avec la moyenne thermique d'un ensemble de spins atomiques à température plus élevée, c'est l'équation de Landau-Lifshitz-Bloch [78, 79] :

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma\mathbf{M} \times \mathbf{H}'_{eff} - \frac{\gamma\lambda_{\perp}}{|\mathbf{M}|}\mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times (\mathbf{H}'_{eff})) + \frac{\gamma\lambda_{\parallel}}{|\mathbf{M}|}(\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}'_{eff})\mathbf{M} \quad (1.33)$$

où $\lambda_{\perp}$ et $\lambda_{\parallel}$ sont les amortissements transverse et longitudinal (respectivement), et pour $T < T_C$ valent :

$$\lambda_{\perp} = \lambda(1 - \frac{T}{3T_C}) \quad (1.34)$$

$$\lambda_{\parallel} = \lambda(\frac{2T}{3T_C}) \quad (1.35)$$

Pour $T > T_C$, $\lambda_\perp$ et $\lambda_\parallel$ sont égaux. Et le nouveau champ effectif est donné par :

$$\mathbf{H}'_{eff} = \mathbf{H}_{eff} + \begin{cases} \frac{1}{2\chi_\parallel} \left(1 - \frac{|\mathbf{M}|^2}{M_e^2}\right) \mathbf{M} & T \leq T_C \\ -\frac{1}{\chi_\parallel} \left(1 + \frac{3}{2} \frac{T_C}{T-T_C} |\mathbf{M}|^2\right) \mathbf{M} & T > T_C \end{cases} \quad (1.36)$$

où $\chi_\parallel = (dM/dH)_{H \rightarrow 0}$ est la susceptibilité magnétique longitudinale. $|\mathbf{M}|$ est la norme de l'aimantation à $T = 0$ K et M_e est la norme de l'aimantation à l'équilibre, dépendant de la température. La norme de l'aimantation est maintenant une variable dynamique, et les fluctuations thermiques sont ici moyennées et incluses dans la dépendance en température des amortissements et du champ effectif. Cette équation a permis d'étudier numériquement des dynamiques d'aimantation à haute température, comme après une impulsion laser femtoseconde par exemple [80, 81], ou lors de déplacements de domaines magnétiques par effet Seebeck [82]. Il existe également des formes stochastiques de l'équation de Landau-Lifshitz-Bloch [83].

L'approche de Brown pour l'ajout du bruit thermique est basée sur la séparation des temps caractéristiques, à savoir que le bain thermique agit beaucoup plus rapidement que le temps de réponse du système de spins, ce qui n'est plus vrai si la dynamique d'aimantation se déroule sur une échelle de temps comparable à celle des éléments du bruit (électrons, phonons). De plus, la température est introduite par de petites déviations par rapport à l'équilibre, ce qui n'est plus valide dans la cas de fluctuations importantes. L'équation de Landau-Lifshitz-Miyazaki-Seki [84] permet de remplacer le bruit blanc Gaussien par un bruit coloré via l'ajout d'un terme de mémoire.

Chapitre 2

Retournement contrôlé de l'aimantation par autorésonance

2.1 Présentation des processus et théorie

2.1.1 Technologies actuelles

Le contrôle de la dynamique d'aimantation d'un objet magnétique constitue un avantage majeur, voire même dans certains cas une nécessité essentielle [85, 86, 87, 88, 89]. On considère une nanoparticule monodomaine avec une anisotropie uniaxiale suivant $\mathbf{e}_z$. On définit θ l'angle que fait le moment magnétique avec l'axe d'anisotropie. En l'absence de champ magnétique externe, le profil d'énergie $E(\theta)$ est symétrique (Fig. (2.1)), avec une barrière d'énergie $\Delta E \propto KV$ séparant les deux minimums $+\mathbf{e}_z$ (ou $\theta = 0$) et $-\mathbf{e}_z$ (ou $\theta = \pi$). Si l'on applique maintenant un champ magnétique externe suivant $-\mathbf{e}_z$ on facilite le retournement d'aimantation en réduisant la barrière d'énergie. L'orientation $\theta = \pi$ est énergétiquement plus favorable.

On peut rendre le profil d'énergie asymétrique jusqu'à annuler la barrière et ainsi ne trouver dans le profil qu'un seul minimum avec le maximum en $\theta = 0$. Dans les simulations numériques, en l'absence de bruit thermique le moment magnétique reste immobile, et l'action d'un champ orienté exactement suivant $-\mathbf{e}_z$ serait donc nulle. On appliquera donc un champ dans une direction très proche de $-\mathbf{e}_z$. Pour un même matériau et une même forme de nanoparticule, comme $\Delta E \propto KV$, plus la nanoparticule est petite plus sa température de blocage est faible. Il faut alors travailler avec des nanoparticules possédant une forte constante d'anisotropie [90] afin d'éviter d'entrer dans le régime superparamagnétique à température ambiante.

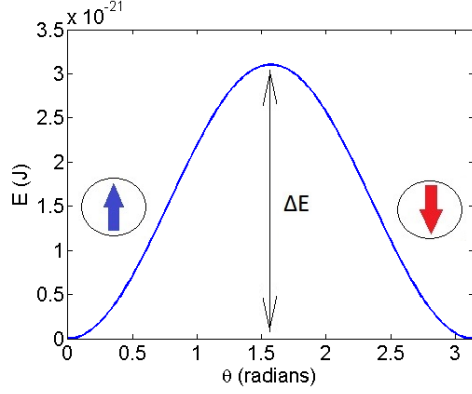


FIGURE 2.1 – Profil de l'énergie en fonction de l'angle θ en l'absence de champ magnétique externe.

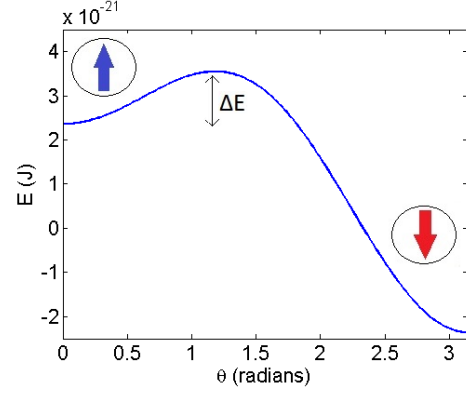


FIGURE 2.2 – Profil d'énergie lorsqu'un champ magnétique $-B_0 \mathbf{e}_z$ externe est appliqué.

Mais le champ coercitif nécessaire au retournement de l'aimantation s'en retrouve lui aussi fortement augmenté. Cette technique peut donc poser des problèmes expérimentalement car le champ nécessaire pour contrer l'action de l'anisotropie devient très grand voir irréalisable, sans compter le bruit généré.

Une deuxième technique appelé retournement balistique [91, 92] consiste à appliquer un énorme champ magnétique (> 1 T) perpendiculaire à l'axe d'anisotropie entraînant ainsi la précession du moment magnétique autour de B_{eff} (alors très proche de B_{ext}). Suite à une demi-précession, le moment magnétique se retrouve dans la direction $-\mathbf{e}_z$. C'est à cet instant précis qu'il faut couper le champ externe. Les inconvénients majeurs de cette technique sont l'énorme magnitude du champ externe et la très grande précision temporelle nécessaire. Toutefois, les contraintes sur le temps d'application du champ magnétique peuvent être atténuées dans le cas de gros clusters magnétiques dans lesquels un courant polarisé en spin est injecté.

En effet, une troisième technique existe, elle est basée sur l'effet dit de "spin torque" et consiste à faire circuler un courant de spins polarisés dans le matériau magnétique [93, 94, 95]. Un courant électrique est généralement non-polarisé, il est composé à moitié de spins up et moitié de spins down. En faisant passer un tel courant dans un matériau magnétiquement dur, les électrons vont se polariser dans une direction majoritaire et le courant en sortie est donc dit polarisé. Puis, par transfert de moment angulaire de spin entre les électrons du courant et ceux du matériau magnétiquement mou dans lequel le courant est injecté, un couple s'exerce sur l'aimantation de ce dernier. Il est ainsi possible de manipuler l'aimantation d'un dispositif nanométrique à l'aide d'un courant électrique, ce qui a ouvert la voie à de nouvelles applications dans les domaines du stockage magnétique (STT-RAM) ou de la télécommunication (oscillateur micro-ondes ou "Spin Torque Oscillator" [96]).

Enfin, il existe une quatrième technique dont le principe est de combiner un champ oscillant au champ statique [97, 98] afin de réduire la valeur du champ coercitif. On peut utiliser un champ magnétique oscillant à fréquence constante [99], mais il a été démontré que le champ oscillant est plus efficace lorsque sa fréquence décroît avec le temps [100]. Il est alors possible de réduire de 25% le champ de retournement à l'aide d'un champ magnétique oscillant de 15 mT uniquement. Certains auteurs ont étudié l'effet d'une excitation à fréquence dépendante du temps sur l'aimantation d'une nanoparticule [101, 102, 103], mais l'étude de la dynamique d'aimantation d'une nanoparticule basée sur les principes et les outils analytiques de la théorie de l'autorésonance n'a encore jamais été menée.

Dans ce qui suit, nous allons donc appliquer la théorie de l'autorésonance à la dynamique d'aimantation des nanoparticules magnétiques. Nous allons montrer que ce mécanisme permet d'inverser l'aimantation d'une ou plusieurs nanoparticules à l'aide d'une très faible excitation. Deux types d'excitations seront étudiées : un champ magnétique micro-ondes, et un courant de spin polarisé. Nous allons ensuite examiner l'effet de la température et de l'amortissement de Gilbert sur le processus de retournement par autorésonance. Enfin, nous démontrerons qu'il est possible de forcer le moment magnétique d'une nanoparticule à précesser autour de son axe d'anisotropie à un angle fixe, c'est-à-dire à fréquence constante, et ce même en présence d'amortissement.

2.1.2 Principe de l'autorésonance

La résonance est souvent définie comme le phénomène par lequel un système physique se met à osciller à des amplitudes de plus en plus grandes sous l'action d'une excitation périodique oscillant à une fréquence caractéristique. Ce processus se retrouve dans une grande variété de domaines, allant des instruments de musique à l'imagerie par résonance magnétique, en passant par l'aérospatiale (effet pogo) ou encore le génie civil (résistance aux séismes). D'un point de vue mathématique, le système est modélisé par des équations différentielles. Lorsque les paramètres des ces équations vérifient certaines relations, la structure de la solution change drastiquement et l'oscillateur entre en résonance. Le cas le plus simple est un oscillateur linéaire forcé, dont le modèle mathématique est une équation différentielle du second ordre :

$$\ddot{x} + \omega^2 x = \epsilon \cos(\Omega t) \quad (2.1)$$

où ω , ϵ et Ω sont des constantes positives. Le cas où la fréquence Ω de l'excitation

est différente de la fréquence propre ω de l'oscillateur correspond à l'absence de résonance. Les solutions prennent alors la forme :

$$x(t, \epsilon) = A \cos(\omega t) + B \sin(\omega t) + \frac{\epsilon \cos(\Omega t)}{\omega^2 - \Omega^2} \quad (2.2)$$

Pour une amplitude d'excitation ϵ finie, il est évident que $\sup_{t \in \mathbb{R}} \|x\| < \infty$, c'est-à-dire que ces solutions sont bornées. Cette solution diffère de la solution non perturbée par une grandeur Δ : $x(t, \epsilon) = x_0(t) + \Delta(t, \epsilon)$ avec $\Delta = \mathcal{O}(\epsilon)$. L'amplitude des oscillations n'est donc que très peu modifiée par l'excitation si ϵ est faible. Il est toutefois possible d'obtenir de très grande amplitude pour $\epsilon \ll 1$ si $|\omega^2 - \Omega^2| = \epsilon^2$. L'autre cas où $\Omega = \omega$ correspond à la résonance. Alors les solutions s'écrivent sous la forme :

$$x(t, \epsilon) = A \cos(\omega t) + B \sin(\omega t) + \frac{\epsilon t \sin(\Omega t)}{2\omega} \quad (2.3)$$

Ces solutions ne sont pas bornées et peuvent croître linéairement en fonction du temps. On peut montrer [104] que ces solutions perturbées diffèrent de la solution non-perturbée par $\Delta = \mathcal{O}(\sqrt{\epsilon})$, qui est plus grand que dans le cas non-résonant si $\epsilon < 1$.

On considère maintenant le cas plus général d'un oscillateur amorti et forcé décrit par l'équation différentielle :

$$\ddot{x} + f(\dot{x}) + g(x) = \epsilon \cos \phi(t) \quad (2.4)$$

Si f et g contiennent des puissances de $\dot{x}$ et x , respectivement, supérieures à 1 alors le système est non-linéaire. Souvent, ces équations n'ont pas de solutions analytiques et requièrent un traitement numérique. Une propriété caractéristique de ce genre de système est la dépendance en amplitude de la fréquence d'oscillation. Ainsi, le fait qu'un tel système soit en résonance avec l'excitation au temps $t = 0$ n'assure en rien qu'il le reste pour tout $t > 0$. En effet, les relations entre les différents paramètres qui créent la résonance peuvent être perturbées par l'augmentation de l'amplitude des oscillations.

Si l'on excite un tel système à sa fréquence linéaire $\dot{\phi} = \omega_0$, son amplitude augmente et on perd très rapidement la résonance comme on peut le voir avec la ligne en pointillé sur Fig.(2.3). La fréquence des oscillations étant fonction de son amplitude, ou en d'autres termes de son énergie, cette dernière est alors modifiée et l'excitation n'est plus en résonance avec l'oscillateur. Les deux n'étant plus en phase, l'ampli-

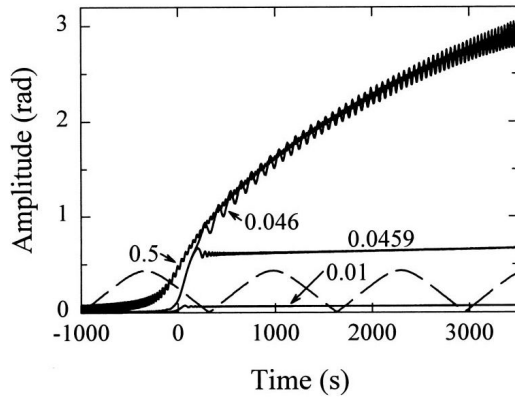


FIGURE 2.3 – Réponse d'un pendule à une excitation chirpée pour différentes valeurs de ϵ (traits pleins) et pour une excitation à fréquence fixe (pointillé) [105]. Ces courbes résultent de l'intégration numérique de Eq.(2.5) .

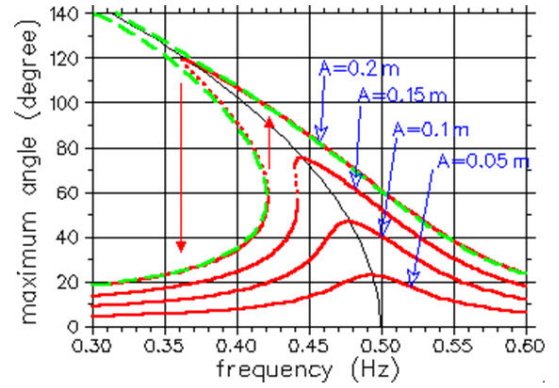


FIGURE 2.4 – Effet "foldover" sur l'amplitude d'un pendule en fonction de la fréquence d'excitation pour différentes valeur de ϵ , ici appelé A [106]. Le pendule est soumis à une force sinusoïdale de fréquence fixe.

tude des oscillations diminue jusqu'à que leur fréquence s'approche à nouveau de la fréquence d'excitation. La résonance est alors réactivée et l'amplitude augmente à nouveau, et ainsi de suite. On peut aussi exciter le système à une fréquence autre que sa fréquence linéaire. Sur la figure Fig.(2.4) on peut observer l'effet dit de "foldover" qui courbe le pic de résonance dans le régime non-linéaire d'un pendule régi par l'équation :

$$\ddot{\theta} + \omega_0^2 \sin(\theta) = \epsilon \cos \phi(t) \quad (2.5)$$

où l'auteur appelle l'amplitude de son excitation A et non ϵ . Tant que l'excitation reste faible ($A \leq 0.05$) la résonance est très proche de celle d'un oscillateur harmonique. Mais pour une excitation plus forte la non-linéarité crée une bistabilité : pour une fréquence d'excitation plus faible que la fréquence linéaire, le pendule oscille soit à de très grandes amplitudes soit à de très faibles amplitudes en fonction des conditions initiales. En fait on peut voir trois valeurs d'amplitudes, il existe deux branches d'équilibres stables (la plus élevée et la plus faible) et une d'équilibre instable entre les deux (en pointillés rouge sur la figure). La branche de faible amplitude correspond à la solution de l'équation linéarisée du pendule ($\theta \ll 1$) :

$$\ddot{\theta} + \omega_0^2 \theta = \epsilon \cos \phi(t) \quad (2.6)$$

Si l'on développe le sinus à un ordre supérieur $\sin(\theta) \approx \theta - \theta^3/6$, le terme non-

linéaire en θ^3 permet l'apparition des deux autres branches de grandes amplitudes. Il est donc possible d'exciter un oscillateur non-linéaire à de fortes amplitudes si la fréquence d'excitation est faible devant sa fréquence linéaire et si l'amplitude de l'excitation est très grande. Mais si l'excitation est très faible, il n'y a aucune chance de générer de fortes amplitudes.

Afin de modifier l'énergie du pendule, la fréquence de l'excitation externe doit donc être adaptée à celle du pendule. Une solution simple serait d'utiliser un mécanisme de feedback pour mesurer l'état de l'oscillateur et ajuster la fréquence d'excitation en conséquence. Mais il existe des cas où il est compliqué voire impossible de mesurer la phase de l'oscillateur. Toutefois, en le soumettant à une excitation dont la fréquence dépend du temps, par exemple $\dot{\phi}(t) = \omega_0 - \alpha t$, un oscillateur non-linéaire peut ajuster automatiquement son comportement afin de rester résonant avec la force externe. Ainsi, en commençant à une fréquence supérieure à la fréquence linéaire et en faisant diminuer adiabatiquement la fréquence de l'excitation, on va suivre la branche supérieure du diagramme $A(\omega)$. L'oscillateur non-linéaire adapte alors son amplitude en restant verrouillé en phase à l'excitation. Il est donc possible de contrôler le mouvement de ce type d'oscillateur, c'est l'autorésonance. Suivant que le profil d'énergie possède une courbure positive ou négative, le taux de variation α peut être positif ou négatif.

Une propriété importante de ce mécanisme est l'existence d'une amplitude seuil. Pour entrer en autorésonance, il faut que ϵ soit supérieur à l'amplitude seuil ϵ_{th} . Comme on peut le voir sur la figure Fig.(2.3), la réponse du pendule pour $\epsilon = 0.01$ est très réduite, et quand $\epsilon = 0.0459$ la réponse est un peu plus grande mais l'oscillateur décroche rapidement vers une amplitude constante de 0.7 radians. En revanche, lorsqu'on augmente l'amplitude de l'excitation de 0.2% à $\epsilon = 0.046$, le pendule est entraîné vers d'énormes amplitudes de 3 radians et s'inverse. La transition vers le régime autorésonant s'opère donc sur une valeur seuil très abrupte à $\epsilon_{th} = 0.046$. Si la fréquence varie plus rapidement, c'est-à-dire si α augmente, le pendule aura plus de mal à s'adapter et l'excitation nécessaire au maintien du verrouillage de phase doit être plus forte. On peut montrer [105] que ϵ_{th} est en fait proportionnel à $\alpha^{3/4}$.

La capture en autorésonance de l'oscillateur se détermine déjà à très faible amplitude, dans le régime linéaire. Comme c'est le cas avec un simple oscillateur harmonique, l'excitation stimule l'apparition d'un mode forcé à la fréquence de l'excitation et un mode libre à la fréquence linéaire. Le mouvement total de l'oscillateur est alors la somme de ces deux modes (Eq.(2.2)). Initialement, si le pendule est immobile au moment de l'application de l'excitation, leurs amplitudes sont égales mais opposées. Ensuite, le mode forcé évolue de manière inversement proportionnelle à $|\omega_0^2 - \omega(t)^2|$ alors que le mode libre n'évolue pas puisqu'il est indépendant de l'excitation. Le

mode forcé prend donc naturellement le dessus et l'oscillateur se verrouille à l'excitation.

Alors que la fréquence d'excitation décroît vers la fréquence de résonance de l'oscillateur à de faibles amplitudes, ce dernier est capturé dans le régime autorésonant lorsque la fréquence d'excitation croise la fréquence linéaire de l'oscillateur. Il restera verrouillé en phase avec l'excitation et l'amplitude de ses oscillations sera telle que la fréquence non-linéaire de l'oscillateur égale celle de l'excitation. Il devient alors possible de contrôler son mouvement via la fréquence de l'excitation. L'auto-résonance est un mécanisme universel, on le retrouve dans tout système régi par l'équation de Duffing : pendule, système planétaire [107, 108], physique atomique [109, 110], plasmas [111, 112], mécanique des fluides [113], puits quantiques [114]... et nous allons l'appliquer à une nanoparticule magnétique.

2.1.3 Mise en équation et mise en évidence de l'auto-résonance

Nous considérons une nanoparticule monodomaine, possédant une anisotropie uniaxiale suivant $\hat{e}_z$. On peut faire l'hypothèse qu'une telle nanoparticule est bien décrite par l'approximation dite du macrospin, selon laquelle elle possède un moment magnétique $\mathbf{M}$, avec $|\mathbf{M}| = \mu_s$. Dans ce cas, la dynamique de $\mathbf{M}$ est régie par l'équation de Landau-Lifshitz :

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B} - \frac{\lambda\gamma}{\mu_s} \mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{B}), \quad (2.7)$$

où le champ effectif $\mathbf{B}$ comprend le champ d'anisotropie dirigé suivant $\hat{e}_z$, un champ externe statique $\mathbf{B}_{DC} = -B_0 \hat{e}_z$, et un champ magnétique micro-ondes $\mathbf{B}_{AC}(t)$ d'amplitude b [115] :

$$\mathbf{B} = \left(\frac{2KV}{\mu_s^2} M_z - B_0 \right) \hat{e}_z + \mathbf{B}_{AC}(t) \quad (2.8)$$

On considère deux types de champs magnétiques oscillants. Un d'amplitude fixe mais dont la polarisation tourne dans le plan $(\hat{e}_x, \hat{e}_y)$:

$$\mathbf{B}_{AC}(t) = b (\cos \varphi_d \hat{e}_x + \sin \varphi_d \hat{e}_y) \quad (2.9)$$

Où $\varphi_d = 2\pi(f_0 t - \alpha t^2/2)$, de telle sorte que la fréquence d'excitation $\omega_d = 2\pi(f_0 - \alpha t)$ décroît linéairement dans le temps à partir d'une valeur initiale f_0 supérieure à la fréquence linéaire $f_r = \frac{\gamma}{2\pi} \frac{2KV}{\mu_s} = 7.36$ GHz en l'absence de champ magnétique externe.

Mais on peut également utiliser un champ magnétique de polarisation fixe et dont l'amplitude oscille, par exemple suivant $\hat{e}_x$:

$$\mathbf{B}_{AC}(t) = b \cos \varphi_d \hat{e}_x \quad (2.10)$$

La configuration du moment magnétique et des différents champs est illustrée en Fig. (2.5). On y retrouve suivant ($\hat{e}_z$ le champ d'anisotropie et le champ statique, et dans le plan ($\hat{e}_x, \hat{e}_y$) le champ magnétique oscillant qui va entraîner la précession.

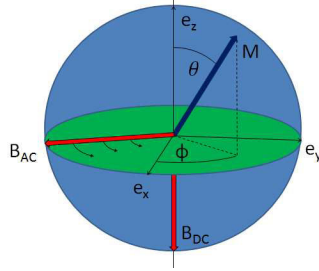


FIGURE 2.5 – Configuration géométrique de la nanoparticule avec son moment magnétique $\mathbf{M}$, le champ statique $\mathbf{B}_{DC}$, et le champ oscillant $\mathbf{B}_{AC}(t)$.

Des paramètres typiques [116] pour une nanoparticule de cobalt de 3nm sont un facteur gyromagnétique $\gamma = 1.76 \times 10^{11}(\text{Ts})^{-1}$, une constante d'anisotropie $K = 2.2 \times 10^5 \text{J/m}^3$, un volume $V = 14.1 \times 10^{-27} \text{m}^3$, et une aimantation à saturation $\mu_s = 2.36 \times 10^{-20} \text{J/T}$.

Tous les résultats numériques de ce chapitre découlent de l'intégration de l'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert telle qu'elle est écrite en Eq. (2.7). Nous avons donc mis au point un code qui résout numériquement cette équation en fonction des différents paramètres. La méthode numérique que nous avons retenue est l'algorithme de Heun[117], qui est très largement utilisé pour intégrer l'équation LLG car elle offre un bon compromis entre temps de calcul et précision numérique. Cet algorithme est détaillé en annexe 5.2.

La figure (2.6) illustre la trajectoire du moment magnétique soumis à une excitation autorésonante de type champ magnétique tournant, avec un amortissement valant $\lambda = 0.01$. Ici le champ magnétique statique vaut $B_0 = 0.1 \text{ T}$, le champ magnétique tournant a une amplitude $b = 3 \text{ mT}$ et la taux de variation de sa fréquence vaut $\alpha = 0.5 \times 10^{18} \text{ Hz/s}$. Le champ oscillant suivant un axe fixe produit une trajectoire de l'aimantation sensiblement identique. Le moment magnétique passe de $\mu_s \mathbf{e}_z$ à $-\mu_s \mathbf{e}_z$ par un mouvement de précession (M_x et M_y oscillent en quadrature de phase) dont la fréquence s'annule vers 10 ns lorsqu'il arrive au sommet de la barrière d'énergie. Après le passage de la barrière d'énergie, le moment relaxe vers

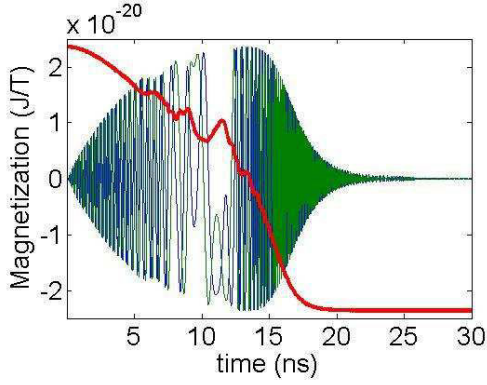


FIGURE 2.6 – Evolution de M_x (vert), M_y (bleu) et M_z (rouge) lors d'un retournement par autorésonance.

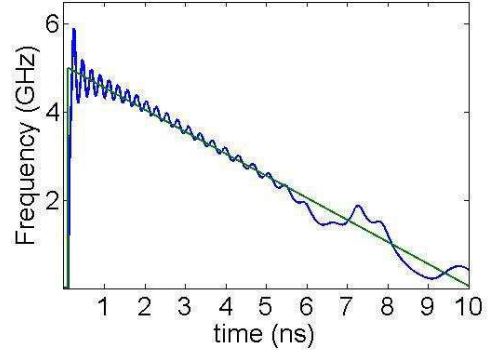


FIGURE 2.7 – Fréquence instantanée du moment magnétique (en bleu) et fréquence de l'excitation (en vert).

$-\mathbf{e}_z$ à cause de l'amortissement et, bien que le champ magnétique oscillant soit toujours actif, il n'a plus d'influence car le verrouillage de phase est perdu. Afin de vérifier que le moment est bien verrouillé en phase avec l'excitation, on calcule la fréquence instantanée de précession. Pour ce faire, on utilise un algorithme basé sur la transformée de Hilbert [118]. Cette dernière est définie de la façon suivante :

$$\begin{aligned} M_h(t) &= \mathcal{F}^{-1}\{-i \operatorname{sgn}(\omega) \mathcal{F}\{M\}(\omega)\} \\ &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{M(\tau)}{t - \tau} d\tau \end{aligned} \quad (2.11)$$

où sgn est une fonction qui renvoie le signe de son argument, en l'occurrence la fréquence angulaire ω , $\mathcal{F}$ est la transformée de Fourier et M_h est la transformée de Hilbert d'une composante de l'aimantation M . C'est donc une méthode non-locale, on a besoin de l'ensemble du signal $M(t)$ pour déterminer sa fréquence instantanée $f_i(t)$. On peut alors calculer à la phase instantanée de $M(t)$:

$$\phi(t) = \arctan\left(\frac{M_h}{M}\right) \quad (2.12)$$

Enfin, on remonte à la fréquence instantanée $f_i(t) = \frac{1}{2\pi} \frac{d\phi}{dt}$.

On a vu dans la section précédente que pour activer l'autorésonance il est nécessaire que l'excitation dépasse une certaine amplitude. Au-delà de cette amplitude seuil, le moment magnétique est capturé en autorésonance jusqu'à inversion de l'aimantation. On peut alors déterminer l'amplitude seuil en cherchant l'amplitude d'excitation minimale qui mène au retournement du moment magnétique. Les am-

plitudes seuils déterminées dans le cas d'un champ magnétique tournant et d'un champ magnétique oscillant selon un axe fixe sont illustrées sur la figure (2.8) en fonction de $\alpha^{3/4}$.

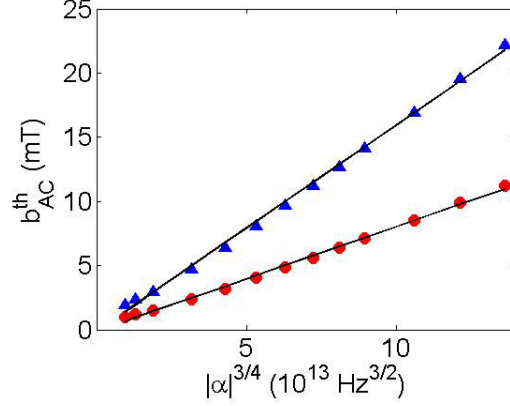


FIGURE 2.8 – Amplitude seuil de l'excitation en fonction $\alpha^{3/4}$ pour les deux types de champs magnétiques oscillants : champ tournant (disques rouges) et champ oscillant selon un axe fixe (triangles bleus).

On remarque que le seuil est une fonction linéaire du taux de variation de la fréquence élevée à la puissance $3/4$ ce qui est caractéristique des problèmes d'autorésonance. On observe également que le seuil est deux fois plus faible avec un champ magnétique tournant comparé au cas du champ magnétique oscillant suivant un axe fixe. C'est donc ce type d'excitation que l'on étudiera dans la suite de ce chapitre. Le fait que le seuil dépende ainsi du taux de variation de la fréquence signifie que si l'on veut réduire l'amplitude de l'excitation il faut également faire varier la fréquence plus lentement. Au contraire, si l'on veut accélérer le retournement de l'aimantation, c'est-à-dire diminuer la fréquence plus rapidement, il faut en contrepartie augmenter l'amplitude de l'excitation en accord avec la dépendance en $\alpha^{3/4}$. On peut supposer qu'au-delà d'une certaine valeur de α l'amplitude seuil devient si grande que l'on perd cet avantage apporté par l'autorésonance, *i.e.*, atteindre de très larges amplitudes d'oscillations avec une très petite excitation.

En présence d'amortissement, on peut estimer qu'il suffit d'augmenter l'énergie potentielle jusqu'au sommet de la barrière d'énergie pour qu'ensuite le moment magnétique relaxe vers l'autre versant de la barrière pour rejoindre la deuxième orientation d'équilibre et se retourner. Au sommet de cette barrière d'énergie, la précession change de sens et sa fréquence s'annule. Si l'on appelle t_0 l'instant correspondant à cet événement, et si l'on suppose que le verrouillage de phase est effectif, alors $t_0 = \frac{f_0}{\alpha}$. Concrètement, on peut donc estimer et contrôler le temps de retournement en fixant α .

2.2 Résultats par le modèle à deux niveaux

Lors du retournement d'aimantation, le magnétique passe d'une orientation stable $(+\mathbf{e}_z)$ à une autre $(-\mathbf{e}_z)$ par une dynamique de précession décrite par l'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert. Toutefois, dans le cas général, cette équation est parfois difficile à manipuler analytiquement et on peut lui préférer une autre approche. En effet, les deux orientations stables $\pm\mathbf{e}_z$ peuvent être assimilées à des niveaux d'énergies affectés d'une population. L'inversion d'aimantation par précession est alors considérée comme un transfert continu de population du niveau $+\mathbf{e}_z$ vers le niveau $-\mathbf{e}_z$. Pour ce faire, nous allons transformer l'équation LLG à l'aide des équations d'équivalence de Feynman [119] et étudier l'autorésonance à partir de ces équations.

2.2.1 Précession non-amortie

Dans un premier temps, nous allons négliger l'amortissement et chercher à déterminer l'amplitude seuil de l'excitation nécessaire à la capture en autorésonance. D'un point de vue analytique, il est plus commode d'utiliser les paramètres et variables adimensionnées :

$$\widetilde{\mathbf{M}} = \frac{\mathbf{M}}{\mu_s}, \quad \widetilde{\mathbf{B}} = \frac{\gamma \mathbf{B}}{(2\pi\alpha)^{1/2}}, \quad \tau = (2\pi\alpha)^{1/2}t. \quad (2.13)$$

L'équation (2.7) est alors réécrite

$$\frac{d\widetilde{\mathbf{M}}}{d\tau} = \widetilde{\mathbf{B}} \times \widetilde{\mathbf{M}} - \lambda(\widetilde{\mathbf{B}} \times \widetilde{\mathbf{M}}) \times \widetilde{\mathbf{M}} \quad (2.14)$$

avec

$$\widetilde{\mathbf{B}} = (a_1 \widetilde{M}_z - a_2) \widehat{e}_z + \varepsilon (\cos \varphi_d \widehat{e}_x + \sin \varphi_d \widehat{e}_y) \quad (2.15)$$

$$a_1 = \frac{2\gamma KV}{\mu_s(2\pi\alpha)^{1/2}}, \quad a_2 = \frac{\gamma B_0}{(2\pi\alpha)^{1/2}}, \quad \varepsilon = \frac{\gamma b}{(2\pi\alpha)^{1/2}}, \quad (2.16)$$

et $\varphi_d = \omega_0 \tau - \tau^2/2$, avec $\omega_0 = 2\pi f_r(2\pi\alpha)^{-1/2}$. On rappelle que b est l'amplitude du champ magnétique oscillant en Tesla. Initialement, le moment magnétique est orienté suivant e_z , i.e., $\widetilde{\mathbf{M}}(0) = \widehat{e}_z$.

Nous étudions d'abord le cas non-amorti ($\lambda = 0$) :

$$\frac{d\widetilde{\mathbf{M}}}{d\tau} = \widetilde{\mathbf{B}} \times \widetilde{\mathbf{M}}. \quad (2.17)$$

Nous appliquons l'approche de Feynman [119] entre Eq. (2.17) et le système à deux niveaux suivant pour les paramètres complexes A_1 and A_2 :

$$i \frac{dA_1}{d\tau} = \frac{\kappa_0}{2} A_1 + \kappa A_2, \quad (2.18)$$

$$i \frac{dA_2}{d\tau} = -\frac{\kappa_0}{2} A_2 + \kappa^* A_1, \quad (2.19)$$

où $\widetilde{\mathbf{M}}$ est lié à $A_{1,2}$ par

$$\begin{aligned} \widetilde{M}_x &= A_1 A_2^* + A_1^* A_2, \\ \widetilde{M}_y &= i(A_1 A_2^* - A_1^* A_2), \\ \widetilde{M}_z &= |A_1|^2 - |A_2|^2, \end{aligned} \quad (2.20)$$

et

$$\begin{aligned} \widetilde{B}_x &= \kappa + \kappa^*, \\ \widetilde{B}_y &= i(\kappa - \kappa^*), \\ \widetilde{B}_z &= \kappa_0. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Remarquons que Eqs. (2.18) conserve la “population” totale des deux niveaux , i.e. $|A_1|^2 + |A_2|^2 = 1$. Par définition, $\kappa = \frac{1}{2}(\widetilde{B}_x - i\widetilde{B}_y) = \frac{\varepsilon}{2} \exp(-i\varphi_d)$ et $\kappa_0 = a_1(|A_1|^2 - |A_2|^2) - a_2 = a_1 - a_2 - 2a_1|A_2|^2$, donc Eqs. (2.18)-(2.19) deviennent

$$i \frac{dA_1}{d\tau} = \frac{1}{2}(\omega_0 - 2a_1|A_2|^2)A_1 + \frac{\varepsilon}{2}e^{-i\varphi_d}A_2, \quad (2.22)$$

$$i \frac{dA_2}{d\tau} = -\frac{1}{2}(\omega_0 - 2a_1|A_2|^2)A_2 + \frac{\varepsilon}{2}e^{+i\varphi_d}A_1, \quad (2.23)$$

où $\omega_0 = a_1 - a_2$ est la fréquence linéaire du problème et nous résolvons Eqs. (2.22)-(2.23) soumises aux conditions initiales $A_1(0) = 1$ et $A_2(0) = 0$.

L'autorésonance a déjà été décrite par ces équations de Schrödinger non-linéaires (NLS) couplées pour des problèmes de conversion de modes dans les plasmas [120] et en optique non-linéaire [121]. Nous pouvons donc utiliser ces résultats afin d'étudier certains phénomènes caractéristiques de l'autorésonance comme la capture initiale et le verrouillage de phase, le comportement de l'oscillateur au stade fortement non-linéaire, ou encore l'anéantissement du régime autorésonant. Ici nous nous focalisons uniquement sur la phase initiale de capture en autorésonance dans la limite de faible

non-linéarité. On définit alors de nouvelles amplitudes complexes

$$\begin{aligned}\bar{A}_1 &= A_1 \exp\left(\frac{i}{2} \int \kappa_0(\tau) d\tau\right), \\ \bar{A}_2 &= A_2 \exp\left[-i\left(\varphi_d - \frac{1}{2} \int \kappa_0(\tau) d\tau\right)\right],\end{aligned}$$

pour lesquelles les Eqs. (2.22)-(2.23) deviennent

$$i \frac{d\bar{A}_1}{d\tau} = \frac{\varepsilon}{2} \bar{A}_2, \quad (2.24)$$

$$i \frac{d\bar{A}_2}{d\tau} + (\tau - 2a_1 |\bar{A}_2|^2) \bar{A}_2 = \frac{\varepsilon}{2} \bar{A}_1. \quad (2.25)$$

On suppose que le croisement de la fréquence linéaire par la fréquence d'excitation se produit à $\tau = 0$, soit $\omega_d = \omega_0 - \tau$. Dans le régime faiblement non-linéaire, pour ε and $\bar{A}_2$ suffisamment faibles, l'équation de conservation impose $\bar{A}_1 \approx 1$ et Eq. (2.24) garantit que $\bar{A}_1$ reste constant durant la phase initiale. Alors, Eq. (2.25) se réécrit

$$i \frac{d\psi}{d\tau} + (\tau - |\psi|^2) \psi = \mu, \quad (2.26)$$

où $\psi = (2a_1)^{1/2} \bar{A}_2$ et $\mu = \varepsilon (a_1/2)^{1/2}$. On retombe sur l'équation de type NLS habituelle qui décrit la capture en autorésonance. [122]

Notre oscillateur se trouve dans un régime linéaire entre l'instant où l'excitation est enclenchée ($t = -\infty$) et l'instant où la fréquence d'excitation égale la fréquence linéaire ($\tau = 0$). On peut donc le considérer dans cet intervalle de temps comme un oscillateur harmonique. L'application d'une force oscillante va alors exciter un mode forcé à la fréquence de l'excitation et un mode libre à la fréquence linéaire, initialement en égale amplitude. Le mouvement de l'oscillateur est alors régi par la somme de ces deux modes en proportions égales. Dans ce contexte, on a démontré en début de chapitre que le mode libre est constitué d'un terme d'amplitude faible et constante, et d'un terme inversement proportionnelle à la déviation par rapport à la fréquence linéaire. Alors que l'amplitude du mode forcé continue d'augmenter quand la fréquence varie, celle du mode libre est de moins en moins excitée par la force externe. Ainsi, le mode forcé l'emporte peu à peu sur le mode libre et l'oscillateur est capturé en autorésonance. Pour la condition initiale $\psi = 0$ (à $t = -\infty$), la bifurcation de la solution à l'équation Eq. (2.25) vers le mode qui garantit une amplitude croissante $|\psi| \sim \tau^{1/2}$ ne peut se faire que si μ est supérieur à une valeur seuil μ_{th} . Dans le cas des systèmes non-amortis, des études numériques [123, 124] ont démontré que $\mu_{th} = 0.41$. En revenant aux paramètres non-renormalisés, on obtient

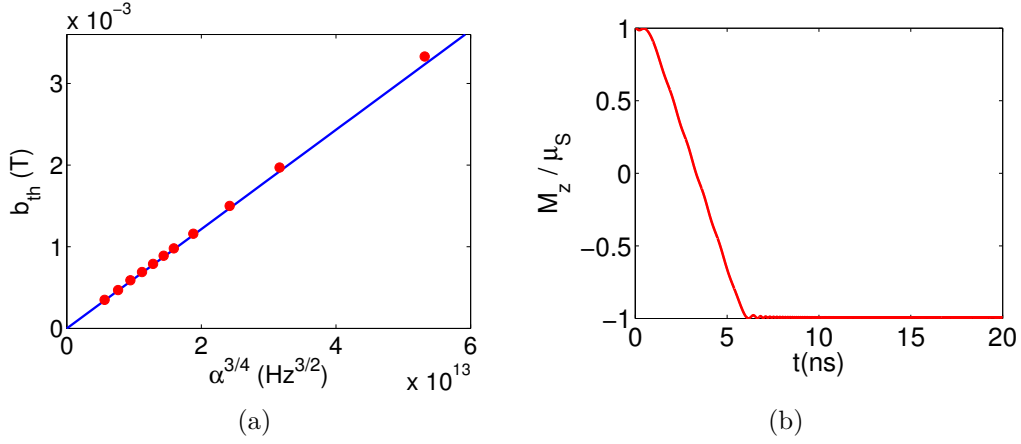


FIGURE 2.9 – (a) Amplitude seuil en fonction de la dérive en fréquence $\alpha^{3/4}$. Les points rouges résultent de l’intégration numérique de l’équation LLG. La droite en trait plein symbolise le résultat analytique de Eq. (2.27). (b) Evolution de $\widetilde{M}_z$ en fonction du temps en utilisant une excitation oscillante de 5 mT légèrement au-dessus du seuil pour $\alpha = 3 \times 10^{18} \text{ Hz}^2$ et $B_0 = 0$.

$$b_{th} = \frac{0.41(2\pi\alpha)^{3/4}}{\gamma^{3/2}(KV/\mu_s)^{1/2}}. \quad (2.27)$$

Soit, en remplaçant ces paramètres par leurs valeurs numériques, $b_{th} = 6.08 \times 10^{-17} \alpha^{3/4}$. Nos simulations numériques de l’équation Eq. (2.17) (Fig. 2.9(a)) montrent que b_{th} est effectivement proportionnel à $\alpha^{3/4}$, avec une constante de proportionnalité en parfait accord avec l’expression analytique (2.27).

Il est intéressant de noter que l’amplitude seuil b_{th} que le champ oscillant doit dépasser pour entraîner le moment magnétique en autorésonance ne dépend pas du champ statique externe B_0 . En théorie, on pourrait donc se passer du champ statique et retourner l’aimantation de la nanoparticule de 3 nm de diamètre avec uniquement un champ magnétique tournant de quelques mT d’amplitude.

On a donc montré qu’il est possible d’inverser l’aimantation d’une nanoparticule isolée à température nulle par autorésonance à l’aide d’une excitation magnétique de faible amplitude (quelques mT) quand l’amortissement est nul. Nous avons déterminé analytiquement l’amplitude minimale de l’excitation nécessaire à l’activation du régime autorésonant, et nous avons vérifié que les simulations convergent vers les mêmes valeurs. L’équivalence entre l’aimantation de la nanoparticule et le système à deux niveaux est très utile et adaptée à ce type d’étude.

2.2.2 Définition de l'amplitude seuil : transition vers le problème de Landau-Zener

Le problème décrit par les équations Eqs. (2.24)-(2.25) est un problème à deux paramètres : le paramètre non-linéaire a_1 et l'amplitude de l'excitation ε . Ce n'est que dans l'hypothèse de faible non-linéarité et de faible ε que le problème se réduit à un seul paramètre. Dans ce cas la transition vers le régime autorésonant possède une certaine largeur $\Delta\varepsilon$. De manière générale, dans le problème à deux paramètres il faudrait plutôt parler de forte transition ou de faible transition. Ces cas sont illustrés en Fig. (2.10) où l'on a résolu numériquement les équations (2.24)-(2.25) afin d'obtenir les valeurs de $|\overline{A}_2|^2$ pour $\tau \gg 1$ avec comme condition initiale $\overline{A}_2 = 0$. Les régions colorées en rouge sont celles pour lesquelles le transfert de population est le plus efficace. On observe l'apparition d'une largeur de transition lorsque le paramètre non-linéaire a_1 diminue. On peut se alors se poser la question de la définition du seuil dans ce régime. Nous allons donc étudier l'efficacité du transfert de population d'un niveau à l'autre dans cet espace à deux dimensions (ε, a_1) .

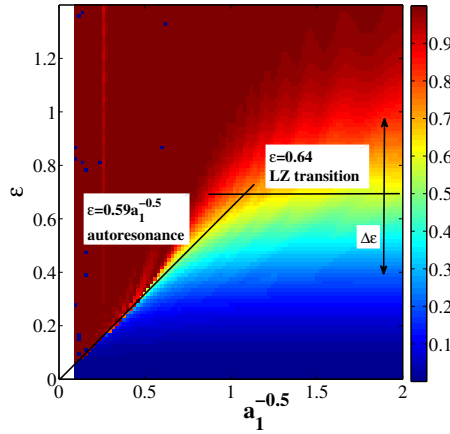


FIGURE 2.10 – Amplitude finale du niveau $|A_2|^2$ dans le plan $(\varepsilon, a_1^{-0.5})$ résultant de l'intégration numérique de Eqs. (2.24)-(2.25). On utilise les axes ε et $a_1^{-0.5}$ car $\varepsilon = \sqrt{\frac{2}{a_1}}\mu$.

Cette analyse est similaire à celle utilisée pour l'étude de la comparaison quantique/classique de la transition autorésonante d'un oscillateur non-linéaire [125]. On observe sur la figure (2.10) que pour $a_1^{-0.5} < 0.4$, donc $a_1 > 6.25$, ε dépend linéairement de a_1 et la transition menant à un transfert de population efficace ($|A_2|^2 > 0.9$) est très nette. Au contraire, pour des valeurs plus faibles de a_1 , il se crée une largeur de transition qui correspond à une transition de Landau-Zener (LZ) [126]. La

probabilité de transition dépend alors de l'excitation :

$$|\overline{A}_2|^2 = 1 - \exp(-\pi\varepsilon^2/2). \quad (2.28)$$

La largeur de cette transition LZ vaut $\Delta\varepsilon = \sqrt{\frac{2}{\pi \ln 2}} \approx 0.95$. La valeur seuil de la transition LZ est celle pour laquelle $|\overline{A}_2|^2 = 0.5$, c'est-à-dire $\varepsilon_{th}^{LZ} \approx 0.66$.

L'équation à un seul paramètre Eq. (2.26) prédit une amplitude seuil $\mu_{th} = 0,412$ pour une transition bien décrite pour $\varepsilon < 0.4$ dans la figure (2.10). Dans ce régime, que l'on définisse le transfert de population comme étant efficace si $|\overline{A}_2|^2 > 0.5$ ou $|\overline{A}_2|^2 > 0.9$ ne change pas grand chose puisque la transition est très abrupte. En revanche, pour des ε plus grands on rentre progressivement dans le régime de Landau-Zener. Le critère définissant une transition efficace est alors important. La transition possédant une certaine largeur, on n'obtiendra pas la même valeur de μ_{th} si l'on utilise le critère $|\overline{A}_2|^2 > 0.5$ ou bien $|\overline{A}_2|^2 > 0.9$. Plus précisément, μ_{th} dépend de la valeur de ε utilisée.

La définition du seuil dépend donc de l'importance de la non-linéarité et de l'amplitude de l'excitation. Pour des valeurs suffisamment grandes du paramètre non-linéaire a_1 , typiquement pour $a_1^{-1/2} < 0.4$, le seuil est très bien défini, très abrupt. De plus, la pente de la limite entre les zones rouge et bleu est constante et vaut $\sqrt{2}\mu$ avec $\mu = 0.41$. Dans ce cas, le transfert de population, et donc l'inversion de l'aimantation, est très efficace. Il suffit d'être légèrement au-dessus du seuil pour renverser entièrement le moment magnétique de la nanoparticule ($|\overline{A}_2|^2 > 0.9$ en fin de processus). Mais si la non-linéarité est plus faible (partie droite de la figure), l'amplitude seuil n'est plus une valeur bien précise, elle possède une certaine largeur. Dans ce cas, suivant l'amplitude d'excitation ε , le transfert de population peut être incomplet. Par exemple, pour $\varepsilon = 0.64$ seul 50% de la population a été transférée, c'est-à-dire $\widetilde{M}_z = 0$ et l'aimantation ne s'est pas inversée totalement. Dans nos simulations présentées dans la section précédente en figure (2.9(a)), les valeurs de ε sont comprises entre 0.07 et 0.16, et les valeurs de a_1 sont comprises entre 0.13 et 0.27. Nous sommes donc bien dans la zone où la transition est abrupte.

2.2.3 Effet de l'amortissement

Nous ajoutons désormais un terme d'amortissement dans Eq. (2.14) afin d'analyser son effet sur l'amplitude seuil. On réécrit l'équation

$$\frac{d\widetilde{\mathbf{M}}}{d\tau} = \widetilde{\mathbf{B}}' \times \widetilde{\mathbf{M}}, \quad (2.29)$$

avec

$$\tilde{\mathbf{B}}' = \tilde{\mathbf{B}} - \lambda \tilde{\mathbf{B}} \times \tilde{\mathbf{M}}. \quad (2.30)$$

Nous appliquons à nouveau le formalisme de Feynman en associant ce problème à un système à deux niveaux (2.18)-(2.19). On trouve

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{1}{2}(\tilde{B}'_x - i\tilde{B}'_y) \\ &= \frac{\varepsilon}{2}e^{-i\varphi_d} - i\frac{\lambda}{2} \left[\varepsilon \tilde{M}_z e^{-i\varphi_d} - 2(a_1 \tilde{M}_z - a_2) A_1 A_2^* \right], \end{aligned}$$

ou, approximativement,

$$\kappa = \frac{\varepsilon}{2}e^{-i\Theta} + i\lambda(a_1 \tilde{M}_z - a_2) A_1 A_2^*, \quad (2.31)$$

où $\Theta = \varphi_d + \lambda \tilde{M}_z$. De la même manière, on trouve

$$\kappa_0 = \tilde{B}'_z = a_1 \tilde{M}_z - a_2 + \lambda \varepsilon (A_1 A_2^* e^{-i\varphi_d} - cc) \approx a_1 \tilde{M}_z - a_2,$$

où cc est le complexe conjugué. Comme avant, $\tilde{M}_z = |A_1|^2 - |A_2|^2$. Alors le système (2.18)-(2.19) devient

$$i\frac{dA_1}{d\tau} = \frac{\kappa_0}{2}A_1 + \frac{\varepsilon}{2}A_2 e^{-i\Theta} + i\lambda(a_1 \tilde{M}_z - a_2)A_1|A_2|^2, \quad (2.32)$$

$$i\frac{dA_2}{d\tau} = -\frac{\kappa_0}{2}A_2 + \frac{\varepsilon}{2}A_1 e^{i\Theta} - i\lambda(a_1 \tilde{M}_z - a_2)|A_1|^2A_2. \quad (2.33)$$

On procède alors au calcul de l'amplitude seuil dans le cadre de la limite faiblement non-linéaire ($|A_2|^2 \ll 1$, $|A_1|^2 = 1 - |A_2|^2 \approx 1$) des Eqs. (2.32)-(2.33), et nous obtenons :

$$i\frac{dA_1}{d\tau} = \frac{\kappa_0}{2}A_1, \quad (2.34)$$

$$i\frac{dA_2}{d\tau} = -\frac{\kappa_0}{2}A_2 + \frac{\varepsilon}{2}e^{i\Theta}A_1 - i\lambda\omega_0A_2, \quad (2.35)$$

où, comme avant, $\omega_0 = a_1 - a_2$ désigne la fréquence de résonance linéaire dans le problème non-amorti. La première équation de ce système donne $A_1 = \exp(-i\kappa_0\tau/2)$, et la deuxième équation peut donc s'écrire

$$i\frac{dA_2}{d\tau} = -\frac{\kappa_0}{2}A_2 + \frac{\varepsilon}{2}e^{i(\Theta - \kappa_0\tau/2)} - i\lambda\omega_0A_2. \quad (2.36)$$

Nous introduisons ici une nouvelle amplitude, $\bar{A}_2 = A_2 \exp[-i(\Theta - \kappa_0\tau/2)]$ pour

obtenir

$$i\frac{d\bar{A}_2}{d\tau} + (\omega_0 - \omega_d - 2a_1 |\bar{A}_2|^2 + i\lambda\omega_0)\bar{A}_2 = \frac{\varepsilon}{2}, \quad (2.37)$$

où le terme $\lambda d\bar{M}_z/d\tau$ a été négligé. L'équation (2.37) diffère de Eq. (2.25) par un seul terme additionnel $i\lambda\omega_0\bar{A}_2$. Alors, comme précédemment, en définissant $\psi = (2a_1)^{1/2}\bar{A}_2$ et $\mu = \varepsilon(a_1/2)^{1/2}$, on obtient l'analogie de Eq. (2.26) avec le terme d'amortissement

$$i\frac{d\psi}{d\tau} + (\tau - |\psi|^2 + i\nu/2)\psi = \mu, \quad (2.38)$$

où $\nu = 2\lambda\omega_0$. Cette équation à deux variables est caractéristique des problèmes d'autorésonance amortie (cf. les aspects théoriques [127] et expérimentaux [123]). Il a été démontré [123] que le seuil de transition vers le régime autorésonant est modifié par l'amortissement

$$\mu_{th} = 0.41(1 + 1.06\nu + 0.67\nu^2) + O(\nu^3). \quad (2.39)$$

Nos simulations numériques (Fig. 2.11) sont en excellent accord avec ce résultat analytique.

Remarquons que, comme ν est proportionnel à $\alpha^{-1/2}$, la loi de dépendance de l'amplitude seuil change radicalement de la loi en $b_{th} \sim \alpha^{3/4}$, qui est typique du régime non-amorti (Fig. 2.9(a)).

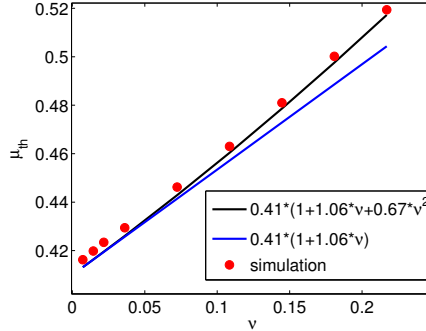


FIGURE 2.11 – Amplitude seuil normalisée μ_{th} en fonction de l'amortissement ν . Les points rouges représentent les simulations numériques. Les lignes en trait plein symbolisent les résultats théoriques au premier ordre (bleu) et deuxième ordre (noir) en ν de l'Eq. (2.39).

L'autorésonance fonctionne donc aussi dans un système dissipatif. Il devient par contre plus difficile de capturer le moment magnétique puisque l'amortissement λ augmente légèrement le seuil d'excitation nécessaire. Mais ce n'est pas le seul effet de l'amortissement comme nous allons le voir dans la section suivante.

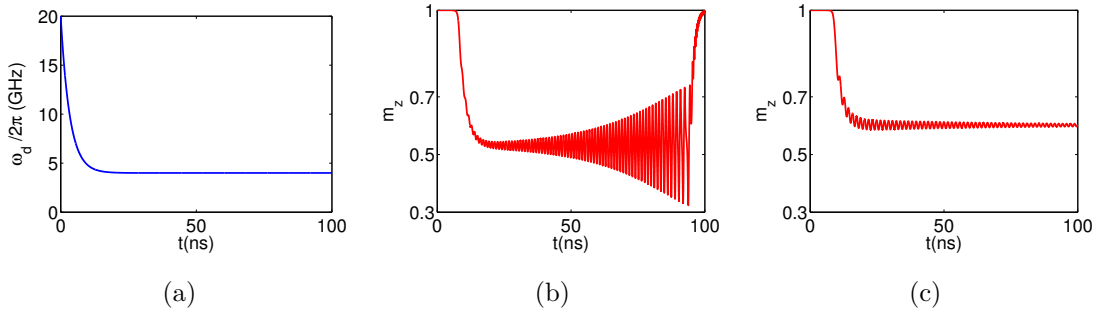


FIGURE 2.12 – (a) Allure de la fréquence de l'excitation $\frac{\omega_d}{2\pi}$ en fonction du temps. (b) Instabilité du régime stationnaire lorsque $\frac{\omega_f}{2\pi} = 4$ GHz. (c) Stabilité du régime stationnaire lorsque $\frac{\omega_f}{2\pi} = 4.5$ GHz.

2.2.4 Stabilité du contrôle de l'angle de précession en présence d'amortissement

On étudie maintenant l'effet de l'amortissement sur la stabilité du régime auto-résonant lorsque l'on force le moment magnétique à précesser à un angle fixe. On mène cette étude en l'absence de champ magnétique externe statique donc $B_0 = 0$, et comme alors $a_2 = 0$, la fréquence linéaire de précession vaut $f_0 = \frac{a_1}{2\pi}$ c'est-à-dire 7.36 GHz pour notre nanoparticule de 3nm de diamètre. On cherche à contrer l'effet de l'amortissement qui ramène le moment magnétique vers l'axe d'anisotropie. Pour ce faire, on utilise une excitation $\tilde{b}(t) = \varepsilon (\cos \varphi_d \hat{e}_x + \sin \varphi_d \hat{e}_y)$ dont la fréquence diminue de façon exponentielle pour tendre de manière asymptotique vers une certaine valeur ω_f :

$$\omega_d = \frac{d\varphi_d}{dt} = \omega_f + \beta \omega_f e^{-\alpha t} \quad (2.40)$$

Ainsi $\omega_d(t = 0) = \omega_f(1 + \beta)$ et $\omega_d(t \rightarrow \infty) = \omega_f$, où l'on attribue à β la valeur voulue afin de fixer la fréquence initiale de l'excitation (Fig(2.12(a))). En faisant quelques simulations préliminaires, et en s'assurant que $\varepsilon > \varepsilon_{th}$, on se rend compte que lorsque ω_f est supérieure à une valeur critique on arrive à maintenir la précession à un angle fixe (Fig(2.12(c))) tandis que si ω_f est inférieure à cette valeur critique le moment magnétique décroche de sa trajectoire de précession imposée (Fig(2.12(b))) pour rejoindre une de ses orientations stables ($\pm \mathbf{e}_z$). On remarque également que la valeur critique est indépendante de l'amplitude de l'excitation ε et de la valeur de l'amortissement λ . Par contre si l'on augmente λ , la stabilité ou l'instabilité est accrue.

Nous voudrions expliquer ce comportement, et retrouver la valeur critique de de

l'angle de précession que l'on peut forcer. On reprend les équations (2.32) et (2.33) où l'on néglige le terme en $\mathcal{O}(\lambda)$ dans le facteur exponentiel du terme en ε de sorte que $\theta = \varphi_d$:

$$i \frac{dA_1}{d\tau} = \frac{\kappa_0}{2} A_1 + \frac{\varepsilon}{2} e^{-i\varphi_d} A_2 + i\lambda\kappa_0 A_1 |A_2|^2, \quad (2.41)$$

$$i \frac{dA_2}{d\tau} = -\frac{\kappa_0}{2} A_2 + \frac{\varepsilon}{2} e^{i\varphi_d} A_1 - i\lambda\kappa_0 |A_1|^2 A_2 \quad (2.42)$$

On pose ensuite $A_{1,2} = B_{1,2} e^{i\varphi_{1,2}}$ et en séparant partie réelle et partie imaginaire on trouve :

$$\frac{dB_1}{d\tau} = -\frac{\varepsilon B_2}{2} \sin \bar{\phi} + \lambda\kappa_0 B_1 B_2^2, \quad (2.43)$$

$$\frac{dB_2}{d\tau} = \frac{\varepsilon B_1}{2} \sin \bar{\phi} - \lambda\kappa_0 B_2 B_1^2, \quad (2.44)$$

$$\frac{d\varphi_1}{d\tau} = -\frac{\kappa_0}{2} - \frac{\varepsilon B_2}{2B_1} \cos \bar{\phi}, \quad (2.45)$$

$$\frac{d\varphi_2}{d\tau} = \frac{\kappa_0}{2} - \frac{\varepsilon B_1}{2B_2} \cos \bar{\phi} \quad (2.46)$$

où $\bar{\phi} = \varphi_d - \varphi_2 + \varphi_1$. Comme la population totale est conservée, $B_1^2 + B_2^2 = 1$, et on peut donc se restreindre à deux équations couplées pour B_2 et $\bar{\phi}$:

$$\frac{dB_2}{d\tau} = \frac{\varepsilon \sqrt{1 - B_2^2}}{2} \sin \bar{\phi} - \lambda\kappa_0 B_2 (1 - B_2^2), \quad (2.47)$$

$$\frac{d\bar{\phi}}{d\tau} = \omega_d - \kappa_0 + \frac{\varepsilon}{2} \left(\frac{B_1}{B_2} - \frac{B_2}{B_1} \right) \cos \bar{\phi} \quad (2.48)$$

Le verrouillage de phase du système se produit à $\bar{\phi} \approx \pi$ alors on définit $\phi = \bar{\phi} - \pi$ et $\omega_d = \omega_0 - \Delta$. En négligeant le terme en $\mathcal{O}(\varepsilon)$ dans l'équation (2.48) et en multipliant (2.47) par B_2 on peut réécrire notre système d'équation :

$$\frac{dx}{d\tau} = -\varepsilon F(x) \sin \phi - 2\lambda G(x), \quad (2.49)$$

$$\frac{d\phi}{d\tau} = 2a_1 x - \Delta \quad (2.50)$$

où $x = B_2^2$, $F(x) = \sqrt{x(1-x)}$ et $G(x) = (\omega_0 - 2a_1x)x(1-x)$. On trouve les solutions stationnaires (x_0, ϕ_0) en posant $\frac{d}{dt} = 0$:

$$x_0 = \frac{\Delta}{2a_1}, \quad (2.51)$$

$$\phi_0 = -\frac{2\lambda}{\varepsilon}G(x_0) \quad (2.52)$$

où l'on a fait l'hypothèse que $\lambda/\varepsilon \ll 1$ donc $\phi_0 \ll 1$ et $\sin \phi_0 \approx \phi_0$. Afin d'étudier la stabilité de cet état stationnaire (x_0, ϕ_0) face à de faibles perturbations $(\delta x, \delta \phi)$, on pose $x = x_0 + \delta x$ et $\phi = \phi_0 + \delta \phi$. Puis on injecte ces formes de x et ϕ dans les équations (2.49) et (2.50) que l'on linéarise en supposant $(\phi_0, \delta x, \delta \phi) \ll 1$ et on trouve :

$$\frac{d\delta x}{d\tau} = -\varepsilon F(x_0)\delta\phi - \varepsilon \frac{dF(x_0)}{dx_0}\phi_0\delta x - 2\lambda \frac{dG(x_0)}{dx_0}\delta x, \quad (2.53)$$

$$\frac{d\delta\phi}{d\tau} = 2a_1\delta x \quad (2.54)$$

On cherche maintenant des solutions de ce système d'équations sous la forme $\delta x = \overline{\delta x}e^{i\nu t}$ et $\delta\phi = \overline{\delta\phi}e^{i\nu t}$. En substituant ces formes de solutions dans les équations précédentes, on trouve une équation polynomiale en ν :

$$\nu^2 - i\lambda f\nu - 2\varepsilon a_1 F(x_0) = 0 \quad (2.55)$$

où $f = (\omega_0 - \Delta)(1 - 2x_0) - 2\Delta(1 - x_0)$. Ou bien, en posant $\omega_0 = N\Delta$, on peut écrire $f = \Delta[N - 3 - 2(N - 2)x_0]$. Alors, l'équation (2.55) possède deux solutions :

$$\nu_{\pm} = i\frac{\lambda f}{2} \pm \frac{\lambda f}{2} \sqrt{\frac{8a_1 F(x_0)}{\lambda f^2} \frac{\varepsilon}{\lambda} - 1} \quad (2.56)$$

Or, comme on a supposé $\lambda/\varepsilon \ll 1$ et que $\frac{8a_1 F(x_0)}{\lambda f^2}$ est strictement positif si x_0 n'est pas proche de 0 ou 1, alors le terme sous la racine est aussi strictement positif et la racine vaut un nombre réel. Donc, dans cette approximation, la partie imaginaire de ν vaut $\text{Im}(\nu) = \frac{\lambda f}{2}$. La stabilité de ce régime dépend donc du signe de f . En effet, si $\text{Im}(\nu) < 0$ alors δx et $\delta\phi$ divergent en $e^{\text{Im}(\nu)t}$ quand $t \rightarrow \infty$. Si au contraire, $\text{Im}(\nu) > 0$, alors δx et $\delta\phi$ sont amortis en $e^{-\text{Im}(\nu)t}$ et le régime est stable. Si l'on écrit les formules de Δ , N , x_0 et $F(x_0)$ pour un temps très grand (régime stationnaire)

on a :

$$\Delta^\infty = \lim_{t \rightarrow \infty} (\omega_0 - \omega_d) = \lim_{t \rightarrow \infty} (\omega_0 - \omega_f(1 + \beta e^{-\alpha t})) = \omega_0 - \omega_f \quad (2.57)$$

$$N^\infty = \frac{\omega_0}{\Delta^\infty} = \frac{\omega_0}{\omega_0 - \omega_f} \quad (2.58)$$

$$x_0^\infty = \frac{\Delta^\infty}{2a_1} = \frac{\omega_0 - \omega_f}{2\omega_0} \quad (2.59)$$

$$F(x_0^\infty) = \frac{1}{2\omega_0} \sqrt{\omega_0^2 - \omega_f^2} \quad (2.60)$$

Alors, pour un temps très grand la fonction f prend la forme :

$$f = \Delta^\infty [N^\infty - 3 - 2(N^\infty - 2)x_0^\infty] \quad (2.61)$$

$$= \frac{2}{\omega_0} \omega_f^2 - \omega_0 \quad (2.62)$$

La fonction f est donc négative lorsque $\omega_f < \frac{\omega_0}{\sqrt{2}}$. C'est-à-dire que l'on peut maintenir de manière stable une précession à angle fixe si la fréquence finale que l'on impose est plus grande que $\frac{\omega_0}{\sqrt{2}}$. Maintenant que l'on a les expressions des différents paramètres en fonction de ω_f et ω_0 , on peut écrire :

$$\nu_\pm = i\lambda \frac{2\omega_f^2 - \omega_0^2}{2\omega_0} \pm \sqrt{\epsilon \sqrt{\omega_0^2 - \omega_f^2} - \lambda^2 \left(\frac{\omega_f^4}{\omega_0^2} - \omega_f + \frac{\omega_0^2}{4} \right)} \quad (2.63)$$

Les parties imaginaires de ν_+ et ν_- sont tracées en figures (2.13(a)) et (2.13(b)). On remarque que pour un faible amortissement de $\lambda = 0.01$ (Fig.(2.13(a))), $\text{Im}(\nu_+)$ et $\text{Im}(\nu_-)$ prennent exactement les mêmes valeurs pour un même ω_f . Le terme sous la racine dans les équations (2.56) et (2.63) est donc bien positif et la racine ne participe pas à la partie imaginaire de ν . On voit également que $\text{Im}(\nu) > 0$ pour $\omega_f > \frac{\omega_0}{\sqrt{2}}$, c'est-à-dire pour une fréquence finale $\frac{\omega_f}{2\pi} \approx 5.2$ GHz. Pour une valeur plus grande de l'amortissement (Fig.(2.13(b))), on remarque que $\text{Im}(\nu_+)$ et $\text{Im}(\nu_-)$ prennent des valeurs différentes en certains ω_f . Mais on a toujours $\text{Im}(\nu) < 0$ pour $\omega_f < \frac{\omega_0}{\sqrt{2}}$ et $\text{Im}(\nu) > 0$ pour $\omega_f > \frac{\omega_0}{\sqrt{2}}$, ce qui ne change donc rien à la limite entre stabilité et instabilité comme il a été observé dans les simulations préliminaires. On avait aussi remarqué qu'augmenter l'amortissement λ avait pour effet d'amplifier l'effet

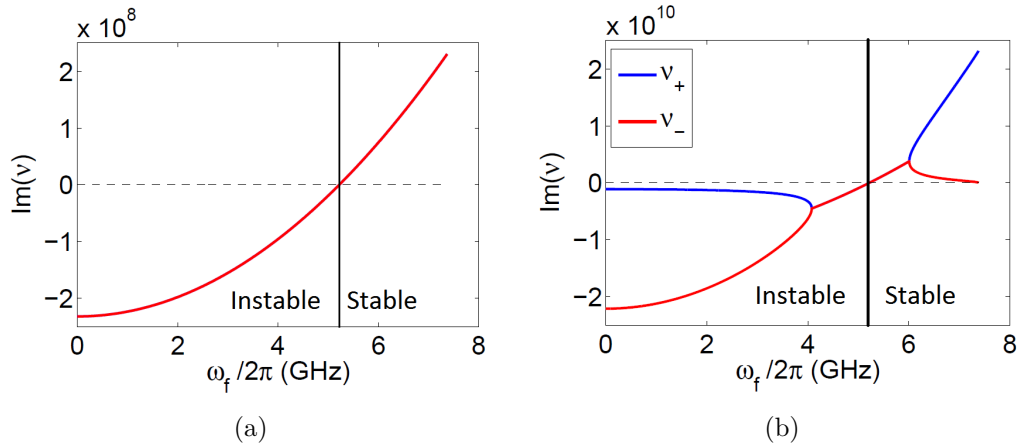


FIGURE 2.13 – (a) Parties imaginaires de $\nu_{\pm}$ pour $\lambda = 0.01$, les deux courbes sont confondues. (b) Parties imaginaires de $\nu_{\pm}$ pour $\lambda = 0.5$. Les axes ont des échelles différentes.

de stabilité ou d'instabilité. On voit maintenant sur la figure (2.13(b)) qu'augmenter l'amortissement rend la partie imaginaire de ν plus grande (en valeur absolue), ce qui explique bien cet effet.

La fréquence ω_f étant la fréquence asymptotique de l'excitation, celle qui fixe l'angle de précession θ^∞ de l'état stationnaire, on peut remonter à la valeur stationnaire de m_z et à θ^∞ en nous rappelant que $x_0 = \frac{1-m_z}{2}$ et $m_z^\infty = \cos \theta^\infty$:

$$m_z^\infty = \frac{\omega_f}{\omega_0} \quad (2.64)$$

$$\theta^\infty = \arccos\left(\frac{\omega_f}{\omega_0}\right) \quad (2.65)$$

On ne peut donc forcer de manière stable une précession à angle fixe que pour $m_z > \frac{1}{\sqrt{2}}$, c'est-à-dire à un angle $\theta < 45^\circ$ pris par rapport à l'axe d'anisotropie $+\mathbf{e}_z$. Mais d'après nos simulations, il semblerait que l'angle limite se situe plutôt vers 50° . Cette différence de quelques degrés entre les simulations numériques et la théorie provient certainement d'une approximation trop brutale lors des calculs. Néanmoins, ce calcul analytique a permis d'expliquer le phénomène d'instabilité lors d'une précession forcée à angle fixe et fournit une bonne approximation de l'amplitude limite de précession que l'on peut maintenir de manière stable à l'aide d'un champ magnétique oscillant et du mécanisme d'auto-résonance.

2.2.5 Effets de la température

Jusqu'à présent nous n'avions considéré que le cas déterministe à température nulle. Nous allons maintenant étudier l'effet du bruit thermique sur le processus de renversement de l'aimantation en ajoutant un terme stochastique. Ce terme peut prendre la forme [128, 76] d'un champ magnétique aléatoire $\delta\mathbf{B}$ idéalisé par un bruit blanc gaussien. Il est alors caractérisé par une moyenne temporelle nulle et une fonction d'autocorrélation

$$\langle \delta B_i(t) \delta B_j(t') \rangle = \eta \delta_{ij} \delta(t - t'), \quad (2.66)$$

où l'amplitude du bruit $\eta = \frac{2k_B T \lambda}{\gamma \mu_s}$ dépend donc de la température T . L'équation LLG (2.29) peut alors être réécrite (sans renormalisation) :

$$\frac{d\widetilde{\mathbf{M}}}{dt} = \gamma \mathbf{B}' \times \widetilde{\mathbf{M}}, \quad (2.67)$$

avec $\mathbf{B}' = \mathbf{B} - \lambda \mathbf{B} \times \widetilde{\mathbf{M}} + \delta\mathbf{B}$, où $\mathbf{B} = B'_0 \hat{e}_z$ et $B'_0 = 2KV/\mu_s - B_0$.

L'implémentation numérique de cette équation différentielle stochastique est détaillée en annexe 5.1. L'algorithme d'intégration numérique est différent de celui de l'équation déterministe, car le bruit est ici multiplicatif et il faut adapter l'algorithme de Heun afin de converger vers une solution de type Stratonovich.

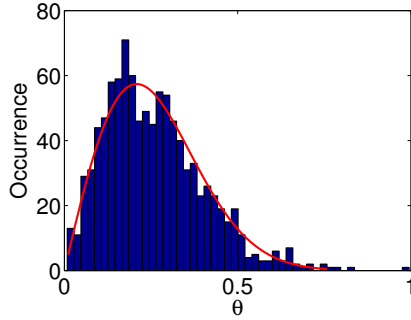


FIGURE 2.14 – Distribution à l'équilibre de l'angle θ entre $\mathbf{M}$ et $\mathbf{e}_z$ au bout d'un temps $t = 20\tau_{eq}$. La courbe rouge est le fit correspondant à une distribution de Rayleigh (voir l'annexe (5.1) pour plus de détails).

A température finie, le moment magnétique entreprend une marche aléatoire autour de sa position d'équilibre à température nulle (l'axe z). Au bout d'un temps d'équilibration $\tau_{eq} = \frac{1}{2\lambda\gamma B'_0}$ (Eq(2.82)), son amplitude, ou son écart par rapport à l'axe z rejoint une distribution de Rayleigh (Figure (2.14)). Ce n'est qu'à cet instant-là que le champ tournant est activé. Les températures que nous considérons sont suffisamment faibles pour ne pas provoquer à elles seules le retournement de

l'aimantation. Pendant le régime autorésonant le bruit thermique est bien présent, mais son effet est négligeable comparé à celui du champ tournant. Ainsi, on peut supposer [129] que la température n'intervient que dans les conditions initiales sur l'amplitude $A \equiv |\psi|$ et la phase de ψ dans l'équation Eq. (2.38). Le processus stochastique devient donc un problème déterministe à conditions initiales aléatoires. C'est ce caractère aléatoire des conditions initiales qui engendre une largeur de transition vers le régime autorésonant. Le seuil de transition n'est donc plus abrupt comme dans la cas à température nulle, mais possède maintenant une largeur finie [115]. La largeur du seuil de μ peut être écrite sous la forme [129]

$$\Delta\mu = \sqrt{2\pi\kappa}\sigma, \quad (2.68)$$

où $\kappa = 0.245$ est une constante numérique et σ est le paramètre de la distribution de Rayleigh $P(A_0) = (A_0/\sigma^2) \exp(-A_0^2/2\sigma^2)$ de l'amplitude initiale $A_0 = A(0)$. La clé du problème est de déterminer analytiquement σ .

A cette fin, nous reprenons le formalisme du modèle à deux niveaux, *i.e.* on remplace Eq. (2.67) par

$$i\frac{dA_1}{dt} = \frac{\Omega_0}{2}A_1 + \Omega A_2, \quad (2.69)$$

$$i\frac{dA_2}{dt} = -\frac{\Omega_0}{2}A_2 + \Omega^*A_1, \quad (2.70)$$

où

$$\Omega_0 = \gamma(B'_0 + \delta B_z), \quad (2.71)$$

$$\Omega = \frac{\gamma}{2}(\delta B_x - i\delta B_y) + i\lambda\Omega_0 A_1 A_2^*. \quad (2.72)$$

On résout les équations Eqs. (2.69)-(2.70) soumises aux conditions initiales $A_1(0) = 1$ and $A_2(0) = 0$. Puis, pour une faible excitation ($|A_2| \ll 1$), on peut simplifier Eq. (2.69) par

$$i\frac{dA_1}{dt} \approx \frac{\Omega_0}{2}A_1, \quad \Omega_0 \approx \gamma B'_0, \quad (2.73)$$

ayant pour solution $A_1 = \exp(-i\Omega_0 t/2)$. En substituant ce résultat dans l'équation Eq. (2.70), on a

$$i\frac{dA_2}{dt} \approx -\left(\frac{\Omega_0}{2} + i\lambda\Omega_0\right)A_2 + \frac{\gamma}{2}(\delta B_x + i\delta B_y)e^{-i\Omega_0 t/2}$$

ou, en définissant $\psi = (2a_1)^{1/2} A_2 \exp(-i\Omega_0 t/2)$

$$\frac{d\psi}{dt} \approx -\lambda\Omega_0\psi - \frac{\gamma(2a_1)^{1/2}}{2}(i\delta B_x - \delta B_y)e^{-i\Omega_0 t}. \quad (2.74)$$

Enfin, nous séparons la partie réelle de la partie imaginaire ($\psi = a + ib$) dans la dernière équation

$$\frac{da}{dt} = -\lambda\Omega_0 a + \delta f^a(t), \quad (2.75)$$

$$\frac{db}{dt} = -\lambda\Omega_0 b + \delta f^b(t), \quad (2.76)$$

où

$$\begin{aligned} \delta f^a(t) &= \frac{\gamma(2a_1)^{1/2}}{2}[\delta B_y \cos(\Omega_0 t) - \delta B_x \sin(\Omega_0 t)] \\ \delta f^b(t) &= -\frac{\gamma(2a_1)^{1/2}}{2}[\delta B_x \cos(\Omega_0 t) + \delta B_y \sin(\Omega_0 t)]. \end{aligned}$$

et

$$\langle \delta f^{a,b}(t) \delta f^{a,b}(t') \rangle = \frac{\gamma^2 \eta a_1}{2} \delta(t - t'). \quad (2.77)$$

On cherche maintenant la solution des équations de Langevin (2.75)-(2.76) afin de déterminer les déplacements carrés moyens $\langle a^2 \rangle$ et $\langle b^2 \rangle$. On cherche une solution de la forme

$$a(t) = c(t)e^{-\lambda\Omega_0 t} \quad (2.78)$$

En injectant cette forme de solution dans Eq. (2.75), on trouve

$$c(t) = \int_0^t \delta f^a(t') e^{\lambda\Omega_0 t'} dt' \quad (2.79)$$

Ainsi

$$\begin{aligned} \langle a^2 \rangle &= \int_0^t \int_0^t e^{\lambda\Omega_0(t'-t)} \frac{\gamma^2 \eta a_1}{2} \delta(t'' - t') e^{\lambda\Omega_0(t''-t)} dt' dt'' \\ &= \frac{\gamma^2 \eta a_1}{2} \int_0^t e^{2\lambda\Omega_0(t'-t)} dt' \end{aligned} \quad (2.80)$$

Puis on opère au changement de variable $s = 2\lambda\Omega_0 t'$

$$\begin{aligned}
\langle a^2 \rangle &= \frac{\gamma^2 \eta a_1}{2} \frac{1}{2\lambda\Omega_0} \int_0^t e^{-2\lambda\Omega_0 s} e^s ds \\
&= \frac{\gamma^2 \eta a_1}{4\lambda\Omega_0} (1 - e^{-2\lambda\Omega_0 t})
\end{aligned} \tag{2.81}$$

Le calcul se déroule de la même manière pour $\langle b^2 \rangle$. On trouve ainsi le temps nécessaire pour établir l'équilibre thermique $\tau_{eq} = \frac{1}{2\lambda\Omega_0}$ soit, en revenant aux unités d'origine :

$$\tau_{eq} = \frac{1}{2\lambda\gamma \left(\frac{2KV}{\mu_s} - B_0 \right)} \tag{2.82}$$

Pour une nanoparticule de cobalt de 3 nm de diamètre, un champ externe $B_0 = 0.1$ T et un amortissement $\lambda = 0.01$ on a $\tau_{eq} = 1.7$ ns. Enfin, en prenant la limite $t \rightarrow \infty$ on trouve

$$\langle a^2 \rangle = \langle b^2 \rangle = \frac{\gamma^2 \eta a_1}{4\lambda\Omega_0} \tag{2.83}$$

En utilisant les définitions $\eta = \frac{2k_B T \lambda}{\gamma \mu_s}$ et $\Omega_0 = \gamma B'_0$, on trouve

$$2\sigma^2 = \langle |\psi|^2 \rangle = \langle a^2 \rangle + \langle b^2 \rangle = \frac{k_B T a_1}{\mu_s B'_0}. \tag{2.84}$$

En substituant ce résultat dans Eq. (2.68) on trouve la largeur de transition

$$\Delta\mu = \kappa \sqrt{\frac{\pi k_B T a_1}{\mu_s B'_0}}, \tag{2.85}$$

ou encore, en remontant aux variables non-renormalisées

$$\Delta b_{th} = \frac{2\kappa\pi}{\gamma} \sqrt{\frac{k_B T \alpha}{\mu_s B'_0}}. \tag{2.86}$$

Afin de vérifier ce résultat nous avons évalué la largeur de transition à partir de simulations numériques en intégrant l'équation LLG. Cette largeur peut être quantifiée à partir de la probabilité de capture $P(b_{AC})$, définie comme la probabilité de retourner le moment magnétique sous l'action d'un champ tournant d'amplitude b_{AC} . Δb_{th} est alors définie comme l'inverse de la pente de $P(b_{AC})$ calculée au point d'inflexion (i.e. lorsque $P(b_{AC}) = 0.5$). Nous allons déterminer analytiquement la probabilité de capture. Les amplitudes initiales A_0 créées par le bruit thermique sont

caractérisées par une distribution de Rayleigh $f(A_0) = \frac{A_0}{\sigma^2} \exp(-\frac{A_0^2}{2\sigma^2})$. On définit une amplitude critique b_{th} au-delà de laquelle le verrouillage de phase est effectif, qui est périodique en ϕ_0 et peut donc être développée en série de Fourier [129] :

$$b_{AC}^{th} = c_0 + \kappa A_0 \cos(\phi_0 + \delta) + \dots \quad (2.87)$$

où $c_0 = 5.58$ mT est l'amplitude seuil $A_0 = 0$ et $\kappa = 0.245$ est déterminé numériquement. Pour des amplitudes suffisamment petites, on peut restreindre le développement au premier ordre en A_0 . La probabilité de capture, c'est-à-dire la probabilité d'amorcer et de maintenir le régime autorésonant jusqu'au retournement de l'aimantation est alors définie par

$$P(b_{AC}) = \int_0^\infty P(A_0, b_{AC}) f(A_0) dA_0 \quad (2.88)$$

avec $P(A_0, b_{AC}) = (1/\pi) \arccos[(c_0 - b_{AC})/(\kappa A_0)]$ est $f(A_0) = \frac{A_0}{\sigma^2} \exp(-\frac{A_0^2}{2\sigma^2})$ est la distribution de Rayleigh caractérisant les amplitudes initiales. Après un peu de calcul on obtient

$$P(b_{AC}) = -\frac{1}{8} \operatorname{erf}\left(\frac{c_0 - b_{AC}}{\sqrt{2}\kappa\sigma}\right) \left[\operatorname{erf}\left(\frac{c_0 - b_{AC}}{\sqrt{2}\kappa\sigma}\right) + 2 \right] + \frac{1}{2} \quad (2.89)$$

La dérivée de $P(b_{AC})$ en $b_{AC} = c_0$ donne $P' = (\sqrt{2\pi}\sigma\kappa)^{-1}$, dont la valeur inverse est égale à la largeur de transition Δb_{th} .

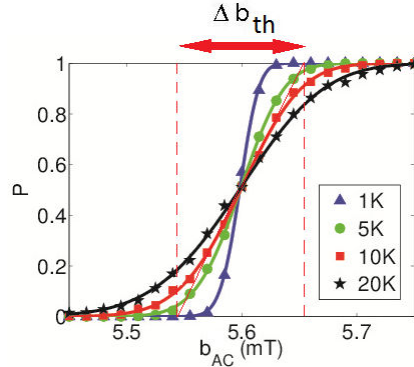


FIGURE 2.15 – Probabilité de capture en autorésonance en fonction de l'amplitude du champ tournant, pour différentes températures dans le cas d'une nanoparticule de 25 nm.

Chaque point numérique illustré par un symbole en Fig. 2.15 est obtenu en calculant la proportion de retournements réussis sur 1000 simulations pour une amplitude b_{AC} et une température T fixe. Les courbes en trait plein correspondent à l'expression théorique Eq. (2.89). Les valeurs théoriques et numériques de la largeur de transition sont comparées dans la figure Fig. 2.16. Encore une fois, on constate un

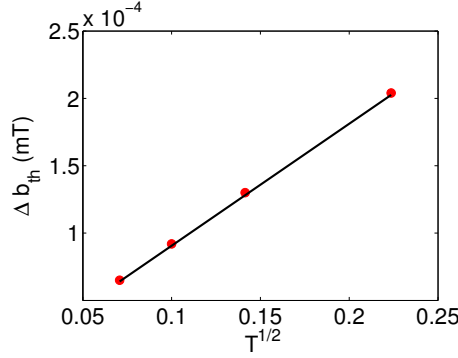


FIGURE 2.16 – Largeur de seuil en fonction de la racine carrée de la température. Les points rouges représentent les valeurs issues des simulations numériques, tandis que la ligne en trait plein illustre le comportement théorique de la formule Eq. (2.86).

excellent accord entre les résultats numériques et le modèle théorique.

On a donc montré qu’il est possible d’utiliser l’autorésonance pour inverser l’aimantation d’une nanoparticule même en présence de bruit thermique. La température a pour principal effet de modifier la probabilité de capture en autorésonance en créant une largeur de transition autour du seuil. Remarquablement, la largeur de transition ne semble pas dépendre de l’amortissement λ . De plus, Δb_{th} diminue lorsque $B'_0 \equiv 2KV/\mu_s - B_0$ augmente, indiquant que la transition vers le régime autorésonant est facilitée par l’absence de champ magnétique statique B_0 en réduisant la largeur de transition.

2.2.6 Effets des interactions dipolaires

Lorsque la densité en nanoparticules augmente, les interactions dipolaires ne peuvent plus être négligées car elles jouent un rôle fondamental dans la dynamique des moments magnétiques considérés. Les effets des interactions sur le renversement d’aimantation d’un ensemble de nanoparticules magnétiques sont sujets à controverse. Ils ont fait l’objet de diverses études théoriques [10, 11, 12] et expérimentales [13, 14] qui sont parfois contradictoires. Nous nous intéressons donc désormais à un ensemble de nanoparticules en interactions que nous allons aborder par une théorie de champ moyen. A cette fin, nous considérons un réseau régulier de moments magnétiques répartis sur des sites en $\mathbf{r} = d_1(n_1\mathbf{e}_x + n_2\mathbf{e}_y) + d_2(n_3\mathbf{e}_z)$, où d_1 et d_2 sont les distances centre-à-centre entre les nanoparticules dans le plan $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y)$ et dans la direction $\mathbf{e}_z$, respectivement. Et n_1 , n_2 and n_3 sont des entiers non-simultanément nuls.

Nous voulons étudier le phénomène de capture en autorésonance, lorsque les

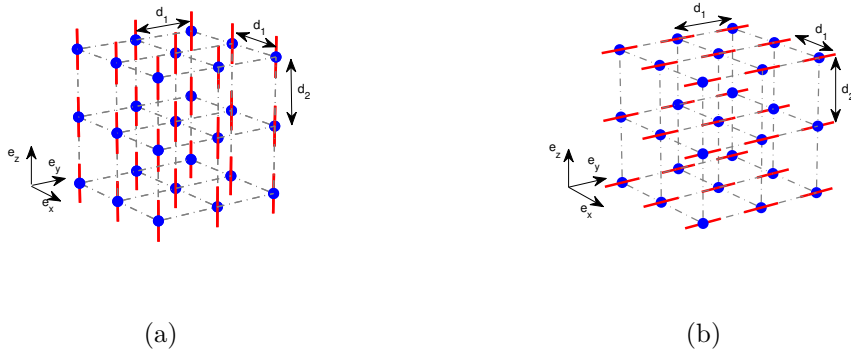


FIGURE 2.17 – (a) Réseau de nanoparticules dont les axes d’anisotropies sont orientés suivant $\mathbf{e}_z$ (en rouge). (b) Réseau de nanoparticules dont les axes d’anisotropies sont orientés suivant $\mathbf{e}_y$ (en rouge).

moments magnétiques sont proches de leur axe d’anisotropie $\mathbf{e}_z$. Alors le champ dipolaire total ressenti par chacun des moments est aussi très proche $\mathbf{e}_z$, *i.e.* $H_{dip}^z \gg H_{dip}^x, H_{dip}^y$. En choisissant donc comme condition initiale d’ensemble des moments magnétiques proches de leur axe d’anisotropie suivant $\mathbf{e}_z$ (Fig. 2.17(a)), les interactions dipolaires agissant sur une nanoparticule i peuvent être prises en compte via un champ dipolaire moyen [10, 130] :

$$\mathbf{H}_{dip,i} = 8pS(\xi)d_1^{-3}\overline{m}_z\mathbf{e}_z \quad (2.90)$$

où $\overline{m}_z$ est le moment magnétique moyen projeté suivant z et calculé en excluant le moment magnétique de la i -ème nanoparticule, p est la probabilité d’occupation des sites (prise égale à 1 dans notre cas) et $S(\xi \equiv d_2/d_1)$ est la fonction de forme décrivant la géométrie de l’ensemble.

$$S(\xi) = \frac{1}{8} \sum_{n_1, n_2, n_3} \frac{2\xi^2 n_3^2 - n_1^2 - n_2^2}{(n_1^2 + n_2^2 + \xi^2 n_3^2)^{5/2}} \quad (2.91)$$

Le signe de S déterminera l’ordre magnétique de l’ensemble : ferromagnétique si $S > 0$ ($\xi < 1$) ou antiferromagnétique si $S < 0$ ($\xi > 1$). Pour des systèmes tendant vers une structure unidimensionnelle dans la direction $\mathbf{e}_z$, les nanoparticules sont plus proches dans cette direction qu’elles ne le sont suivant $\mathbf{e}_x$ ou $\mathbf{e}_y$. Alors d_2 devient petit devant d_1 et les moments vont s’ordonner ferromagnétiquement. Au contraire, dans une géométrie plus planaire c’est d_1 qui devient faible devant d_2 et les moments vont s’ordonner antiferromagnétiquement. Il est également possible de définir une fonction S et un champ dipolaire moyen lorsque les axes d’anisotropie

sont orthogonaux à $\mathbf{e}_z$, par exemple orientés suivant $\mathbf{e}_y$ (Fig. 2.17(b)) :

$$S_y(\xi) = \frac{1}{8} \sum_{n_1, n_2, n_3} \frac{2n_2^2 - n_1^2 - \xi^2 n_3^2}{(n_1^2 + n_2^2 + \xi^2 n_3^2)^{5/2}} \quad (2.92)$$

$$\mathbf{H}_{dip} = 8pS_y(\xi)d_1^{-3}\overline{m}_y\mathbf{e}_y \quad (2.93)$$

Une chaîne de nanoparticules dont les axes d'anisotropie ($\mathbf{e}_y$) sont orthogonaux à l'axe de la chaîne ($\mathbf{e}_z$) présentera alors un ordre antiferromagnétique ($S_y < 0$ quand $\xi < 1$). Et un plan de nanoparticules dont les axes d'anisotropie ($\mathbf{e}_y$) sont dans le plan ($\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y$) produira un ordre faiblement ferromagnétique ($S_y > 0$ quand $\xi > 1$). Enfin, d'après cette théorie, des configurations différentes mais décrites par la même valeur de S se comporteront de la même manière.

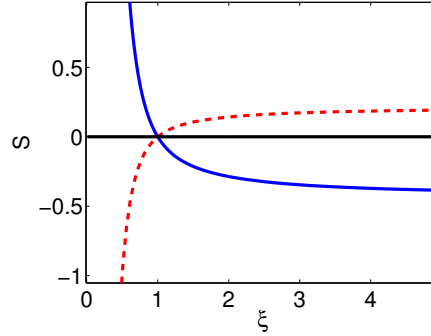


FIGURE 2.18 – La fonction $S(\xi)$ rend compte de la géométrie de l'ensemble de nanoparticules. Si les axes d'anisotropie sont colinéaires à $\mathbf{e}_z$ alors S décroît lorsque ξ augmente (courbe bleue en trait continu), et inversement pour S_y (courbe rouge en pointillés).

Dans cette étude nous n'analysons que le cas où les axes d'anisotropie sont orientés suivant $\mathbf{e}_z$. Les deux configurations extrêmes que nous allons étudier sont illustrées en Fig. 2.19, 2.20 : une chaîne orientée suivant $\mathbf{e}_z$ (dans ce cas $S \rightarrow +\infty$) et une assemblée de nanoparticules distribuées dans le plan ($\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y$) (alors $S \rightarrow -1.129$). La fonction S utilisée est donc celle symbolisée par la courbe bleue de la Fig. 2.18. Cette théorie de champ moyen est exacte lorsque les moments magnétiques sont dirigés suivant $\mathbf{e}_z$ mais devient d'autant plus fautive que ces derniers s'en éloignent. De plus, dans le cas d'un réseau cubique $d_1 = d_2$, donc $\xi = 1$ et $S(1) = 0$. Le champ dipolaire moyen donné par ce modèle est alors nul, ce qui n'a aucun sens.

Dans un premier temps, on considère le plan de nanoparticules de la figure 2.20. Les nanoparticules font 25 nm de diamètre et nous fixons $d_1 = 50$ nm et $d_2 \rightarrow \infty$. Dans cette configuration antiferromagnétique, environ la moitié des moments magné-

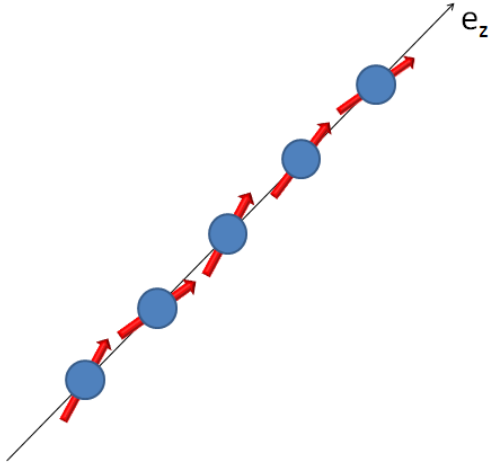


FIGURE 2.19 – Chaîne de nanoparticules dont les axes d'anisotropie sont colinéaires à la chaîne.

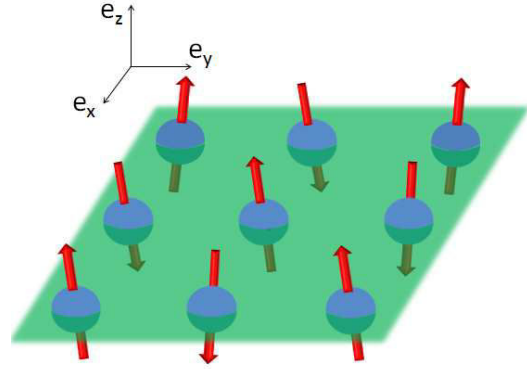


FIGURE 2.20 – Plan de nanoparticules dont les axes d'anisotropie sont orthogonaux à la chaîne.

tiques pointent vers $+\mathbf{e}_z$ et l'autre moitié vers $-\mathbf{e}_z$. Dans nos simulations numériques, après avoir initialisé tous les dipôles suivant $+\mathbf{e}_z$, nous laissons donc d'abord les interactions dipolaires créer l'ordre antiferromagnétique. C'est ce que illustre la figure Fig. 2.21 où l'on peut voir les trajectoires de deux moments magnétiques (projetés sur $\mathbf{e}_z$) représentatifs pris dans l'assemblée : celui en bleu qui se retourne vers $-\mathbf{e}_z$ et celui en rouge qui revient à son orientation initiale. On observe que les interactions dipolaires ont créé l'ordre antiferromagnétique au bout de 5 à 10 ns. Ensuite, à 15 ns, on active le champ tournant $\mathbf{b}_{ac} = \varepsilon (\cos \varphi_d \hat{\mathbf{e}}_x + \sin \varphi_d \hat{\mathbf{e}}_y)$ afin de capturer en autorésonance les moments magnétiques dirigés suivant $+\mathbf{e}_z$ (en rouge). Dans la simulation de la figure 2.21 on a utilisé $\varepsilon = 10\varepsilon_{th}$, ce qui devrait à coup sûr permettre de capturer les dipôles et, peut-être, de les retourner. On remarque tout d'abord que cette excitation n'a aucun effet sur les dipôles pointant vers le bas (en bleu). En fait ils sont maintenus dans cette direction par $\mathbf{b}_{ac}$ car ils précessent naturellement dans le sens opposé à celui de $\mathbf{b}_{ac}$. L'excitation autorésonante annihile tout mouvement de précession pour les dipôles dirigés suivant $-\mathbf{e}_z$.

Mais le champ tournant n'a également que très peu d'effet sur les moments magnétiques que l'on veut inverser (en rouge), même avec une excitation dix fois supérieure à la valeur seuil nécessaire au bon déroulement du retournement par autorésonance. Le dipôle observé ici est effectivement capturé en régime autorésonant, mais le verrouillage de phase est rapidement rompu par les interactions dipolaires. En maintenant une grande partie des moments suivant $-\mathbf{e}_z$ avec l'excitation, l'ensemble est contraint dans un ordre antiferromagnétique par les interactions dipolaires. Le mécanisme d'autorésonance est donc impossible à appliquer à un plan de nanoparticules car les interactions dipolaires s'opposent au processus de retournement en

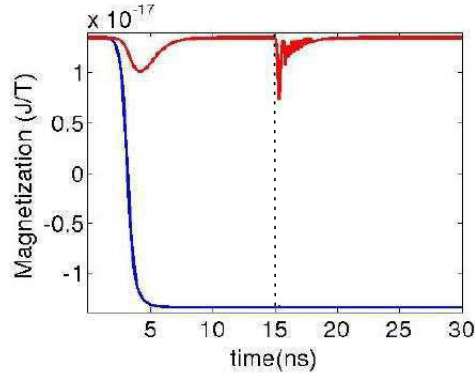


FIGURE 2.21 – Dynamique d’aimantation dans un plan de nanoparticules. Evolution temporelle de M_z pour un moment qui se retourne à cause des interactions dipolaires (bleu) et pour un moment qui revient à son orientation initiale (rouge).

entretenant l’ordre magnétique initial.

On étudie maintenant une chaîne de nanoparticules de 25 nm dont les axes d’anisotropie sont colinéaires à l’axe $\mathbf{e}_z$ de la chaîne. Dans cette configuration, c’est l’ordre ferromagnétique qui est favorisé car $\xi < 1$. On fixe $d_1 = 1\mu$ m et on initialise tous les dipôles dans la même direction. Une fois l’équilibre thermique atteint, on applique le champ tournant $\mathbf{b}_{ac} = \varepsilon (\cos \varphi_d \hat{e}_x + \sin \varphi_d \hat{e}_y)$ afin d’inverser l’aimantation de la chaîne. Cette fois-ci, contrairement au cas planaire précédent, tous les moments magnétiques se retournent de façon cohérente en suivant la même trajectoire (aux fluctuations thermiques près). On peut alors analyser l’effet des interactions dipolaires sur le phénomène de capture en autorésonance. Pour ce faire, on fixe la température à 10 K et on calcule la probabilité de capture en fonction de l’amplitude de l’excitation (Fig. 2.22) pour différentes valeurs de d_2 : 1μ m, 36 nm et 26 nm.

d_2	1μ m	36 nm	26 nm
ξ	1	0.036	0.026
$S(\xi)$	0	6300	25000

TABLE 2.1 – Valeurs de ξ et $S(\xi)$ correspondant aux différentes distances d_2 .

Pour chaque valeur d’amplitude b_{ac} on effectue 1000 simulations et on calcule la probabilité de capture en comptant le nombre de fois où les moments se sont tous retournés. On observe qu’en augmentant la force des interactions dipolaires (donc en rapprochant les nanoparticules), la largeur de transition créée par la température tend à diminuer. Elle va même jusqu’à quasiment s’annuler lorsque les nanoparticules sont en contact pour $d_2 = 26$ nm. Ce phénomène a déjà été observé dans d’autres cas d’applications de l’autorésonance [129]. Les interactions dipolaires ont donc ici une conséquence bénéfique puisqu’elles favorisent un retournement cohé-

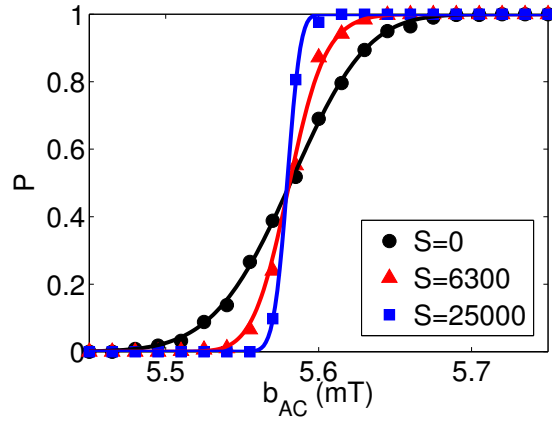


FIGURE 2.22 – Probabilité de capture en fonction de l’amplitude de l’excitation pour des nanoparticules de 25 nm de diamètre organisées en chaîne à une température de $T = 10$ K et pour différentes distances interparticules d_2 : $1 \mu m$ (cercles noirs), 36 nm (triangles rouges) et 26 nm (carrés bleus).

rent de tous les dipôles constituant la chaîne et neutralisent l’effet délétère du bruit thermique sur la capture en autorésonance. Il est à noter par contre qu’en rapprochant les nanoparticules on rallonge le temps de retournement. En effet, dans le cas d’une chaîne diminuer d_2 a pour conséquence d’augmenter le champ dipolaire moyen dont dépend proportionnellement la fréquence de précession. On obtient donc une fréquence de résonance f_r plus élevée, et comme on doit choisir $f_0 > f_r$, le temps de retournement $\tau = f_0/\alpha$ augmente également. Pour expliquer ce comportement, on peut examiner comment les interactions dipolaires dans une chaîne modifient l’équation (2.86). Tout d’abord, si l’on considère la chaîne illustrée en figure 2.19 mais réduite à deux nanoparticules i, j distantes d’une distance $\mathbf{r}_{ij} = r\mathbf{e}_z$, alors le champ dipolaire exercé sur le moment magnétique $\mathbf{m}_i$ par $\mathbf{m}_j$:

$$\begin{aligned}
\mathbf{B}_{dip}^i &= \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{3\mathbf{r}_{ij}(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} - \frac{\mathbf{m}_i}{r_{ij}^3} \right) \\
&= \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{3r(\mu_s r)}{r^5} - \frac{\mu_s}{r^3} \right) \mathbf{e}_z \\
&= \frac{\mu_0 \mu_s}{2\pi r^3} \mathbf{e}_z
\end{aligned} \tag{2.94}$$

Dans le cas d’une chaîne infinie, toujours en supposant $M_z \approx \mu_s$, chaque moment magnétique i ressent la somme des champs magnétiques créés par les autres dipôles j :

$$\begin{aligned}
\mathbf{B}_{dip}^i &= \sum_{j=-\infty, j \neq i}^{+\infty} \mathbf{B}_{dip}^{ji} \\
&= 2 \sum_{j=i+1}^{+\infty} \mathbf{B}_{dip}^{ji} \\
&= 2 \left(\frac{\mu_0 \mu_s}{2\pi r^3} + \frac{\mu_0 \mu_s}{2\pi (2r)^3} + \frac{\mu_0 \mu_s}{2\pi (3r)^3} + \frac{\mu_0 \mu_s}{2\pi (4r)^3} + \dots \right) \mathbf{e}_z \\
&= \frac{\mu_0 \mu_s}{\pi r^3} \left(\sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{n^3} \right) \mathbf{e}_z
\end{aligned} \tag{2.95}$$

où $\mathbf{B}_{dip}^{ji}$ est le champ dipolaire exercé par le dipôle j sur le dipôle i . On reconnaît ici la fonction zêta de Riemann $\zeta(k) = \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{n^k}$. Pour $k = 3$, il a été démontré en 1977 par Roger Apéry [131] que cette fonction vaut $1.2020569\dots$ qui est un nombre irrationnel. C'est la constante d'Apéry. Finalement on a donc :

$$\mathbf{B}_{dip}^i = \frac{\mu_0 \mu_s \zeta(3)}{\pi r^3} \mathbf{e}_z \tag{2.96}$$

Revenons maintenant à l'équation Eq. (2.67), où la composante suivant $\mathbf{e}_z$ du champ magnétique se trouve augmentée par le champ dipolaire :

$$B'_0 = 2KV/\mu_s - B_0 + B_{dip}^i \tag{2.97}$$

Or

$$\Delta b_{th} = \frac{2\kappa\pi}{\gamma} \sqrt{\frac{k_B T \alpha}{\mu_s B'_0}}. \tag{2.98}$$

Donc, en diminuant r pour amplifier les interactions dipolaires on augmente B_{dip}^i et donc B'_0 , ce qui réduit Δb_{th} pour une température donnée.

2.3 Contrôle de la précession par effet spin-torque

Pour l'instant nous avons étudié les effets d'une excitation autorésonante sous la forme d'un champ magnétique oscillant. Toutefois, la fréquence de ce champ magnétique doit décroître de plusieurs GHz en quelques nanosecondes, ce qui semble difficile à réaliser expérimentalement avec la technologie actuelle. On a vu en dé-

but de chapitre que la précession de l'aimantation peut aussi être provoquée par un courant polarisé en spin, et générer un courant de spin possédant les propriétés fréquentielles voulues devrait être plus aisé. En injectant un tel courant dans un matériau magnétique, l'aimantation de ce dernier en sera perturbée par le couplage avec les spins des électrons (effet de "spin torque"). Nous allons donc maintenant étudier la possibilité de contrôler de manière autorésonante l'aimantation d'une nanoparticule à l'aide d'un courant polarisé en spin. Lorsqu'on applique un tel courant, la dynamique d'aimantation est toujours décrite par une équation de type Landau-Lifshitz, mais l'effet du courant de spin est pris en compte via un terme additionnel [132] :

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = \mathbf{\Gamma}_{LL} + \mathbf{\Gamma}_G + \mathbf{\Gamma}_{ST} \quad (2.99)$$

où $\mathbf{m} = \mathbf{m}/\mu_s$ est le vecteur d'aimantation normalisée et $\mathbf{\Gamma}_{LL}, \mathbf{\Gamma}_G, \mathbf{\Gamma}_{ST}$ sont les couples exercés par le champ effectif, par l'amortissement de Gilbert et par le courant polarisé en spins (respectivement). Ces couples s'écrivent :

$$\mathbf{\Gamma}_{LL} = -\gamma\mu_0\mathbf{m} \times \mathbf{H}_{eff} \quad (2.100)$$

$$\mathbf{\Gamma}_G = -\gamma\mu_0\lambda\mathbf{m} \times (\mathbf{m} \times \mathbf{H}_{eff}) \quad (2.101)$$

$$\mathbf{\Gamma}_{ST} = -\gamma\mathbf{m} \times (\mathbf{m} \times \mathbf{I}_s) \quad (2.102)$$

avec $\gamma = 1.76 \times 10^{11} \text{ rad.}(\text{Ts})^{-1}$ le rapport gyromagnétique, et $\mathbf{I}_s = I_s\mathbf{e}_p$ est le courant de spins polarisé suivant le vecteur unitaire $\mathbf{e}_p$. Ici I_s est exprimé en unité de champ magnétique, c'est-à-dire en T. Enfin, le champ magnétique effectif est de la forme $\mathbf{H}_{eff} = 2\frac{KV}{\mu_0\mu_s}m_z\mathbf{e}_z$ dans le cas d'une anisotropie uniaxiale suivant $\mathbf{e}_z$. On néglige dans un premier temps l'amortissement et on réécrit Eq.(2.99) :

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = \widetilde{\mathbf{H}} \times \mathbf{m} \quad (2.103)$$

avec

$$\widetilde{\mathbf{H}} = am_z\mathbf{e}_z - \gamma\mathbf{I}_s \times \mathbf{m} \quad (2.104)$$

où $a = \omega_r = 2\frac{\gamma KV}{\mu_s}$ est la fréquence linéaire du problème. Deux cas particuliers de

polarisation sont possibles. Soit le courant est polarisé perpendiculairement à l'axe d'anisotropie, soit la polarisation est colinéaire à $\mathbf{e}_z$.

2.3.1 Courant de spin polarisé perpendiculairement à l'axe d'anisotropie

On étudie d'abord le cas où le courant de spin est polarisé perpendiculairement à l'axe d'anisotropie de la nanoparticule. On pose alors $\gamma \mathbf{I}_s = J_\perp(t) \mathbf{e}_x$ (le cas $\gamma \mathbf{I}_s = J_\perp(t) \mathbf{e}_y$ est similaire), avec $J_\perp(t) = 2\varepsilon \cos \varphi_d$ où $\varphi_d = \omega_0 t - \alpha t^2/2$. La fréquence de l'excitation $\omega_d = \omega_0 - \alpha t$ décroît donc linéairement dans le temps. Alors :

$$\widetilde{\mathbf{H}} = (am_z - J_\perp m_y) \mathbf{e}_z + J_\perp m_z \mathbf{e}_y \quad (2.105)$$

Ensuite, de manière similaire à ce qui est fait dans la partie (2.2.1) on transforme l'équation de Landau-Lifshitz en un modèle à deux niveaux :

$$i \frac{dA_1}{dt} = \frac{\kappa_0}{2} A_1 + \kappa A_2, \quad (2.106)$$

$$i \frac{dA_2}{dt} = -\frac{\kappa_0}{2} A_2 + \kappa^* A_1 \quad (2.107)$$

où $\widetilde{\mathbf{m}}$ est lié à $A_{1,2}$ par

$$\begin{aligned} m_x &= A_1 A_2^* + A_1^* A_2, \\ m_y &= i (A_1 A_2^* - A_1^* A_2), \\ m_z &= |A_1|^2 - |A_2|^2, \end{aligned} \quad (2.108)$$

et les paramètres κ_0 et κ s'écrivent :

$$\kappa = \frac{1}{2} (\widetilde{H}_x - i \widetilde{H}_y) = -\frac{i}{2} J_\perp m_z = -\frac{i}{2} J_\perp (|A_1|^2 - |A_2|^2) \quad (2.109)$$

$$\kappa_0 = \widetilde{H}_z = am_z - J_\perp m_y = a(|A_1|^2 - |A_2|^2) - i J_\perp (A_1 A_2^* - A_1^* A_2) \quad (2.110)$$

On remarque que les équations (2.106) et (2.107) conservent la population totale car $|A_1|^2 + |A_2|^2 = |\mathbf{m}| = 1$. On cherche maintenant les solutions au couple d'équations (2.106) et (2.107) avec les conditions initiales $A_1 = 1$ et $A_2 = 0$, c'est-à-dire $\mathbf{m} = \mathbf{e}_z$, à un temps $t_0 < 0$ très grand. A cette fin, on pose $A_{1,2} = B_{1,2} e^{i\varphi_{1,2}}$ et on

peut alors réécrire ces équations :

$$\frac{dB_1}{dt} = -\frac{J_\perp}{2}(B_1^2 - B_2^2)B_2 \cos(\Delta\varphi) \quad (2.111)$$

$$\frac{dB_2}{dt} = \frac{J_\perp}{2}(B_1^2 - B_2^2)B_1 \cos(\Delta\varphi) \quad (2.112)$$

$$\frac{d\varphi_1}{dt} = -\frac{\alpha}{2}(1 - 2B_2^2) - J_\perp \left(\frac{B_2}{2B_1}(B_1^2 - B_2^2) - B_1B_2 \right) \sin(\Delta\varphi) \quad (2.113)$$

$$\frac{d\varphi_2}{dt} = \frac{\alpha}{2}(1 - 2B_2^2) - J_\perp \left(\frac{B_1}{2B_2}(B_1^2 - B_2^2) + B_1B_2 \right) \sin(\Delta\varphi) \quad (2.114)$$

avec $\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$. Puis on définit la différence de phase $\phi = \Delta\varphi - \varphi_d - \pi/2$, et en faisant l'approximation de l'onde tournante (on néglige les hautes fréquences) on arrive au système d'équations suivantes pour les variables couplées B_2 et ϕ :

$$\frac{dB_2}{dt} = -\frac{\varepsilon}{2}(B_1^2 - B_2^2)B_1 \sin(\phi) \quad (2.115)$$

$$\frac{d\phi}{dt} = a(1 - 2B_2^2) - \omega_r + \alpha t - \frac{\varepsilon}{2B_1B_2} \cos(\phi) \quad (2.116)$$

Le système est capturé en autorésonance lorsque l'amplitude du courant de spin ε excède une valeur seuil :

$$\varepsilon > \varepsilon_{th} = 0.41a^{-1/2}(2\pi)\alpha^{3/4} \quad (2.117)$$

Pour une nanoparticule de volume $V = 1.41 \times 10^{-26} \text{ m}^3$, de constante d'anisotropie $K = 2.2 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ et portant un moment magnétique de magnitude $\mu_s = 2.36 \times 10^{-20} \text{ J/T}$, on obtient une amplitude seuil ε_{th} de l'ordre de 10^8 s^{-1} pour $\alpha \sim \text{GHz/ns}$. Soit un courant de spin $I_{s,th} \sim \text{mT}$.

Mais en analysant l'équation (2.115) on remarque que B_2 varie de moins en moins au fur et à mesure que B_2 s'approche de B_1 . Et donc, lorsque $m_z = 0$, $\frac{dB_2}{dt} = 0$, le régime autorésonant s'annihile et il est impossible de retourner entièrement l'aimantation par ce procédé via un courant polarisé en spin. En d'autres termes, quelle que soit l'amplitude de l'excitation, on ne peut pas amener le moment magnétique à former un angle supérieur à 90° avec l'axe d'anisotropie en utilisant un courant de spin polarisé perpendiculairement à ce même axe d'anisotropie (cf. Fig.(2.23)). En absence

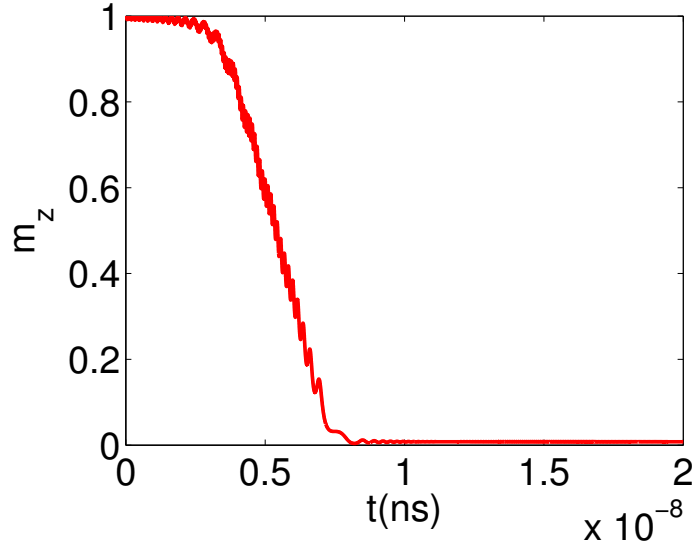


FIGURE 2.23 – Evolution temporelle de m_z lorsque $\mathbf{I}_s$ est polarisé perpendiculairement avec $\varepsilon = 3\varepsilon_{th}$ et $\alpha = 2 \times 10^{18} \text{ Hz}^2$.

d'amortissement, le moment continue ensuite à précesser selon un angle constant. On s'interroge alors sur ce que devient cette dynamique en présence d'amortissement.

2.3.2 Précession entretenue par un courant de spin en présence d'amortissement

On complexifie maintenant le problème en prenant en compte le terme d'amortissement Γ_G dans l'équation (2.99) :

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = -\gamma\mathbf{m} \times (\mu_0\mathbf{H}_{eff} + \mathbf{m} \times (\lambda\mu_0\mathbf{H}_{eff} + \mathbf{I}_s)) \quad (2.118)$$

On cherche notamment à caractériser la stabilité du régime de précession forcée comme dans la partie (2.2.4). Nous allons examiner comment cette stabilité est modifiée lorsqu'on remplace l'excitation magnétique par un courant de spin polarisé. Avec un courant de spin polarisé perpendiculairement à l'axe d'anisotropie, le nouveau champ effectif $\widetilde{\mathbf{H}}'$ s'écrit :

$$\widetilde{\mathbf{H}}' = \lambda am_z m_y \mathbf{e}_x + (J_\perp m_z - \lambda am_z m_y) \mathbf{e}_y + (am_z - J_\perp m_y) \mathbf{e}_z \quad (2.119)$$

Alors, les paramètres κ_0 et κ s'écrivent :

$$\kappa = \frac{1}{2}(\widetilde{H}'_x - i\widetilde{H}'_y) = \frac{im_z}{2}(-J_\perp + 2\lambda a A_1 A_2^*) \quad (2.120)$$

$$\kappa_0 = \widetilde{H}'_z = am_z - J_\perp m_y = a(|A_1|^2 - |A_2|^2) - iJ_\perp(A_1 A_2^* - A_1^* A_2) \quad (2.121)$$

Et on arrive aux équations suivantes :

$$\frac{dB_1}{dt} = -\varepsilon(B_1^2 - B_2^2)B_2 \sin \varphi_d \cos(\Delta\varphi) + \lambda a(B_1^2 - B_2^2)B_1 B_2^2 \quad (2.122)$$

$$\frac{dB_2}{dt} = \varepsilon(B_1^2 - B_2^2)B_1 \sin \varphi_d \cos(\Delta\varphi) - \lambda a(B_1^2 - B_2^2)B_2 B_1^2 \quad (2.123)$$

$$\frac{d\varphi_1}{dt} = -\frac{a}{2}(B_1^2 - B_2^2) \quad (2.124)$$

$$\frac{d\varphi_2}{dt} = \frac{a}{2}(B_1^2 - B_2^2) \quad (2.125)$$

où $\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$ et où l'on a négligé le terme en $\mathcal{O}(\varepsilon)$ dans les deux dernières équations. Comme précédemment, on peut réduire ces quatre équations à un système de deux équations pour l'amplitude B_2 et la différence de phase $\bar{\phi} = \varphi_d - \varphi_2 + \varphi_1$:

$$\frac{dB_2}{dt} = \frac{\varepsilon}{2}(B_1^2 - B_2^2)B_1 \sin \bar{\phi} - \lambda a(B_1^2 - B_2^2)B_2 B_1^2 \quad (2.126)$$

$$\frac{d\bar{\phi}}{dt} = \omega_d - a(B_1^2 - B_2^2) \quad (2.127)$$

Puis on définit $\phi = \bar{\phi} - \pi$ et $x = B_2^2$, ces deux variables sont alors gouvernées par les équations suivantes :

$$\frac{dx}{dt} = -\varepsilon F(x) \sin \phi - 2\lambda G(x) \quad (2.128)$$

$$\frac{d\bar{\phi}}{dt} = 2ax - \Delta \quad (2.129)$$

avec $\Delta = \omega_0 - \omega_d$ et où cette-fois ci $F(x) = (1 - 2x)\sqrt{x(1 - x)}$ et $G(x) = (\omega_0 - 2ax)x(1 - x)$. On trouve alors l'état stationnaire (x_0, ϕ_0) en posant $\frac{d}{dt} = 0$:

$$x_0 = \frac{\Delta}{2a} \quad (2.130)$$

$$\phi_0 = -\frac{2\lambda}{\varepsilon}(\omega_0 - 2ax_0)\frac{\sqrt{x_0(1-x_0)}}{1-2x_0} \quad (2.131)$$

où $\phi_0 \ll 1$ lorsque $\lambda a \ll \varepsilon$. Puis on procède une étude perturbative en posant $x = x_0 + \delta x$ et $\phi = \phi_0 + \delta\phi$ avec $\delta x = \bar{\delta x}e^{i\nu t}$ et $\delta\phi = \bar{\delta\phi}e^{i\nu t}$. La substitution de ces formes dans les équations (2.128) et (2.129) produit un polynôme du second degré en ν similaire à celui de la partie (2.2.4) :

$$\nu^2 - i\lambda f\nu - 2\varepsilon a_1 F(x_0) = 0 \quad (2.132)$$

dont les solutions ν_+ et ν_- sont de la forme

$$\nu_{\pm} = i\frac{\lambda f}{2} \pm \frac{\lambda f}{2} \sqrt{\frac{8a_1 F(x_0) \varepsilon}{\lambda f^2} \frac{1}{\lambda} - 1} \quad (2.133)$$

et où cette fois-ci, en posant $\omega_0 = N\Delta$, la fonction f est différente de celle de la partie (2.2.4) et s'écrit :

$$f = \frac{\Delta}{1-2x_0}(N-3+6x_0-4x_0^2). \quad (2.134)$$

On peut maintenant calculer numériquement les valeurs que prennent ν_+ et ν_- en fonction de la fréquence cible de l'excitation ω_f :

On remarque que, quel que soit la valeur de l'amortissement, les parties imaginaires sont toujours positives et donc le régime forcé amorti est toujours stable. Pour un faible amortissement $\lambda = 0.01$ les parties imaginaires de ν_+ et ν_- sont égales et l'approximation $\lambda/\varepsilon \ll 1$ est donc bien valide. Pour un amortissement plus élevé de $\lambda = 0.5$, $\text{Im}(\nu_+)$ et $\text{Im}(\nu_-)$ se différencient au-delà d'une certaine valeur de ω_f avec $\text{Im}(\nu_+) > \text{Im}(\nu_-)$. Même pour des valeurs de ω_f plus faibles, les deux parties imaginaires sont bien plus grandes que dans le cas d'un faible amortissement. Donc, augmenter l'amortissement rend le régime forcé encore plus stable. On vérifie numériquement que l'on peut entretenir la précession du moment magnétique pour n'importe quel angle de précession dans l'intervalle $\left[0, \frac{\pi}{2}\right]$.

Sur les figures (2.25(a)) et (2.25(b)) on remarque qu'il est effectivement possible de forcer le moment magnétique à précesser à des angles bien supérieurs à 45° , en

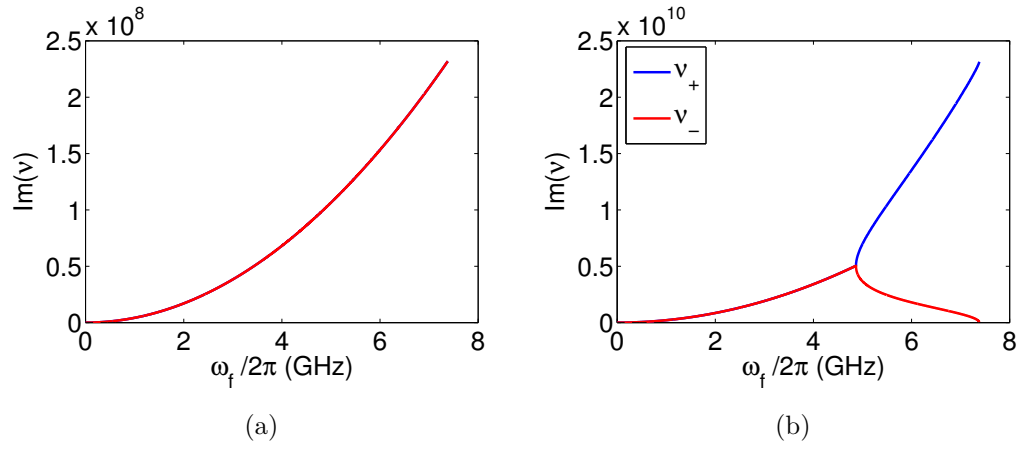


FIGURE 2.24 – (a) Parties imaginaires de $\nu_{\pm}$ pour $\lambda = 0.01$, les deux courbes sont confondues. (b) Parties imaginaires de $\nu_{\pm}$ pour $\lambda = 0.5$. Notons que les échelles en ordonnées sont différentes.

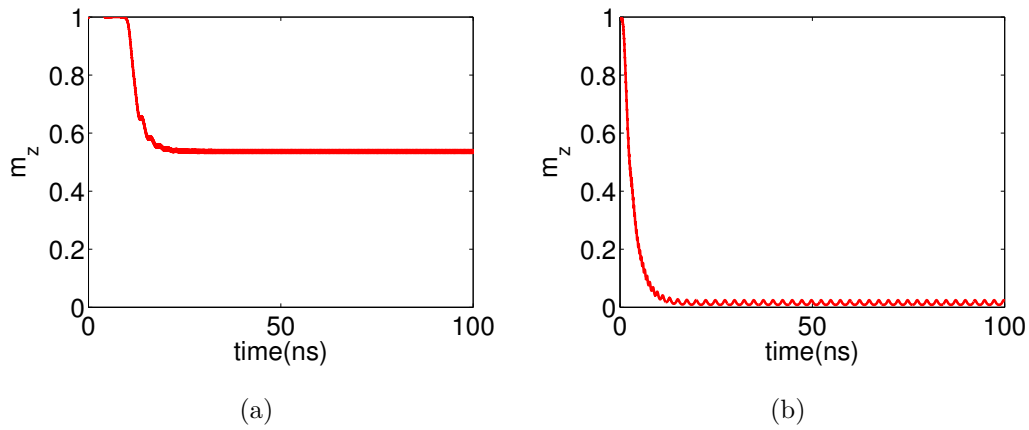


FIGURE 2.25 – (a) Projection du moment magnétique suivant $\mathbf{e}_z$ pour $\frac{\omega_f}{2\pi} = 4$ GHz. (b) Evolution temporelle de m_z pour $\frac{\omega_f}{2\pi} = 0.2$ GHz.

l'occurrence 57° (2.25(a)) et 88° (2.25(b)). La seule contrainte repose sur l'amplitude de l'excitation qu'il faut augmenter si l'on veut un angle de précession plus grand. Dans nos simulations, on a utilisé un courant I_S de 6.3 mT pour un angle de 57° , alors qu'un courant de 11.3 mT est nécessaire pour forcer un angle de 88° .

2.3.3 Courant de spin polarisé parallèlement à l'axe d'anisotropie

On examine maintenant le cas d'un courant polarisé suivant $\mathbf{e}_z$, et sans amortissement. Alors, cette-fois $\gamma\mathbf{I}_s = -J_\parallel(t)\mathbf{e}_z$ et donc :

$$\widetilde{\mathbf{H}} = am_z\mathbf{e}_z - J_\parallel(m_y\mathbf{e}_x - m_x\mathbf{e}_y) \quad (2.135)$$

Puis,

$$\kappa = \frac{1}{2}(\widetilde{H}_x - i\widetilde{H}_y) = -\frac{i}{2}J_\parallel(m_x - im_y) = -iJ_\parallel A_1 A_2^* \quad (2.136)$$

$$\kappa_0 = \widetilde{H}_z = a(|A_1|^2 - |A_2|^2) = \omega_0 - 2a|A_2|^2 \quad (2.137)$$

Alors les équations (2.106) et (2.107) deviennent :

$$i\frac{dA_1}{dt} = \frac{a}{2}(|A_1|^2 - |A_2|^2)A_1 - iJ_\parallel A_1 |A_2|^2 \quad (2.138)$$

$$i\frac{dA_2}{dt} = -\frac{a}{2}(|A_1|^2 - |A_2|^2)A_2 + iJ_\parallel A_2 |A_1|^2 \quad (2.139)$$

Comme dans le cas précédent, on pose $A_{1,2} = B_{1,2}e^{i\varphi_{1,2}}$ et on trouve les équations suivantes :

$$\frac{dB_1}{dt} = -J_\parallel B_1 B_2^2 \quad (2.140)$$

$$\frac{dB_2}{dt} = J_\parallel B_2 B_1^2 \quad (2.141)$$

$$\frac{d\varphi_1}{dt} = -\frac{a}{2}(B_1^2 - B_2^2) \quad (2.142)$$

$$\frac{d\varphi_2}{dt} = \frac{a}{2}(B_1^2 - B_2^2) \quad (2.143)$$

On voit tout de suite que la variation de B_2 (et donc de B_1) est indépendante de la différence de phase $\delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$. Or, c'est par le contrôle de la phase que l'autorésonance fonctionne. Le déphasage $\delta\varphi$ entre A_1 et A_2 représente en fait la phase du moment magnétique. Chercher à capturer et contrôler la précession du moment magnétique par un verrouillage en phase n'a donc pas beaucoup de sens ici, et appliquer une excitation oscillante chirpée ne fait que compliquer les choses sans effet bénéfique particulier.

Par séparation des variables suivie d'une intégration, on trouve la solution pour B_2 :

$$B_2^2(t) = \frac{B_2^2(0)e^{2\Gamma}}{B_1^2(0) + B_2^2(0)e^{2\Gamma}} \quad (2.144)$$

où $\Gamma = \int_0^t J_{\parallel} dt$. Si Γ est suffisamment grand, alors $B_2 \rightarrow 1$ si $B_2(0) \neq 0$. Il est donc possible de retourner entièrement l'aimantation à condition que le moment magnétique initial ne soit pas exactement aligné sur l'axe d'anisotropie.

On remarque sur la figure (2.26) que l'expression analytique de $B_2(t)$ de l'équation (2.144) correspond parfaitement à la solution de l'équation de Landau-Lifshitz. Pour réaliser cette figure, le moment magnétique a été initialisé avec un angle de 1° par rapport à l'axe d'anisotropie, et un courant de $I_S = 3$ mT a été utilisé. En augmentant l'amplitude du courant de spin le retournement est plus rapide. Il suffit que $J_{\parallel}$ soit une simple fonction créneau, ou un pulse de forme quelconque mais sans oscillations, pour retourner l'aimantation. On pourra utiliser au préalable un courant de spin polarisé perpendiculairement afin d'amener le moment magnétique à un certain angle de précession avant d'activer un courant de spin $J_{\parallel}$ pour retourner l'aimantation. L'idéal serait de pouvoir maintenir le moment magnétique en précession avec un angle de 90° afin de minimiser l'amplitude de $J_{\parallel}$ nécessaire.

2.4 Conclusion préliminaire

Dans ce chapitre, nous avons montré analytiquement et numériquement que le mécanisme d'autorésonance peut être exploité afin de contrôler et d'optimiser le

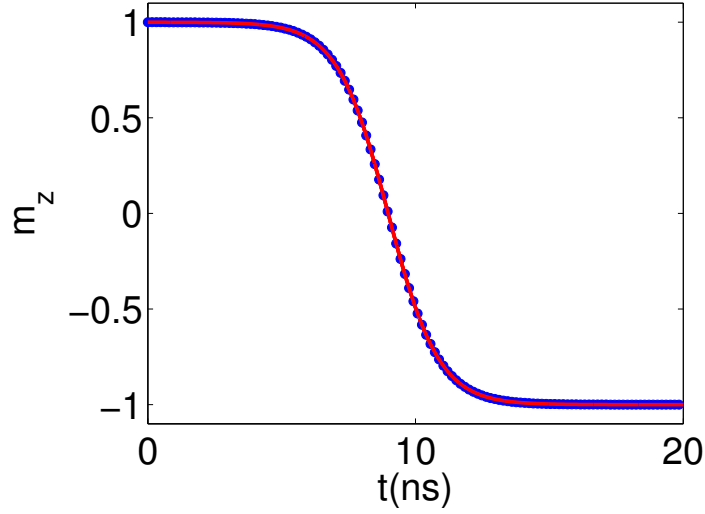


FIGURE 2.26 – Evolution temporelle de m_z lorsque $\mathbf{I}_s$ est polarisé parallèlement à $\mathbf{e}_z$. La droite rouge est la trajectoire de m_z donnée par l'intégration numérique de l'équation de Landau-Lifshitz, tandis que les points bleus donnent la trajectoire de m_z reconstituée à partir des valeurs de $B_2(t)$ (Eq.(2.144)).

retournement de l'aimantation d'une ou plusieurs nanoparticules.

Lorsque l'excitation autorésonante prend la forme d'un champ magnétique oscillant, elle permet de réduire efficacement l'amplitude du champ de retournement. Barros *et al.* [100] avaient déjà montré qu'un champ magnétique oscillant permet de réduire le champ de retournement. En reprenant leurs paramètres et leur configuration, mais cette fois-ci en exploitant l'autorésonance, nous avons réussi à retourner l'aimantation de la nanoparticule avec $B_0 = 0.1$ T et $b = 11$ mT soit une réduction de 30% comparé aux valeurs de Barros *et al.*. Sans champ oscillant, le champ de retournement vaudrait $B_0 = 0.2$ T. En utilisant l'autorésonance, on a donc réduit cette valeur de moitié. Dans l'absolu, il n'y a en fait même pas besoin d'appliquer un champ de retournement statique, un champ magnétique oscillant chirpé de quelques mT suffit. Sur la base d'un modèle à deux niveaux, nous avons pu prédire quantitativement l'effet de seuil du régime autorésonant ainsi que les effets de l'amortissement, de la température et des interactions dipolaires. Concernant le seuil autorésonant, nous avons vérifié la loi d'échelle caractéristique $b_{th} \propto \alpha^{3/4}$ qui relie l'amplitude de l'excitation b au taux de variation de la fréquence α . L'amortissement a pour principal effet de modifier légèrement cette valeur seuil. La température crée une largeur de transition autour de la valeur seuil, et les interactions dipolaires peuvent dans certaines configurations s'opposer à l'agitation thermique et réduire cette largeur de transition. Le rôle de l'interaction dipolaire a été étudié dans ce chapitre dans l'approximation de champ moyen, mais nous avons montré que le calcul exact

des interactions produit qualitativement le même effet. Toujours dans le cadre d'une excitation magnétique, nous avons analysé la stabilité du régime forcé amorti de précession à angle fixe. Nous avons montré qu'il est possible d'entretenir un tel régime lorsque l'angle de précession est inférieur à 45° . Pour un angle supérieur, le régime est instable et le moment magnétique rejoint l'une de ses deux orientations stables. Les simulations numériques sont en bon accord avec cette prédiction puisqu'elles indiquent un angle critique de 50° .

Enfin, nous avons également étudié le cas où l'excitation est un courant de spin polarisé dont l'amplitude oscille dans le temps. Nous avons montré qu'un courant polarisé perpendiculairement à l'axe d'anisotropie permet de capturer le moment magnétique en autorésonance mais qu'il est impossible de l'amener au-delà du plan perpendiculaire à l'axe d'anisotropie, c'est-à-dire un angle de précession de 90° . Nous avons ensuite examiné l'effet d'un courant polarisé parallèlement à l'axe d'anisotropie. Cette configuration est connue et largement utilisée dans les expériences de "spin torque", elle permet d'inverser entièrement l'aimantation de la nanoparticule. Nous re-démontrons ce mécanisme à l'aide du modèle à deux niveaux. L'objectif serait donc de combiner les deux types de courant de spin, c'est-à-dire éloigner le plus possible le moment magnétique de son axe d'anisotropie en maintenant sa trajectoire de précession à un angle donné à l'aide d'un courant polarisé perpendiculairement, puis enclencher un courant polarisé colinéairement pour retourner totalement l'aimantation. Nous avons alors montré qu'il est possible d'entretenir la précession du moment magnétique à un angle fixe en présence d'amortissement pour n'importe quel angle de précession entre 0 et 90° . Ce qui n'était pas possible avec une excitation magnétique qui limite l'angle de précession à 45° .

Chapitre 3

Etude de l'effet du désordre sur l'intensité de l'interaction dipolaire

3.1 Introduction

L'assemblage structuré et contrôlé de nanoparticules est d'un grand intérêt pour différents types d'applications, que ce soit pour le stockage magnétique [18, 19], en tant que capteurs [20, 21], ou encore dans le domaine du transport électronique [22, 23, 24]. Toutefois, l'étude et la compréhension de la corrélation entre l'arrangement spatial et l'ordre magnétique est primordial. En effet, dans ces métamatériaux, c'est l'interaction dipolaire qui est à l'origine de l'ordre magnétique. Et cette dernière dépend fortement de la dimensionalité de la structure, des positions des nanoparticules, de la densité,... Bon nombre de ces applications nécessitent une grande perfection au niveau de l'organisation géométrique des nanoparticules. Il est possible de contrôler les interactions dipolaires en structurant l'assemblée de nanoparticules, mais les nanoparticules s'organisent souvent de manière complexe dans des arrangements parfois difficiles à expliquer. Le phénomène d'auto-assemblage des nanoparticules sur un substrat peut créer des structures très ordonnées prenant la forme de monocouches en réseaux carrés ou hexagonaux [133], ou encore de supracristaux en trois dimensions atteignant plusieurs millimètres [134]. Bien que la préparation d'assemblées structurées de nanoparticules s'est améliorée au cours de ces dernières années [135], les limitations techniques associées à leur synthèse expérimentale empêchent d'améliorer la structuration des ensembles de nanoparticules. Toutefois, la préparation d'assemblées bidimensionnelles, comme une monocouche par exemple, permettant un fort contrôle topographique est maintenant bien ac-

quise. Contrairement aux assemblées en trois dimensions comme les poudres, il a été montré que les propriétés collectives des monocouches sont améliorées par l'anisotropie de forme qui intensifie les interactions dipolaires [136, 16]. L'assemblage de nanoparticules par la technique de Langmuir-Blodgett permet de contrôler la distance interparticules a entre 1 et 10nm. Cette approche a permis de confirmer une évolution linéaire de la température de blocage en fonction de $1/a^3$ [54]. Il existe cependant un paramètre encore difficile à maîtriser : le désordre. C'est un paramètre ayant une influence critique sur les propriétés collectives, mais qui reste difficile à étudier d'un point de vue uniquement expérimental.

Une approche théorique offre donc une alternative complémentaire intéressante [137, 8, 138, 139, 49, 9]. Quelques études numériques [139, 64] s'étant portées sur le sujet ont montré un résultat étonnant : le désordre structural n'aurait que peu d'influence sur l'ordre magnétique. Les configurations magnétiques d'un ensemble de nanoparticules en phase amorphe et en phase cristalline seraient même très similaires [64]. Néanmoins, à notre connaissance, peu d'études proposent une analyse à la fois expérimentale et théorique [64] de l'effet du désordre. Dans cette partie, nous menons une étude numérique de l'effet du désordre chimique et de la densité sur l'intensité des interactions dipolaires magnétiques dans une monocouche de nanoparticules. Les caractéristiques magnétiques intrinsèques des nanoparticules correspondent à celles de nanoparticules d'oxyde de fer de 10nm de diamètre afin de pouvoir comparer les résultats décrits ici avec des résultats expérimentaux pré-existants de monocouche obtenues par la technique de Langmuir-Blodgett. On étudie la modification des interactions dipolaires en fonction de l'arrangement spatial des nanoparticules, c'est-à-dire en fonction de la distance interparticules et de leur organisation géométrique. Les propriétés collectives sont examinées en reproduisant des distributions en températures de courbes d'aimantation (ZFC), d'énergie dipolaire, d'énergie de Zeeman et d'orientations des moments magnétiques dans l'échantillon. Notre analyse s'appuie également sur des courbes ZFC expérimentales.

3.2 Courbes ZFC et effet des interactions dipolaires sur la température de blocage

Les nanoparticules que l'on considère sont caractérisées par le fait qu'elles deviennent superparamagnétiques au-delà d'une certaine température appelée la température de blocage T_B . En effet, dans le cas d'une anisotropie uniaxiale, la barrière d'énergie qui sépare les deux orientations préférentielles de l'aimantation est proportionnelle à KV . Si l'énergie thermique $k_B T$ devient du même ordre de grandeur

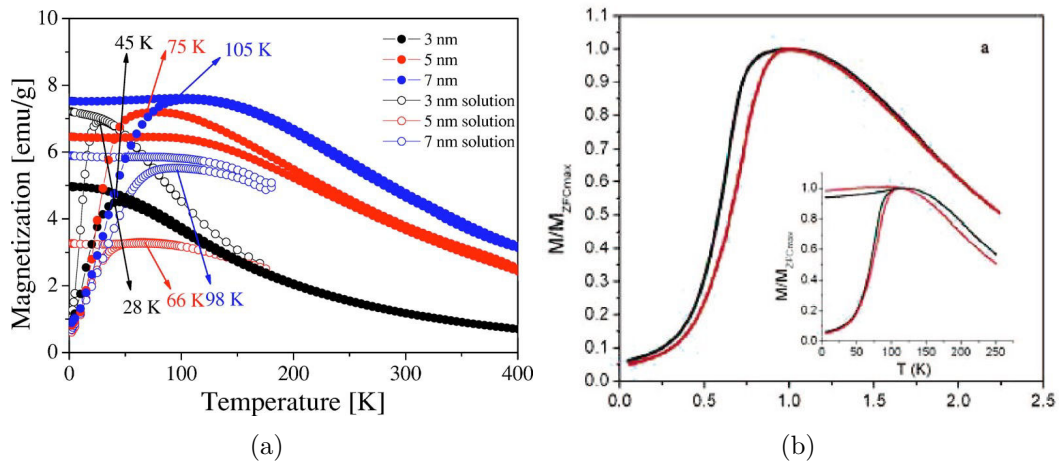


FIGURE 3.1 – (a) Courbes FC/ZFC de nanoparticules de Fe_3O_4 monodisperses de différentes tailles disposées en poudre ou dispersées en solution, d’après Bae *et al.* [15]. (b) Courbes ZFC de nanoparticules ordonnées en supracristaux (rouge) ou en phase amorphe (noir), d’après Pileni [140].

que cette barrière d’énergie, alors le macrospin fluctue entre ces deux orientations le long de l’axe d’anisotropie. Le tracé d’une courbe ZFC (Zero Field Cooled) est une des méthodes expérimentales qui permet de déterminer la température de blocage d’un ensemble de nanoparticules magnétiques. Les figures (3.1(a)) et (3.1(b)) illustrent des exemples de ce type de courbe. Dans ce processus, l’échantillon est d’abord refroidi à une température de l’ordre de quelques kelvins sans champ magnétique externe. Si les axes d’anisotropie sont orientés aléatoirement, alors l’aimantation totale de l’échantillon est à peu près nulle puisque les contributions de tous les macrospins s’annulent. Ensuite, un champ magnétique externe est appliqué et la température est graduellement augmentée. L’élévation de température permet à chaque macrospin de surmonter sa barrière d’énergie anisotropique et de s’aligner avec le champ magnétique qui lui est appliqué. Lorsque la température s’approche de T_B , de plus en plus de moments magnétiques passent de l’état bloqué à l’état superparamagnétique et deviennent ainsi capables de s’aligner sur le champ magnétique. Alors l’aimantation de l’échantillon augmente très rapidement jusqu’à une valeur maximum. A des températures supérieures à T_B , les moments magnétique fluctuent aléatoirement et l’aimantation mesurée (moyennée temporellement) décroît peu à peu vers zéro.

La forme d’une courbe ZFC dépend non-seulement des propriétés intrinsèques des nanoparticules mais aussi des caractéristiques d’ensemble. Par exemple, sur la figure de Bae *et al.* (Fig;(3.1(a))) on voit qu’en augmentant la taille des nanoparticules le maximum de la courbe ZFC est déplacé vers les hautes températures, ce qui est logique puisque la température de blocage est plus grande. On voit aussi que, à tailles égales, des nanoparticules dispersées dans un fluide ont une température de blocage

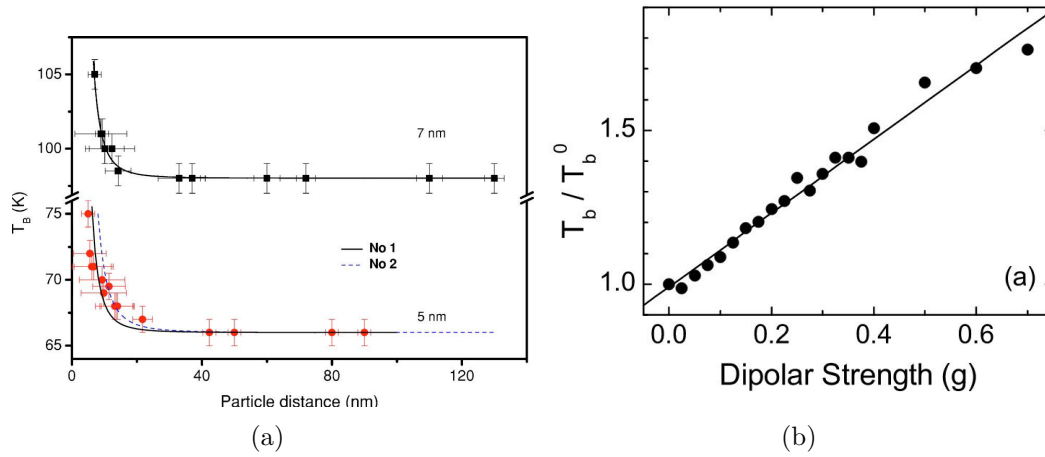


FIGURE 3.2 – (a) Température de blocage en fonction de la distance interparticule, résultats expérimentaux d’après Bae *et al.* [15]. (b) Température de blocage en fonction de $1/a^3$, résultats de simulations d’après Kechrakos et Trohidou [9].

plus faible que celles en poudre. D’après Bae *et al.*, lorsqu’elles sont en solution les nanoparticules sont plus éloignées les unes des autres et la réduction de l’intensité des interactions dipolaires entraîne une diminution de la température de blocage. La distance interparticule n’est pas la seule variable collective qui influe sur la courbe ZFC. Sur la figure (3.1(b)) on voit que le désordre modifie légèrement l’allure de la courbe ZFC. La position du maximum d’aimantation reste quasiment inchangée mais la courbe est plus large dans le cas désordonné. On peut comprendre une courbe ZFC d’un ensemble de nanoparticules comme une superposition des courbes ZFC de chaque nanoparticules, chacune possédant sa propre température de blocage. Un élargissement de la courbe ZFC global indique donc une distribution de température de blocage plus étendue. Or dans un ensemble désordonné, l’environnement de chaque nanoparticule est plus varié que dans un ensemble ordonné, ce qui explique de plus grandes différences entre les températures de blocage.

Un moyen courant pour faire varier l’intensité des interactions dipolaires consiste à jouer sur la distance interparticule, notée a . En effet, l’énergie dipolaire varie en a^{-3} . Expérimentalement, il a été montré que la température de blocage augmente lorsque la distance interparticule diminue [15, 141, 16]. Plus précisément, il semble communément admis que T_B est une fonction linéaire de a^{-3} , même si Frankamp *et al.* ont observé deux régimes différents sur des nanoparticules d’oxyde de fer. D’après ces derniers, pour de faibles distances T_B varie en a^{-3} tandis qu’au delà d’une certaine distance T_B varie en $a^{-0.6}$.

La dimensionnalité de la structure a aussi son importance. D’après Poddar *et al.* [16], si les nanoparticules sont organisées en monocouche la température de blocage

de l'ensemble sera plus élevée que si elles sont arrangées en multicouches.

Les méthodes numériques peuvent se résumer en deux catégories. La première consiste en une version simplifiée de l'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert, prise dans la limite d'un fort amortissement et où les interactions dipolaires sont soit traitées en champ moyen soit ignorées au-delà d'une distance de "cut-off" [64]. La deuxième, plus fréquente, repose sur une approche de type Monte Carlo, où on ne simule la dynamique d'aimantation comme avec l'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert mais on cherche plutôt la configuration magnétique qui minimise l'énergie libre. Ces deux méthodes sont équivalentes dans la limite thermodynamique, mais vu la complexité du calcul numérique des interactions dipolaires il est préférable de simuler un système de taille raisonnable pendant très longtemps plutôt qu'un très grand ensemble de nanoparticules. La méthode de Monte Carlo est donc plus adaptée, d'autant que seules les configurations magnétiques d'équilibre nous intéressent. A l'aide d'approches de Monte Carlo adaptées, il a été montré que la température de blocage est modifiée par l'interaction dipolaire [51, 142, 53] et qu'elle dépend linéairement de a^{-3} [9, 51, 52]. Cet effet est interprété comme une augmentation de la barrière d'anisotropie de chaque nanoparticule. Une approche numérique permet aussi de créer de manière précise et contrôlée différents types de désordre dans le réseau de nanoparticules. Par exemple on peut aisément modifier la densité surfacique d'une monocouche [52]. Dans ce cas, si l'on compare les courbes ZFC correspondant à une densité de 100% et de 80%, bien que l'aimantation totale de la monocouche ait diminué d'à peu près 10% la température de blocage reste sensiblement la même. Il est également possible d'attribuer des positions aléatoires aux nanoparticules [139, 64]. Brinis *et al.* ont utilisé une technique de Monte Carlo pour calculer des courbes de susceptibilité magnétique d'une monocouche de nanoparticules possédant une maille carrée et où les axes d'anisotropie sont tous parallèles entre eux et orientés dans le plan de la monocouche. Étonnamment, il n'existe aucune différence significative entre les courbes du cas ordonné et du cas désordonné. En optant pour une approche dynamique basée sur l'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert avec un fort amortissement, Varòn *et al.* [64] ont observé que la structure magnétique créée par les interactions dipolaires dans une monocouche reste globalement inchangée si l'on perturbe aléatoirement les positions des nanoparticules. Le seul effet notable est une réduction de l'aimantation de l'ensemble. Ces observations sont corroborées par des mesures expérimentales.

En fait, peu d'études analysent l'effet du désordre sur l'allure de la courbe ZFC par des moyens à la fois théoriques et expérimentaux. Par exemple, Kechrakos et Trohidou [52] ont examiné l'effet de la densité surfacique d'une monocouche sur les courbes ZFC à l'aide de résultats expérimentaux et numériques. Aussi, le concept

de désordre peut avoir différentes significations et prendre des formes très variées. Le moyen le plus courant de créer du désordre est de perturber les positions de toutes les nanoparticules, ou bien d'attribuer différentes tailles aux nanoparticules en accord avec une certaine distribution. Mais, à notre connaissance, il n'existe aucune étude dans laquelle le désordre est créé par la suppression d'un certain nombre de nanoparticules tout en préservant la structure ordonnée des nanoparticules restantes. Or nous pensons que ce type de désordre est adapté à la description des monocouches que nous voulons étudier, dans lesquelles il existe un ordre local sur une distance de 20 nm [143]. Déplacer toutes les nanoparticules aléatoirement ne rendrait pas compte de cet ordre local.

Dans ce chapitre, nous allons caractériser les propriétés collectives d'une assemblée bidimensionnelle de nanoparticules magnétiques à l'aide d'un algorithme de type Monte Carlo où la modification aléatoire est une rotation du moment magnétique. Afin de pouvoir comparer nos résultats aux données expérimentales, nous considérons des nanoparticules d'oxyde de fer de 10 nm de diamètre assemblée sur un réseau hexagonal. L'interaction dipolaire est calculée de manière exacte, et dépend donc sensiblement de l'arrangement spatial. C'est-à-dire qu'elle est fonction non-seulement de la distance interparticulaire mais aussi de l'organisation des nanoparticules dans la monocouche. Nous examinerons l'influence du désordre en fonction de la distance interparticulaire et en fonction du nombre de défauts dans la monocouche. Les propriétés magnétiques collectives sont déterminées à partir de distributions de courbes d'aimantation dépendantes de la température, mais aussi par des considérations énergétiques et en calculant des distributions d'angles d'aimantation.

3.3 Modèle et approche numérique

On considère une assemblée monodisperse de nanoparticules magnétiques possédant une anisotropie uniaxiale et répartie sur un réseau hexagonal bidimensionnel (comme le montre les images de l'échantillon expérimental en figures (3.3(a)), (3.3(b))) et (3.3(c))). Les nanoparticules considérées sont monodomaines pour un diamètre σ inférieur à 30 nm [6, 144], on travaillera donc sous l'hypothèse du macrospin. Ces nanoparticules de 10 nm de diamètre ont une constante d'anisotropie $K = 2.82 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ et portent un moment magnétique de magnitude $\mu_s = 2.5 \times 10^4 \mu_b = 2.32 \times 10^{-19} \text{ J/T}$. Les axes d'anisotropie sont orientés aléatoirement dans le plan $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y)$ formé par le film monocouche, et les nanoparticules occupent les sites d'un réseau hexagonal de paramètre de maille $a \geq \sigma + 2.5 \text{ nm}$. On applique un faible champ magnétique $\mathbf{B}_{ext}$ de magnitude 7.5 mT et orienté dans le

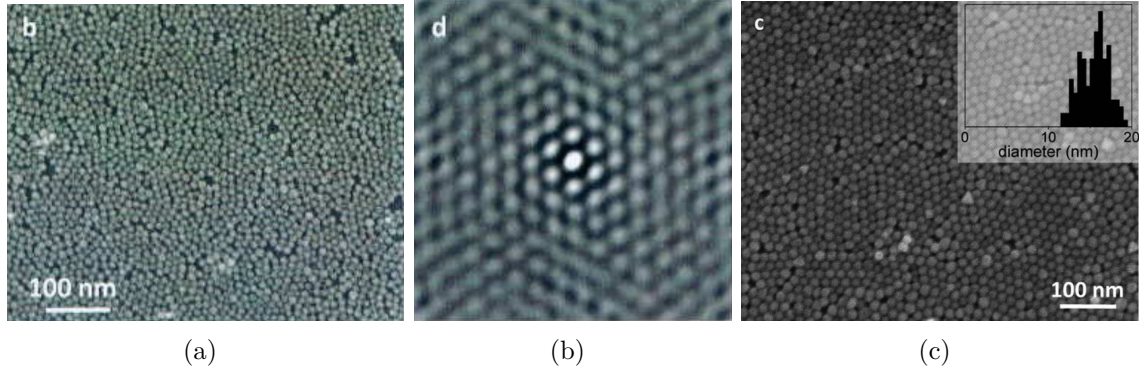


FIGURE 3.3 – (a) Images MEB d’une monocouche de nanoparticules de 10nm de diamètre fabriquée par la technique de Langmuir-Blodgett [143]. (b) Spectre d’autocorrélation de l’image MEB [143]. (c) Image MEB d’une monocouche de nanoparticules de 16nm de diamètre fabriquée par la technique de Langmuir-Blodgett [136]

plan du film. Alors, l’énergie d’une nanoparticule i s’écrit :

$$E_i = E_{an}^i + E_z^i + E_{dip}^i \quad (3.1)$$

où E_{an} est l’énergie d’anisotropie, E_z l’énergie de Zeeman et E_{dip} l’énergie dipolaire. On définit θ_i l’angle entre le moment magnétique $\hat{m}_i = \mathbf{M}_i/\mu_s$ et l’axe d’anisotropie, et $\mathbf{r}_i$ la position de la i -ème nanoparticule. Les différentes énergies s’écrivent alors :

$$E_{an}^i = KV \sin^2 \theta_i \quad (3.2)$$

$$E_z^i = -\mathbf{M}_i \cdot \mathbf{B}_{ext} \quad (3.3)$$

$$E_{dip}^i = \sum_{j \neq i} \frac{\mu_0 \mu_s^2}{4\pi |\mathbf{r}_{ij}|^3} (\hat{m}_i \cdot \hat{m}_i - 3(\hat{m}_i \cdot \hat{r}_{ij})(\hat{m}_i \cdot \hat{r}_{ij})) \quad (3.4)$$

avec $\mathbf{r}_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ est la distance centre à centre entre deux nanoparticules i et j , et $\hat{r}_{ij}$ est le vecteur distance unitaire.

L’énergie potentielle est donc déterminée par l’orientation relative entre les moments magnétiques et leur propre orientation vis-à-vis du champ magnétique externe et vis-à-vis de leur axe d’anisotropie. On cherche à amener la monocouche de nanoparticules dans sa configuration magnétique d’équilibre correspondant à une température donnée, c’est pourquoi nous avons opté pour une approche de type Monte Carlo [138, 139, 49, 9]. L’algorithme de Metropolis [145] est utilisé pour relaxer

vers une distribution de Boltzmann en choisissant la configuration la plus favorable énergétiquement sous les perturbations de l'agitation thermique. Un pas de Monte Carlo consiste à désigner une nanoparticule au hasard dans le système au temps t d'énergie E_t et modifier aléatoirement son moment magnétique. Puis on décide à l'aide de l'algorithme de Metropolis si ce nouvel état test d'énergie E_{test} peut être accepté ou doit être rejeté en se basant sur la différence d'énergie $\Delta E = E_{test} - E_t$. L'état test est accepté avec une probabilité valant 1 si ΔE est négatif, ou choisie dans la distribution $\exp(-\Delta E/k_B T)$ sinon. S'il est accepté, alors $E_{t+\Delta t} = E_t + \Delta E$. A basse température cet algorithme tend à accepter essentiellement des états d'énergie plus faible, mais plus la température est élevée plus la probabilité de faire un saut d'énergie positif est élevée. La modification aléatoire en question est en fait une rotation du moment magnétique. En pratique, on attribue une nouvelle orientation au macropsin prise dans une distribution uniforme. Il est important que cette distribution soit uniforme si l'on veut que notre algorithme échantillonne l'espace des phases de manière efficace et dans son intégralité. Par exemple, créer un tel vecteur en générant trois composantes aléatoires (M_x, M_y, M_z) à partir d'une distribution uniforme ne vérifie pas cette condition. En effet, le nouveau moment magnétique sera uniformément distribué dans un cube, mais après renormalisation la distribution de probabilité sera plus élevée selon les axes diagonaux du cube (voir Fig.(3.4(b))). Dans ce cas, la probabilité de transition d'une orientation diagonale vers n'importe quelle autre direction est bien plus faible que la transition inverse et l'algorithme sera déficient. Il en va de même si l'on travaille en coordonnées sphériques. En piochant aléatoirement deux angles (θ, ϕ) dans des distributions uniformes $([0, \pi], [0, 2\pi])$, la distribution finale du vecteur sera plus dense au niveau des pôles de la sphère unitaire (voir Fig.(3.4(a))). Il existe différentes méthodes pour générer un vecteur aléatoire uniformément réparti dans la sphère unitaire, celle que nous avons choisi se déroule de la façon suivante :

```

r=rand(U([0,1]));
R=rand(U([0,1]));
theta=acos(1-2*r);
phi=2*pi*R;
vx=sin(theta)*cos(phi);
vy=sin(theta)*sin(phi);
vz=cos(theta);

```

La distribution résultante du vecteur $\mathbf{v}$ ainsi généré est illustrée sur la figure (3.4(c))

Toutefois, d'un point de vue physique, l'amplitude de la rotation est limitée

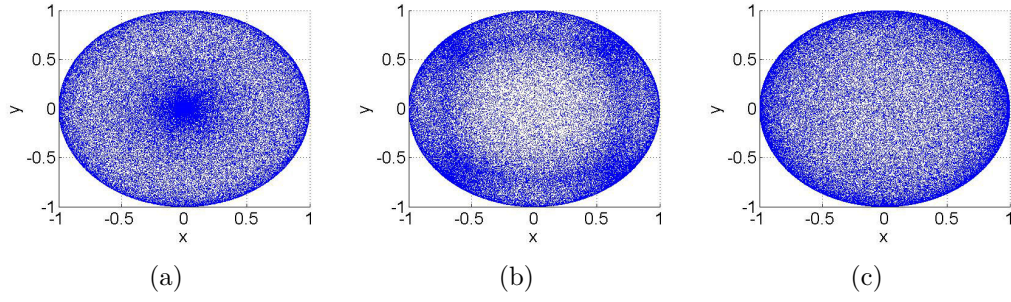


FIGURE 3.4 – (a) Distribution de probabilité projetée sur la sphère unitaire (vue du dessus) d’un vecteur aléatoire créé en générant uniformément deux angles (θ, ϕ) sur 10^4 réalisations. (b) Distribution de probabilité d’un vecteur aléatoire créé en générant uniformément trois composantes (M_x, M_y, M_z) sur 10^4 réalisations. (c) Distribution de probabilité d’un vecteur aléatoire créé via notre méthode.

par la température. Aussi, afin de maximiser la convergence sans modifier l’état d’équilibre fourni par la simulation de Monte Carlo, on aimerait maintenir le facteur d’acceptation d’un nouvel état au plus proche de 50%. On limite alors l’orientation du nouveau vecteur d’aimantation à un cône, dont le rayon dépend de la température. En supposant que l’on ait déjà un vecteur $\mathbf{v}_1$ aléatoire obtenu par la méthode précédente, l’algorithme qui permet de générer un autre vecteur $\mathbf{M}'$ uniformément réparti dans un cône d’ouverture α à partir de $\mathbf{v}_1$ et $\mathbf{M}$ est le suivant :

```

v2=cross(v1,M);
v2=v2/norm(v2);
v3=cross(v2,M);
v3=v3/norm(v3);
s=rand(U([0,1]));
S=rand(U([0,1]));
h=cos(alpha);
psi=2*pi*s;
z=h+(1-h)*S;
sin_beta=sqrt(1-z*z);
x=cos(psi)*sin_beta;
y=sin(psi)*sin_beta;
Mx'=x*v2x + y*v3x + z*Mx;
My'=x*v2y + y*v3y + z*My;
Mz'=x*v2z + y*v3z + z*Mz;

```

On vérifie que la distribution de probabilité de $\mathbf{M}'$ est uniforme sur l’angle solide du cône. L’angle de demi-ouverture du cône a été déterminé empiriquement pour la

série de températures simulées en vérifiant que la proportion d'états acceptés par l'algorithme de Metropolis soit proche de 50% et suit la fonction suivante :

$$\alpha = 0.031T^{0.585} + \frac{\pi}{800} \quad (3.5)$$

où α est en radians et T en kelvins. Ce modèle ne reproduit pas la précession du moment magnétique, il n'est donc valable que lorsque l'amortissement de Gilbert est très grand.

Afin de reproduire une courbe ZFC, on réalise une série de simulation de Monte Carlo à différentes températures en commençant à $T = 0$ K. Dans cette première simulation les moments sont initialisés suivant leur axe d'anisotropie (orientés aléatoirement dans le plan du film), on ne reproduit pas le refroidissement sous champ nul. On laisse la compétition entre les interactions dipolaires et l'orientation anisotrope intraparticulaire créer la configuration magnétique d'équilibre. La température est ensuite augmentée à $T_{i+1} = T_i + 5$ K, et les orientations finales des moments magnétiques à T_i sont reprises comme configuration initiale à T_{i+1} . Pour chaque valeur de température, on effectue d'abord 10^4 pas de Monte Carlo par nanoparticule afin de thermaliser le système, puis on mesure les valeurs moyennes de certaines observables comme l'aimantation dans le plan du film pendant 5×10^5 pas. Ceci constitue alors une réalisation, que l'on va répéter 40 fois avec différentes orientations des axes d'anisotropie afin de compenser la petite taille du système. Ces 40 réalisations statistiquement indépendantes et produites à partir de conditions initiales différentes sont ensuite moyennées pour former une courbe d'aimantation en fonction de la température. Les axes d'anisotropie étant orientés aléatoirement et la barrière d'énergie créée par l'anisotropie étant dominante devant l'interaction dipolaire et l'agitation thermique, la moyenne d'ensemble de l'aimantation à faible température est approximativement nulle. En augmentant la température, l'agitation thermique devient suffisante pour défaire les moments magnétiques de leur axe d'anisotropie et un ordre magnétique peut se développer sous l'effet des interactions dipolaires et du champ magnétique externe. Au delà d'un certain domaine de température, l'énergie thermique devient plus grande que n'importe quelle énergie magnétique. L'ensemble de nanoparticules devient superparamagnétique et l'aimantation totale moyennée dans le temps tend vers zéro.

3.4 Réseau hexagonal ordonné

On étudie dans un premier temps un ensemble de nanoparticules parfaitement distribuées sur un réseau hexagonal. Afin de réduire la densité et donc diminuer l'intensité des interactions dipolaires, nous allons simplement augmenter le paramètre de maille et donc éloigner les nanoparticules les unes des autres. En particulier, nous allons examiner l'influence d'un paramètre de maille (distance entre les centres des nanoparticules) valant 12.5 nm, 15 nm, 20 nm et 25 nm.

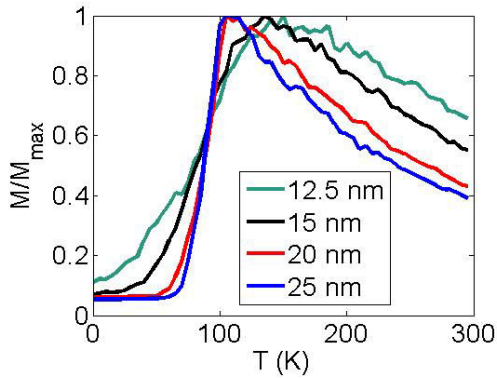


FIGURE 3.5 – Courbes ZFC d'un réseau bidimensionnel hexagonal ordonné de 49 nanoparticules pour différents paramètres de maille. L'aimantation est mesurée dans le plan du réseau et normée par sa valeur maximale.

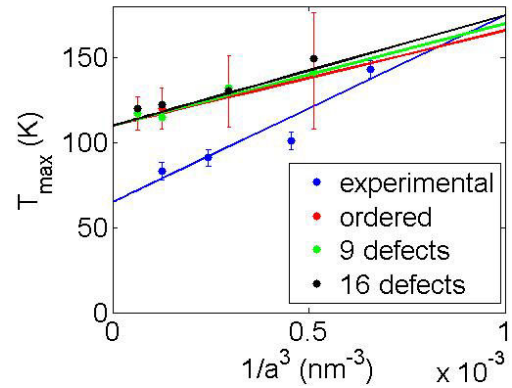


FIGURE 3.6 – Températures maximales des courbes ZFC en fonction de $1/a^3$. Les symboles rouges, verts et noirs sont issus de simulations numériques tandis que les symboles bleus proviennent des expériences.

En faisant varier la distance entre particules voisines on observe trois effets sur les courbes ZFC :

- Augmenter la distance interparticule diminue la température de blocage, ce qui est un effet connu théoriquement [49, 14, 50, 51, 52, 53] et expérimentalement [54, 55, 56, 16, 57, 58, 59]. Le maximum d'aimantation prend des valeurs allant de 117 K pour $a = 25$ nm à 142 K pour $a = 12.5$ nm. On remarque qu'il n'y a pas énormément de différences au-delà de 20 nm, ce qui signifie que les interactions dipolaires sont déjà très faibles et on retrouve le cas de nanoparticules isolées. L'énergie dipolaire devient moins compétitive vis-à-vis de l'énergie thermique et des autres énergies magnétiques.
- Plus les interactions dipolaires sont fortes, plus la courbe est évasée. On peut interpréter chacune de ces courbes comme une combinaison de "modes" avec différentes températures de blocage, c'est-à-dire qu'il existe une distribution de température de blocage. Lorsqu'on augmente la distance interparticule les nanoparticules tendent à être de plus en plus isolées, et parce qu'elles sont

toutes identiques le mode principal est celui d'une nanoparticule isolée. Mais lorsqu'on les rapproche on augmente la frustration magnétique ce qui rend les configurations d'équilibre plus complexes et variées et tend donc à diversifier les modes contribuant à la courbe totale.

- Dans l'intervalle de températures inférieures à 100 K, l'aimantation augmente plus tôt et plus lentement lorsque les interactions dipolaires sont plus intenses. Cela signifie que les interactions dipolaires facilitent le décrochage des moments magnétiques de leurs axes d'anisotropie et créent plus aisément une aimantation dans le plan de la monocouche comme l'ont déjà remarqué Brinis *et al.* [139]. Mais quand les interactions dipolaires sont faibles les moments magnétiques réagissent au champ externe dans leur ensemble de manière plus simultanée. Un tel comportement est similaire à ce qui a été observé expérimentalement [136]. Dans cette étude, des nanoparticules d'oxyde de fer de 5 nm de diamètre y sont caractérisées par une distribution réduite de températures de blocage, c'est-à-dire une courbe ZFC très étroite. Des nanoparticules plus grandes de 16 nm de diamètre, générant donc des interactions dipolaires plus intenses, produisent une courbe ZFC plus large.

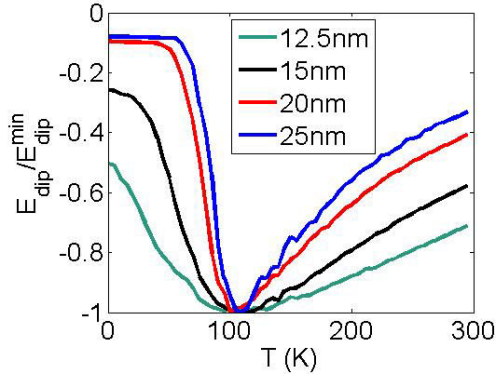


FIGURE 3.7 – Energie dipolaire normée en fonction de la température pour différents paramètres a .

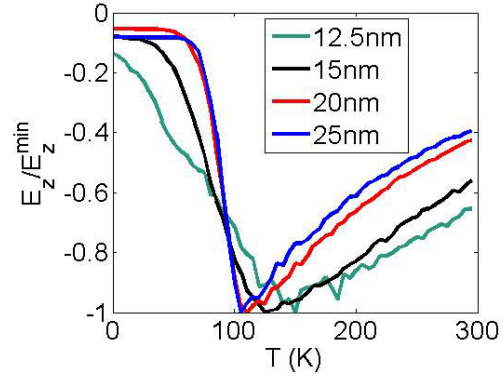


FIGURE 3.8 – Energie de Zeeman normée en fonction de la température pour différents paramètres a .

La température de blocage T_{max} extraite des données de Fig.(3.5) a été comparée aux données expérimentales de Fleutot *et al.* [54] en Fig.(3.6). On constate que, similairement aux expériences, la température de blocage donnée par nos simulations est une fonction linéaire de $1/a^3$. Mais il existe une nette divergence entre les résultats numériques et expérimentaux dans le domaine des faibles interactions dipolaires. En effet, la température de blocage d'une nanoparticule isolée est aux alentours de 110K d'après nos simulations alors qu'elle est plus proche de 65K dans les expériences. Ceci peut indiquer une inconsistance des caractéristiques intrinsèques des nanoparticules, comme la constante d'anisotropie K ou la valeur

du moment magnétique μ_s par exemple. Ce phénomène pourrait aussi s'expliquer par le fait que nous en prenons pas en compte la contribution des surfaces des nanoparticules. Un effet de réorientation des spins de surface a été observé sur ce type de nanoparticules [146]. La différence entre les données expérimentales et théoriques suggèrent que la contribution magnétique des spins de surface est influencée par les interactions dipolaires. De fortes interactions dipolaires favoriserait un couplage plus efficace que des interactions dipolaires faibles. Aussi, la contribution magnétique des surfaces est plus sensible aux interactions dipolaires que la contribution des spins de volume.

L'évolution linéaire en $1/a^3$ de T_{max} suggère une forte influence de la densité en nanoparticules via les interactions dipolaires. Mais la figure Fig.(3.7) montre que les minima d'énergie dipolaires surviennent tous à la même température, contrairement aux minima de l'énergie de Zeeman qui correspondent parfaitement aux maxima des courbes ZFC. Le champ magnétique externe $\mathbf{B}_{ext}$ étant constant, un minimum dans l'énergie de Zeeman ne peut qu'être dû à un maximum d'aimantation dans la direction du champ externe. Donc la configuration magnétique la plus favorable au regard des interactions dipolaires ne correspond pas nécessairement à la configuration générant la plus grande aimantation dans le plan. Et plus les interactions dipolaires sont fortes plus la différence est marquée. De plus, la température correspondant au minimum d'énergie dipolaire est indépendante de la distance interparticule. En fait, l'ordre magnétique créé par l'interaction dipolaire ne peut survenir que lorsque les moments peuvent se dégager du blocage de l'anisotropie, donc à la température de blocage d'une nanoparticule isolée (soit 110K). Au-delà de cette température, la constance de l'ordre magnétique dépend de sa résistance à l'agitation thermique. Effectivement, on remarque que l'énergie dipolaire diminue (en valeur absolu) plus rapidement quand la distance interparticulaire est grande car l'ordre magnétique est plus fragile dans ce cas. C'est donc la décroissance de l'énergie dipolaire qui nous renseigne sur l'intensité de l'interaction dipolaire magnétique, et celle-ci n'influe pas sur la position du minimum d'énergie car les configurations magnétiques qui minimisent l'énergie dipolaire sont indépendantes de la distance interparticulaire.

D'après la figure Fig.(3.8) on peut dire qu'augmenter les interactions dipolaires va créer un alignement des moments magnétiques sur le champ externe à une température plus élevée. Pour résumer, on peut penser que jusqu'à une température d'environ 100K les moments magnétiques tendent à former des petits domaines (chaînes et anneaux) favorisés par les interactions dipolaires et donc minimisant l'énergie dipolaire. Au-delà de 100K, il apparait une compétition entre d'une part les interactions dipolaires qui maintiennent l'intégrité des petits domaines et d'autre part l'agitation thermique et le champ magnétique externe qui favorisent la dislocation

de ces domaines et l'augmentation de l'aimantation dans le plan. Des interactions dipolaires plus fortes rendent les domaines plus robustes.

3.5 Réseau hexagonal désordonné

Le concept de désordre peut avoir différents sens et peut être créé de différentes manières. La façon la plus courante consiste à déplacer les nanoparticules d'une petite distance aléatoire ou bien à créer une distribution de tailles des nanoparticules. Mais ce type de désordre ne décrit pas correctement nos échantillons expérimentaux qui conservent un arrangement local ordonné (voir les figures (3.3(a)), (3.3(b)) et (3.3(c))). En effet, ces films révèlent un ordre hexagonal local mais la longueur de corrélation ne dépasse pas 20 nm, soit une longueur équivalente à deux nanoparticules mises côte-à-côte. Un arrangement ordonné à plus grande échelle est entravé par la présence aléatoire de défauts que nous traduisons numériquement par des sites vides dans notre réseau. A notre connaissance, aucune étude numérique n'a encore examiné l'effet d'un désordre créé à partir d'un réseau ordonné en enlevant des nanoparticules de manière à préserver l'ordre structurel local des nanoparticules restantes. Perturber les positions de toutes les nanoparticules ne serait pas représentatif de monocouches expérimentales que nous voulons simuler. Nous engendrons désormais du désordre dans l'échantillon en remplaçant des nanoparticules par des sites vides de manière à reproduire les défauts observés dans les monocouches obtenues par la méthode de Langmuir-Blodgett [136, 143]. Chacune des 40 réalisations nécessaires à l'obtention d'une courbe ZFC contient une distribution différente des défauts. Nous enlevons 9 (18%) ou 16 (33%) nanoparticules parmi les 49 sites occupés, la densité spatiale s'en retrouve donc fortement altérée.

On observe que, quel que soit le paramètre de maille, l'ajout de sites vides dans le réseau de nanoparticules ne semble pas altérer significativement l'allure des courbes ZFC. Ce résultat est contre-intuitif puisqu'on pourrait penser que diminuer la densité réduit l'intensité des interactions dipolaires et engendre donc une température de blocage plus faible. Or, au vu des études précédemment citées et de nos résultats numériques, il est établi que les interactions dipolaires influent fortement sur cette température. C'est donc que la création de désordre sous forme de sites vides ne modifie pas grandement l'ampleur des interactions dipolaires. On note en outre que dans leur étude par Monte Carlo des effets de distribution spatiale dans une monocouche de nanoparticules, Brinis *et al.* [139] n'ont également observé aucun effet notable du désordre sur la position du pic de susceptibilité. Notre approche est vraiment différente au sens où nous attribuons aux axes d'anisotropies des directions aléatoires dans le plan de la monocouche tandis que Brinis *et al.* alignent les axes d'anisotro-

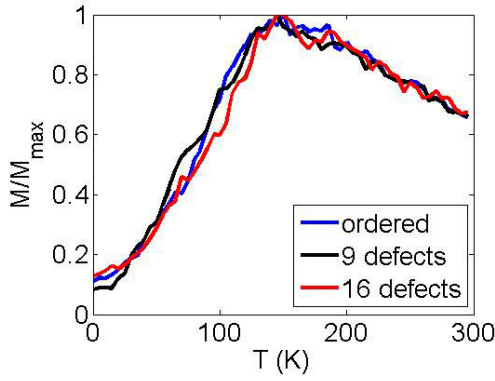


FIGURE 3.9 – Aimantation normée M/M_{max} (courbes ZFC) d'un réseau bidimensionnel hexagonal ordonné de 49 (bleu), 40 (noir) et 33 (rouge) nanoparticules pour $a = 12.5$ nm.

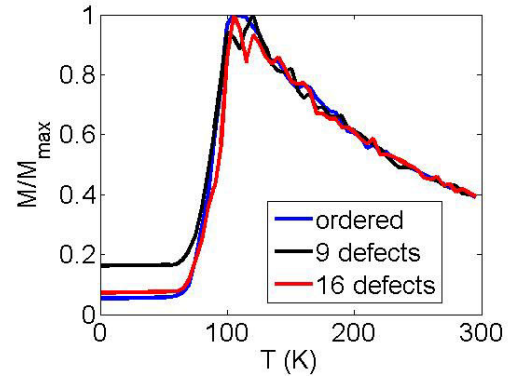


FIGURE 3.10 – Aimantation normée M/M_{max} (courbes ZFC) d'un réseau bidimensionnel hexagonal ordonné de 49 (bleu), 40 (noir) et 33 (rouge) nanoparticules pour $a = 25$ nm.

pie dans une seule et même direction (aussi dans le plan de la monocouche). Aussi, leur modification aléatoire est un spin flip unique là où nous effectuons une rotation aléatoire à l'intérieur d'un cône. Dans leur article, ils estiment que ce spin flip unique ne permet pas de reproduire une "réorientation collective de l'aimantation". Enfin, le désordre n'est pas introduit de la même manière. Nous partons d'un réseau régulièrement organisé auquel nous enlevons des nanoparticules, tandis que Brinis *et al.* assignent des positions aléatoires à chaque nanoparticules. Malgré ces différences minimales dans nos approches, nous arrivons tout de même à la même observation : un léger désordre chimique n'influence pas l'intensité des interactions dipolaires.

Bien qu'on n'observe aucune variation de la position du maximum de la courbe d'énergie dipolaire (Fig. (3.11)), sa partie décroissante à droite du maximum semble être modifiée par l'addition de défauts. C'est encore plus visible lorsque le paramètre de maille est grand, i.e., dans le régime des faibles interactions dipolaires. La translation de cette partie de la courbe vers les basses températures n'est pas une fonction linéaire du nombre de défauts. En effet, la différence entre 9 et 16 défauts est plus marquée qu'entre 0 et 9 défauts. Cet effet est moins prononcé pour un paramètre de maille de 15nm, et l'énergie de Zeeman ne présente aucune différence lorsqu'on varie le nombre de défauts, que ce soit sur la position du maximum ou la forme de la courbe. L'ajout de défauts aléatoires semble donc avoir une influence minimale sur l'évolution de l'énergie dipolaire dans le cas de faibles interactions dipolaires. Le fait qu'il n'y pas ou peu d'influence peut s'expliquer par la réduction de la frustration magnétique. Lorsqu'on enlève des nanoparticules, on supprime également des contraintes s'exerçant sur les moments magnétiques restants. Parmi les nanoparticules restantes, les interactions dipolaires entre les nanoparticules voisines prévalent

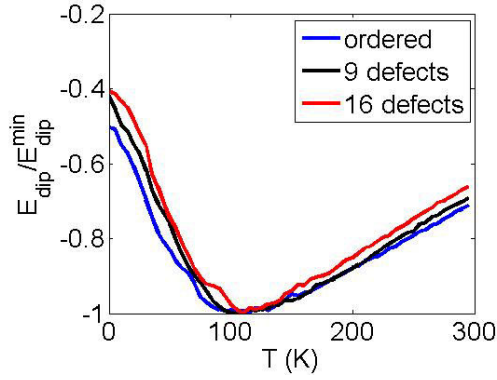


FIGURE 3.11 – Energie dipolaire d'un réseau bidimensionnel hexagonal ordonné de 49 (bleu), 40 (noir) et 33 (rouge) nanoparticules pour $a = 12.5$ nm.

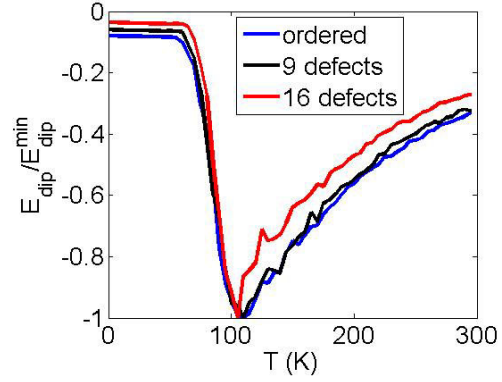


FIGURE 3.12 – Energie dipolaire d'un réseau bidimensionnel hexagonal ordonné de 49 (bleu), 40 (noir) et 33 (rouge) nanoparticules pour $a = 25$ nm.

celles entre les nanoparticules séparées par les défauts. Les moments magnétiques peuvent plus facilement former des domaines magnétiques où l'ordre magnétique est déterminé par les interactions dipolaires. Ces structures magnétiques étant résistantes à la température et au champ magnétique externe, elles compensent la diminution de la densité.

On peut extraire des simulations numériques les positions et orientations des moments magnétiques afin de visualiser leur configuration magnétique. Dans notre cas, le champ magnétique externe est appliqué dans la direction $\mathbf{e}_x$. Afin d'étudier la distribution des orientations des moments magnétiques on définit les angles θ_i que fait chacun d'entre eux avec $\mathbf{e}_x$.

A température nulle, les moments magnétiques sont orientés aléatoirement ce qui se traduit par une distribution uniforme de θ_i et une aimantation moyenne proche de zéro. Ensuite, lorsque la température est proche de la température de blocage la distribution des θ_i se resserre autour de zéro. Une grande partie des moments magnétiques s'aligne avec le champ externe et certains forment même des chaînes regroupant jusqu'à six nanoparticules. Nous avons cherché s'il existe des différences entre les distributions prises à T_{max} pour différents nombres de défauts ou différents paramètres de maille. Pour cela, nous les avons fait correspondre à des distributions gaussiennes (visible en rouge sur la figure Fig.(3.13(e))) dont nous avons extrait les écart-types (visibles dans le tableau (3.1)). Finalement, à $T = 295$ K la plupart des dipôles pointent dans la direction du champ externe mais la distribution s'aplatit.

Dans le cas des monocouches sans défauts, de fortes interactions dipolaires génèrent une plus grande déviation des angles, *i.e.*, au maximum d'aimantation, les

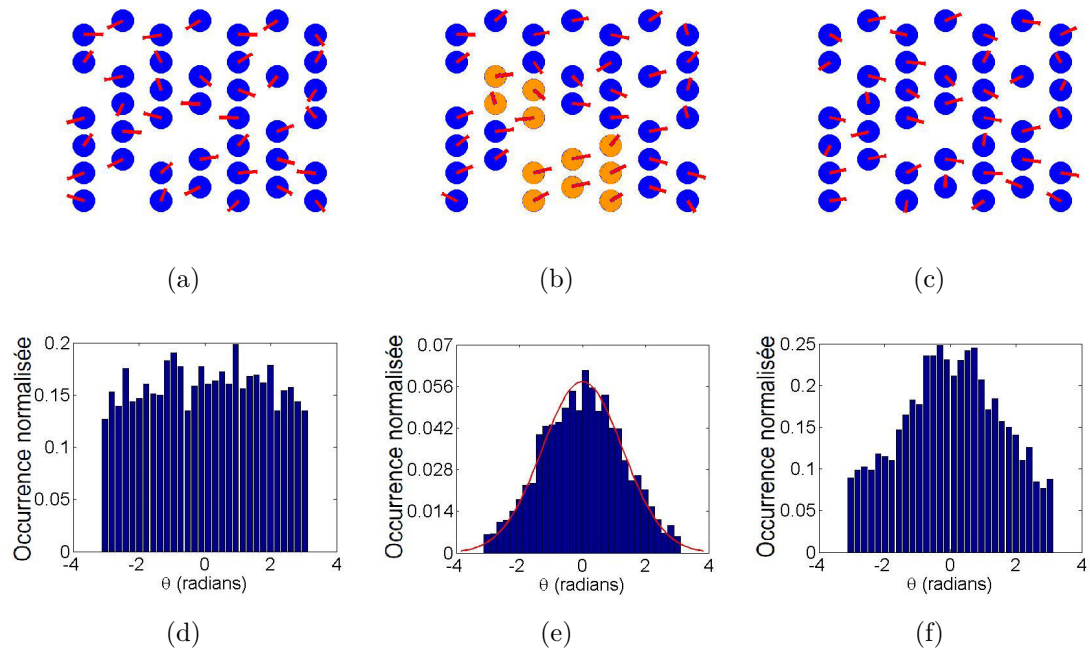


FIGURE 3.13 – Haut : cartographie d'un ensemble de 40 nanoparticules à $T = 0$ K (a), $T = 125$ K (b) et $T = 295$ K (c) pour un paramètre de maille $a = 15$ nm. Bas : distributions des θ_i correspondantes, calculées sur l'ensemble des réalisations. Pour le cas $T = 125$ K, nous avons fait ressortir des structures qui minimisent l'énergie d'interaction dipolaire comme des vortex ou des domaines ferromagnétiques.

	12.5 nm	15 nm	20 nm	25 nm
0 défauts	2.37 ± 0.05	2.17 ± 0.01	2.09 ± 0.01	2.17 ± 0.02
9 défauts	2.52 ± 0.08	2.25 ± 0.004	2.11 ± 0.01	
16 défauts	2.36 ± 0.11	2.29 ± 0.01	2.30 ± 0.1	2.27 ± 0.12

TABLE 3.1 – Ecart-types des distributions angulaires à $T = 125$ K.

moments magnétiques tendent donc à être moins alignés avec le champ magnétique externe. L'élargissement de la distribution des angles peut être corrélée à celui des courbes d'aimantation et d'énergie dipolaire. Cela peut être attribué à une forte frustration provenant du caractère bidimensionnel de l'assemblée. La déviation tend à diminuer pour de grandes distances interparticules, ce qui signifie que le système relaxe vers une orientation unidirectionnelle des moments magnétiques. Cet effet est très marqué dans une assemblée contenant 9 défauts. Enfin, l'échantillon contenant 16 défauts ne présente pas de variation significative dans l'écart-type, du fait des faibles interactions dipolaires. De plus, à l'exception du régime des fortes interactions, on observe un élargissement de la distribution des θ_i quand le nombre de défauts augmente, et ce quelque soit le paramètre de maille. Comme c'est le cas avec la courbe d'aimantation et celle de l'énergie dipolaire, les interactions dipolaires élargissent la distribution des θ_i . Et on retrouve le même effet en ajoutant du désordre via des défauts qui diversifient et complexifient l'environnement des nanoparticules.

3.6 Conclusion préliminaire

Nous avons étudié dans ce chapitre l'influence du désordre structural sur l'allure de la courbe ZFC d'une monocouche de nanoparticules. Les nanoparticules sont disposées parmi les sites d'un réseau à maille hexagonale, elles interagissent via l'interaction dipolaire et leurs axes d'anisotropie sont orientés aléatoirement dans le plan de la monocouche. Nous avons utilisé une approche de type Monte Carlo basée sur le critère de Metropolis afin de déterminer les configurations magnétiques d'équilibre à différentes températures. Ces configurations résultent de la compétition entre l'interaction dipolaire magnétique (prise en compte de manière exacte), l'anisotropie intrinsèque des nanoparticules et le champ externe appliqué dans le plan de la monocouche. De cette manière, nous avons pu reconstituer des courbes ZFC que nous avons comparées à des courbes expérimentales. Dans le cas d'une monocouche parfaitement ordonnée, les résultats numériques correspondent plus ou moins aux données expérimentales. En particulier dans le régime de faible interaction, ou dans le cas de nanoparticules isolées dont la température de blocage déterminée numériquement est presque deux fois plus élevée que celle mesurée expérimentalement.

Nous expliquons cette différence, due aux caractéristiques intrinsèques des nanoparticules, par le fait que nous nous plaçons dans l'approximation du macrospin et nous ne considérons donc pas la réorientation des spins de surface. Toutefois, nous retrouvons bien une réduction de la température de blocage quand la distance interparticulaire augmente. Ensuite nous avons introduit du désordre dans le réseau en enlevant un certain nombre de nanoparticules tout en maintenant le caractère ordonné des nanoparticules restantes. Ce type de désordre permet de conserver un ordre local comme cela a été observé expérimentalement. Nous n'observons aucun effet notable sur la forme de la courbe ZFC. Cette observation corrobore d'autres études ayant examiné l'influence du désordre dans des monocouches de nanoparticules magnétiques, bien que les études en question n'analysent pas le même type de désordre. Nous expliquons ce phénomène en considérant que la suppression de certaines nanoparticules diminue la frustration magnétique et facilite alors la formation de domaines magnétiques énergétiquement favorables à l'interaction dipolaire. Ces domaines sont relativement résistants à l'agitation thermique et compensent la diminution de la densité surfacique. Enfin, nous avons remarqué que la température correspondant au minimum de l'énergie dipolaire ne dépend que des propriétés intrinsèques des nanoparticules, alors que la distance interparticulaire affecte la rapidité avec laquelle l'énergie dipolaire tend vers zéro quand la température augmente.

Chapitre 4

Dynamique moléculaire magnétique

4.1 Introduction

Les nanoparticules magnétiques pouvant être multi-fonctionnalisées, elles sont un vecteur d'innovation pour les diagnostics et thérapies de nombreuses maladies. Par exemple comme agents de contraste en IRM [147], pour délivrer un médicament dans une zone précise du corps ou bien encore dans le traitement d'un cancer par hyperthermie [148]. En effet, les cellules cancéreuses sont beaucoup plus sensibles à la chaleur que les cellules saines, et une augmentation locale de la température au-delà de $43 - 45^{\circ}\text{C}$ pendant une dizaine de minutes entraîne leur destruction. Une exposition à de telles températures entraîne des dégradations intra et extra-cellulaire comme la dénaturation ou le repliement de protéines, l'apoptose, une variation du pH, ou encore la réticulation de brins d'ADN provoquant l'inhibition des fonctions vitales de la cellule [149]. Dans ce dernier cas, les nanoparticules sont fonctionnalisées pour se fixer aux cellules cancéreuses, puis soumises à un champ magnétique oscillant à des fréquences de l'ordre du kHz voire du MHz. Les valeurs optimales de fréquence et d'amplitude du champ sont telles qu'elles doivent maximiser la conversion en énergie thermique sans endommager les tissus (chauffage des tissus par induction, arythmie cardiaque, stimulation musculaire). Afin d'éviter tout danger pour le patient, il est nécessaire que le produit $H_{max}f$ ne dépasse pas $5.10^9 \text{ Am}^{-1}\text{s}^{-1}$ [150].

L'aimantation des nanoparticules va alors suivre l'orientation du champ externe mais avec un certain retard, de sorte que la courbe $M - H$ présente un cycle d'hystérésis. La quantité d'énergie dissipée sur un cycle d'aimantation est proportionnelle

à l'aire du cycle d'hystérésis. L'efficacité d'un matériau à générer de la chaleur par ce processus est mesurée en terme de taux spécifique d'absorption ou SAR (Specific Absorption Rate) en W/kg. Ce terme est souvent utilisé dans la littérature pour définir l'efficacité de la transformation d'énergie magnétique en chaleur. L'objectif est alors de maximiser le SAR des nanoparticules afin d'injecter la plus petite dose de ferrofluide possible, les nanoparticules magnétiques étant parfois toxiques [151, 152] et difficiles à évacuer. Le Sar dépend de manière complexe du type de nanoparticules (taille, aimantation, anisotropie, ...), de la distribution en taille des nanoparticules composant le ferrofluide, des caractéristiques du solvant et de l'excitation.

La dissipation d'énergie s'effectue via deux mécanismes distincts. D'une part par la relaxation de Brown, c'est-à-dire la rotation mécanique de la nanoparticule dans son ensemble, caractérisée par un temps τ_B . D'autre part par la relaxation de Néel, c'est-à-dire la rotation du moment magnétique à l'intérieur de la nanoparticule caractérisée par un temps τ_N . Généralement ces deux processus ont lieu simultanément et le temps de relaxation total vaut :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_N}. \quad (4.1)$$

avec $\tau_B = \frac{3V_H\eta}{k_B T}$ [76] où V_H est le volume hydrodynamique et η la viscosité dynamique du fluide. Et $\tau_N = \tau_0 e^{\frac{KV}{k_B T}}$ où K est la constante d'anisotropie de la nanoparticule et V son volume.

Le processus d'échauffement de nanoparticules dans un ferrofluide sous l'effet d'un champ oscillant a été étudié par Rosensweig [153] à l'aide d'une théorie basée sur le modèle de Debye. Si le champ externe est suffisamment faible, l'aimantation de l'ensemble réagit de manière linéaire à l'excitation

$$\mathbf{M}(t) = \chi \mathbf{H}(t), \quad (4.2)$$

où, par définition, $\chi \stackrel{\text{def}}{=} \chi' - i\chi''$ est la susceptibilité magnétique du ferrofluide, et ses parties réelle et imaginaire valent [153]

$$\chi' = \frac{\chi_0}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (4.3)$$

$$\chi'' = \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \chi_0, \quad (4.4)$$

avec $\chi_0 = \frac{M_0}{H_0}$ la susceptibilité magnétique à l'équilibre. M_0 est l'aimantation à l'équilibre et H_0 l'amplitude du champ magnétique oscillant. La puissance volumique

dissipée est alors proportionnelle à la composante hors-phase de la susceptibilité :

$$P = \mu_0 \pi f H_0^2 \chi'' \quad (4.5)$$

Toutefois, la théorie de la relaxation de Néel et de Brown n'est valide que pour des nanoparticules n'interagissant pas entre elles et ne possédant aucune inertie. Or dans les expériences *in vivo* d'hyperthermie les ensembles de nanoparticules sont souvent très denses, et les interactions dipolaires devenant inévitables pourraient bien jouer un rôle non-négligeable dans la dynamique de relaxation. Il semblerait que les interactions dipolaires magnétiques aient un effet délétère sur le SAR [154, 155], sauf si l'ensemble de nanoparticules possède une forme allongée. Toutefois, Burrows *et al.*[156] ont montré en utilisant une approche de type Monte Carlo cinétique que l'effet des interactions dipolaires peut aussi augmenter le SAR des nanoparticules de diamètre inférieur à 7.5 nm. Dans ces études, les nanoparticules sont fixes (en translation et en rotation) et réparties aléatoirement dans un réseau cristallin. L'intensité de l'interaction dipolaire est fixée via la concentration en nanoparticules.

Le principal désavantage de la chimiothérapie est son caractère non-spécifique : les médicaments sont distribués dans l'ensemble de l'organisme générant parfois des effets secondaires quand l'agent chimique s'attaque à des cellules saines. Les nanoparticules peuvent être fonctionnalisées et apporter le remède uniquement dans une zone restreinte du corps, le traitement devient alors local. Lorsqu'elles sont utilisées comme vecteur de médication, un des défis clés réside dans le contrôle spatio-temporel de la libération du médicament suite à un stimulus externe [157, 158], qu'il soit magnétique ou acoustique, ainsi que du guidage des nanoparticules dans les vaisseaux sanguins. Ce mécanisme motive donc aussi l'étude de la réponse d'un ensemble de nanoparticules à un tel stimulus ainsi que le comportement des nanoparticules pouvant s'assembler en structures dans le sang. On peut aussi noter l'utilisation de nanoparticules en cytométrie [159, 160, 161], les nanoparticules ferromagnétiques sont alors fixées aux parois d'une cellule puis mises en mouvement à l'aide d'un champ magnétique. La mesure de leur déplacement fournit des informations sur les propriétés mécaniques de la cellule.

Enfin, de manière plus générale, une assemblée de nanoparticules magnétiques soumise à une excitation externe (magnétique, acoustique, ...) peut manifester une grande variété de comportements statiques, quasi-statiques ou dynamiques. Le fait que l'interaction dipolaire magnétique soit anisotrope et à longue portée engendre des dynamiques d'ensemble parfois complexes et fortement dépendantes du type d'excitation. On a déjà vu que les nanoparticules peuvent former des chaînes et en anneaux, mais il est également possible de créer des structures plus complexes.

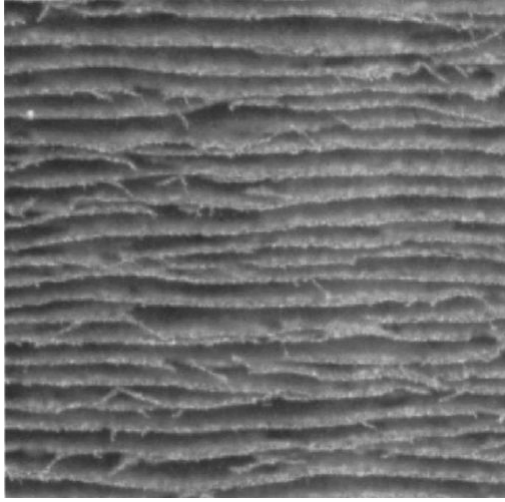


FIGURE 4.1 – Plans de particules magnétiques de fer structurés par un champ bi-axial [162].

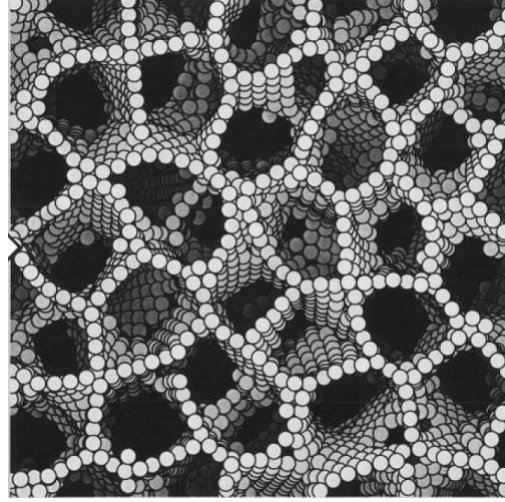


FIGURE 4.2 – Simulation de nanoparticules magnétiques structurées en nid d'abeille par un champ tri-axial [163].

En appliquant un champ magnétique bi-axial (possédant deux composantes orthogonales) alternatif d'amplitude élevée et de faible fréquence, il est possible de générer des plans de nanoparticules régulièrement espacés [164, 165, 166, 167]. Un exemple de ces plans est illustré en Fig.(4.1). Les moments magnétiques se synchronisent sur l'excitation, et si la fréquence de celle-ci est trop élevée les plans de nanoparticules se brisent. Si maintenant on applique un champ tri-axial, les nanoparticules s'agrègent en structures insolites et variées telles que des mousses (Fig.(4.2)) plus ou moins denses, des asters ou bien des squelettes de type moléculaires [168, 162, 169] (voir Fig.(4.3)). Comparées à un ensemble désorganisé constitué des mêmes nanoparticules magnétiques, certaines propriétés physiques telles que la conduction thermique ou la permittivité sont améliorées. D'après les auteurs, ces structures pourraient être utilisées en tant que capteurs, actuateurs ou matériaux composites. Toujours sous l'action d'un champ tri-axial, il est possible d'entraîner des chaînes de nanoparticules dans un mouvement de vortex [26]. Ce vortex pourrait être utilisé en tant que nano-agitateur mécanique en microfluidique ou lors d'essais biologiques. Des nanoparticules se trouvant à une interface (eau-air par exemple) et soumises à un champ oscillant perpendiculairement à l'interface s'assemblent en une chaîne ondulante [27]. Cette structure photographiée en Fig.(4.4) n'est stable que sous l'action d'un champ alternatif, est prise forme sous l'excitation collective des nanoparticules et de leur interaction avec le liquide à l'interface. Sous certaines conditions, les vagues générées par cette chaîne ondulante peuvent la propulser [28]. Des expériences ont montré qu'il est même possible de déplacer une perle de verre de 1.5 mm de diamètre à l'aide de ce mécanisme.

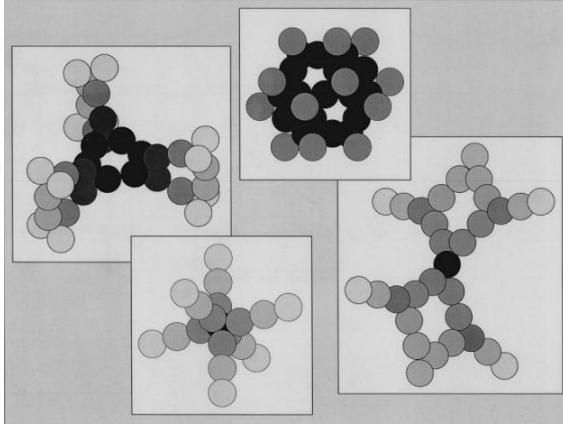


FIGURE 4.3 – Géométries de types moléculaires obtenues à l’aide d’un champ tri-axial hétérodyne (simulations) [168].

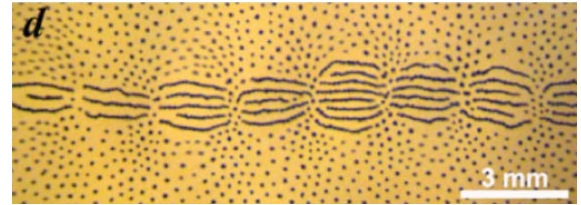


FIGURE 4.4 – Photographie d’une structure segmentée en chaînes de nanoparticules pouvant se déplacer à la surface d’un liquide [29].

Les nanoparticules, magnétiques ou non, peuvent être assemblées en supracristaux. Comme dans un cristal, elles s’organisent de manière ordonnée et sont liées entre elles par des dendrons (chaînes carbonées) qui peuvent se comporter comme des ressorts et propager des phonons. Les assemblages artificiels de nanoparticules en supracristaux possèdent parfois des propriétés physiques découlant d’effets collectifs [140, 170, 171]. Ces propriétés (mécaniques, magnétiques, optiques,...) sont très différentes de celles des mêmes nanoparticules isolées ou d’agrégats désordonnés. Il a été montré que l’arrangement cristallin de nanoparticules magnétiques modifie les propriétés magnétiques de l’ensemble [172]. Réciproquement, les modifications des propriétés magnétiques des nanoparticules peut influencer les modes acoustiques se propageant dans la structure [173]. Dans les films magnétiques, il est possible de générer une dynamique d’aimantation en créant des ondes acoustiques, c’est la magnéto-acoustique [174, 175]. Une impulsion laser est alors utilisée pour créer un paquet d’ondes acoustiques qui vont se propager profondément dans le film et modifier l’anisotropie magnetocristalline. Le changement d’inclinaison du champ effectif entraîne alors la précession de l’aimantation. De manière similaire, mais une échelle supérieure, on peut montrer que si les nanoparticules ont la possibilité de se déplacer, alors il existe un couplage entre la dynamique d’aimantation et la dynamique de vibration mécanique des nanoparticules. Nous allons démontrer l’existence d’un tel couplage dans la section suivante pour de petites oscillations. Cela veut dire qu’il devient possible de manipuler mécaniquement les nanoparticules par une excitation magnétique, ou au contraire d’induire une dynamique d’aimantation en faisant vibrer l’ensemble de nanoparticules.

L’objectif de cette partie est donc d’étudier le comportement d’un ensemble de

nanoparticules magnétiques en interaction dipolaire dans un fluide par une approche théorique et numérique, et notamment l'effet de différents paramètres tels que la viscosité du fluide ou l'intensité des interactions sur la relaxation de l'aimantation. Nous allons d'abord chercher quelles sont les structures à l'équilibre formées par les nanoparticules. D'après la littérature, les configurations d'équilibre sont des chaînes et des anneaux. Nous allons tenter de retrouver ce résultat par une approche de dynamique moléculaire et par une méthode de Monte Carlo. Une fois les structures d'équilibre bien définies, nous allons les perturber faiblement avec un champ magnétique oscillant. On mettra en évidence l'existence d'ondes de spins créées par ce champ micro-ondes, puis nous les étudierons. Enfin, nous appliquerons le code de dynamique moléculaire que nous avons mis au point à des cas pratiques. Nous tenterons de retrouver des courbes de susceptibilité magnétique dynamique expérimentales de nanoparticules dendronisées, puis on mettra à profit la capacité de notre code à simuler la dynamique hors-équilibre en cherchant à disloquer un anneau de nanoparticules grâce à l'autorésonance. Certains résultats (implémentation de la température, test de la théorie de Brown) présentés dans ce chapitre sont issus de la collaboration avec Louise Desplat dans le cadre de son stage de fin d'étude dans notre équipe.

4.2 Modèle

Nous étudions désormais la dynamique d'aimantation de nanoparticules en mouvement dans un fluide avec un modèle de dynamique moléculaire. On considère un ensemble de N nanoparticules identiques, monodomaines, sphériques, possédant une anisotropie uniaxiale, de masse m et de diamètre D . Ces nanoparticules sont représentées par des sphères dures réfléchies par les parois de la boîte de simulation. Chacune d'elles porte un moment dipolaire magnétique $\mathbf{M}_i = \mu_s \widehat{M}_i$ en son centre situé en $\mathbf{r}_i$ et collé à l'axe d'anisotropie de la nanoparticule, *i.e.*, on fait l'hypothèse d'une constante d'anisotropie K infinie. ici, μ_s est la magnitude du moment magnétique en J/T. Ainsi, les nanoparticules sont sujettes à la relaxation de Brown alors que le temps de relaxation de Néel devient infiniment grand. On se focalise donc sur le mécanisme de Brown qui se manifeste à basse fréquence, et nous allons montrer un peu plus loin que l'on retrouve bien le temps de Brown théorique pour une nanoparticule isolée dans la limite d'inertie nulle.

L'évolution temporelle d'une nanoparticule i est décrite par les équations du mouvement des variables de translation $\mathbf{r}_i$ et de rotation ϕ_i soumise à la force $\mathbf{F}_i$ et au couple $\mathbf{T}_i$ agissant sur elle. Nous allons déterminer ces équations à partir du Lagrangien $\mathcal{L}$. Considérons deux nanoparticules i et j interagissent via un potentiel

d'interaction dipolaire magnétique U_{ij}^d et un potentiel de type sphères dures U_{ij}^s dont la forme a été spécifiquement choisie [176] afin que les nanoparticules soient en contact dans les configurations les plus attractives, on a :

$$U_{ij}^d = \frac{\mu_0}{4\pi r_{ij}^3} [\mathbf{M}_i \cdot \mathbf{M}_j - 3(\mathbf{M}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{M}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})], \quad (4.6)$$

$$U_{ij}^s = \frac{\mu_0 \mu_s^2}{16\pi D^3} \left(\frac{D}{r_{ij}} \right)^{24}, \quad (4.7)$$

$$(4.8)$$

où $\mathbf{r}_{ij}$ est le vecteur distance centre-à-centre reliant les deux nanoparticules et $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$. Le potentiel U_{ij}^s est purement répulsif, toujours positif, il tend très vite vers l'infini quand $r_{ij} < D$ et s'atténue rapidement lorsque $r_{ij} > D$. Sa forme particulière a été choisie de telle sorte que la distance minimale d'équilibre entre deux nanoparticules soit au moins égale à D . En effet, le potentiel d'interaction dipolaire quant à lui peut être répulsif ou attractif en fonction de l'angle entre $\mathbf{M}_i$ et $\mathbf{M}_j$ et de leurs orientations respectives vis-à-vis du vecteur qui les relie. Prenons par exemple les deux cas où l'interaction dipolaire est la plus attractive. Lorsque $\mathbf{M}_i$, $\mathbf{M}_j$ et $\mathbf{r}_{ij}$ sont tous parallèles, ou bien que $\mathbf{M}_i$ est antiparallèle à $\mathbf{M}_j$ et que les deux sont orthogonaux à $\mathbf{r}_{ij}$, alors U_{ij}^d est purement attractif. Il apparaît alors un minimum dans le potentiel total $U(r_{ij}) = U_{ij}^d + U_{ij}^s$, situé en $r_{ij} = D$ dans le premier cas et $r_{ij} = 2^{1/21}D$ dans le deuxième cas. Dans ces deux configurations, les surfaces des nanoparticules sont donc en contact, du fait de la forme du potentiel d'interaction sphère-sphère U_{ij}^s . Si on applique un champ magnétique externe l'énergie potentielle totale s'écrit :

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} (U_{ij}^d + U_{ij}^s) - \sum_i \mathbf{M}_i \cdot \mathbf{B}_i. \quad (4.9)$$

On divise la somme des termes d'interactions par deux car, telle que la somme est écrite ici, il y a une redondance sur les valeurs de U_{ij}^d et U_{ij}^s . En effet, ces énergies sont calculées une fois pour (i, j) et une seconde fois pour (j, i) , or $U_{ij}^d + U_{ij}^s = U_{ji}^d + U_{ji}^s$. On pourrait se passer du facteur $\frac{1}{2}$ en remplaçant $\sum_{i \neq j}$ par $\sum_{i > j}$ par exemple.

Les nanoparticules baignent dans un fluide caractérisé par une viscosité η . Il faut alors prendre en compte les frottements hydrodynamiques qui se manifestent par une force de friction de type Stokes et un couple de friction. On définit donc les coefficients de frottements :

$$\zeta_{tr} = 6\pi\eta R, \quad (4.10)$$

$$\zeta_r = 8\pi\eta R^3, \quad (4.11)$$

où R est le rayon de la nanoparticule. Le Lagrangien de l'ensemble des nanoparticules $\mathcal{L} = K - U$ s'écrit alors :

$$\mathcal{L} = \sum_i \left[\frac{m}{2} \dot{\mathbf{r}}_i^2 + \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}_i^T \mathcal{I} \boldsymbol{\omega}_i \right] - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left(U_{ij}^d + U_{ij}^s \right) + \sum_i \mathbf{M}_i \cdot \mathbf{B}_i, \quad (4.12)$$

où $\boldsymbol{\omega}_i$ est la vitesse angulaire de la nanoparticule i définie comme la dérivée des angles d'Euler $\boldsymbol{\omega}_i = \dot{\boldsymbol{\psi}}_i$. Ici, $\mathcal{I}$ est le tenseur d'inertie d'une nanoparticule qui ne dépend que de la géométrie de celle-ci. Dans le cas d'une nanoparticule sphérique, $\mathcal{I}$ est diagonal et tous les coefficients diagonaux sont égaux et valent $I = \frac{mD^2}{10}$, où m est la masse de la nanoparticule et D son diamètre. L'énergie cinétique de rotation s'écrit alors :

$$\frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}_i^T \mathcal{I} \boldsymbol{\omega}_i = \frac{I}{2} \omega_i^2, \quad (4.13)$$

Il reste toutefois possible de simuler des nanoparticules non-sphériques, auquel cas $\mathcal{I}$ prendra une autre forme.

Les forces de frottements ne dérivant pas d'un potentiel, il faut utiliser les équations d'Euler-Lagrange modifiées [177] où la friction apparait via la fonction de dissipation Rayleigh. Pour une variable q

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} + \frac{\partial D_R}{\partial \dot{q}_i} = 0, \quad (4.14)$$

où $D_R = \frac{1}{2} \zeta \dot{q}^2$ est la fonction de dissipation. Pour les degrés de translation $\mathbf{r}_i$ on retrouve la deuxième loi de Newton :

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i - \zeta_{tr} \mathbf{p}_i, \quad (4.15)$$

où $\mathbf{p}_i = m\mathbf{v}_i$ est le moment linéaire et $\mathbf{F}_i = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i}$.

Pour les degrés de rotation $\boldsymbol{\phi}_i$

$$I\dot{\boldsymbol{\omega}}_i = \mathbf{T}_i - \zeta_r \boldsymbol{\omega}_i, \quad (4.16)$$

où $I = \frac{mD^2}{10}$ est le moment d'inertie principal de la sphère et $I\boldsymbol{\omega}_i$ est le moment angulaire lié au mouvement de rotation de la nanoparticule autour de son centre de masse. Le couple total $\mathbf{T}_i$ résulte de l'action du champ magnétique local $\mathbf{B}_i$ sur le moment magnétique $\mathbf{M}_i$ et s'écrit $\mathbf{T}_i = \mathbf{M}_i \times \mathbf{B}_i$. Enfin, on utilise la loi de composition des mouvements pour obtenir l'équation dynamique du moment magnétique. Si $\mathcal{R}$ est le référentiel du laboratoire et $\mathcal{R}'$ le référentiel de la nanoparticule tournant à une vitesse $\boldsymbol{\omega}_i$ dans $\mathcal{R}$, alors le vecteur $\mathbf{M}_i$ obéit à la loi suivante :

$$\dot{\mathbf{M}}_i|_{\mathcal{R}} = \dot{\mathbf{M}}_i|_{\mathcal{R}'} + \boldsymbol{\omega}_i \times \mathbf{M}_i \quad (4.17)$$

Or $\mathbf{M}_i$ est collé à l'axe d'anisotropie de sa nanoparticule, donc $\dot{\mathbf{M}}_i|_{\mathcal{R}'} = 0$ et on obtient finalement :

$$\dot{\mathbf{M}}_i = \boldsymbol{\omega}_i \times \mathbf{M}_i \quad (4.18)$$

Les équations (4.16) et (4.18) sont résolues par la méthode de Heun (cf. annexe (5.2)) tandis que la deuxième loi de Newton Eq.(4.15) est intégrée numériquement à l'aide de l'algorithme de Verlet-vitesses. Ce dernier est couramment utilisé dans le calcul des trajectoires des particules en dynamique moléculaire. C'est une variante de l'algorithme de Verlet rendu populaire par le physicien Loup Verlet [178].

Maintenant que l'on a posé la forme des potentiels d'interaction entre les nanoparticules et les équations du mouvement, on peut chercher à savoir s'il existe un couplage entre la dynamique d'aimantation et la dynamique vibrationnelle. Pour ce faire, on se limite à deux moments magnétiques de valeur μ_s que l'on dispose selon une configuration d'équilibre illustrée sur la figure (4.5(a)). Nous allons dans un premier temps fixer l'orientation de ces deux dipôles et calculer la fréquence de vibration des nanoparticules dans la limite des petites oscillations. Puis nous fixerons la distance interparticule afin de calculer la fréquence de rotation des moments magnétiques, toujours dans l'approximation des petits angles.

Dans cette configuration, le potentiel d'interaction s'écrit :

$$U(r_{12}) = \frac{\mu_0 \mu_s^2}{4\pi} \left(\frac{D^{21}}{4r_{12}^{24}} - \frac{1}{r_{12}^3} \right) \quad (4.19)$$

où $D = 6\text{nm}$ est le diamètre des nanoparticules. On remarque sur la figure (4.5(b)) que ce potentiel est similaire à un potentiel de Lennard-Jones. Il est répulsif à très faible distance afin d'empêcher les volumes des nanoparticules de se superposer. Ceci est dû au terme d'interaction de sphères dures U_{ij}^s et est indépendant des interactions dipolaires. A plus grandes distances, le potentiel est attractif et devient

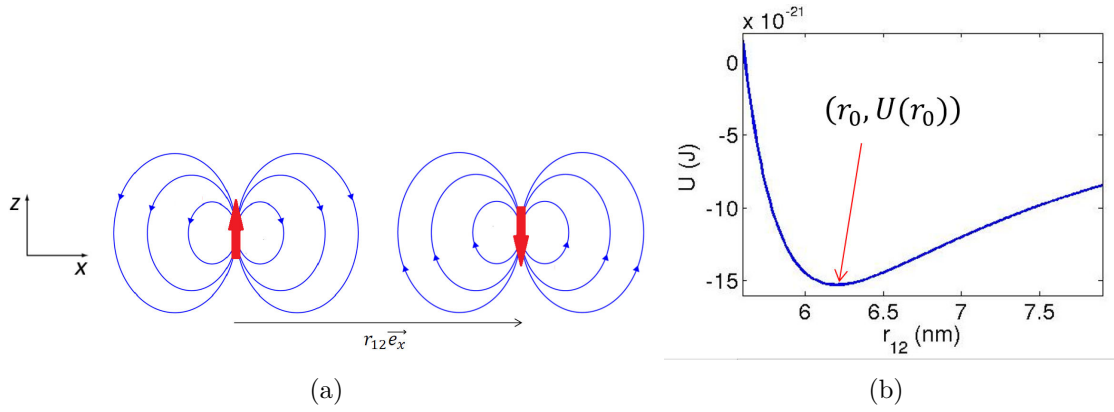


FIGURE 4.5 – (a) Disposition des deux nanoparticules éloignées d’une distance r_{12} dans la direction $\mathbf{e}_x$, les moments magnétiques sont orientés suivant $\mathbf{e}_z$ dans des directions opposées. (b) Potentiel d’interaction en fonction de la distance interparticule.

de moins en moins attractif au fur et à mesure que la distance augmente. Ce caractère attractif est uniquement dû à l’interaction dipolaire magnétique, et il pourrait être répulsif dans d’autres configurations. On remarque que la dérivée du potentiel s’annule pour une distance r_0 , distance à laquelle plus aucune force ne s’exerce sur les nanoparticules et le système est à l’équilibre. C’est autour de cette distance r_0 que nous allons faire l’approximation harmonique en développant le potentiel en série de Taylor :

$$U(r_{12}) \approx U(r_0) + (r_{12} - r_0)U'(r_0) + \frac{(r_{12} - r_0)^2}{2}U''(r_0) + \mathcal{O}(r_{12}^3) \quad (4.20)$$

où $U'(r_0)$ et $U''(r_0)$ sont les dérivées première et seconde de U calculées en r_0 . Or, la dérivée de U en r_0 est nulle. Alors, en écrivant l’équation de Newton $m\ddot{r}_{12} = -U'(r_{12})$, on obtient :

$$m\ddot{r}_{12} = -(r_{12} - r_0)U''(r_0) \quad (4.21)$$

qui est l’équation d’un oscillateur harmonique de pulsation $\omega_0 = \sqrt{\frac{U''(r_0)}{m}}$. En faisant l’application numérique avec $m = 8.905 \times 10^{-22}$ kg on trouve la fréquence de vibration $f_0 = 0.90$ GHz. Donc, si les orientations des moments magnétiques sont fixes, les nanoparticules vont vibrer à une fréquence 0.9 GHz autour de leur position d’équilibre.

On mène maintenant un calcul similaire, mais où cette fois-ci la distance interpar-

ticule est fixée à r_0 et on cherche la fréquence d'oscillation des moments magnétiques autour de leur orientation d'équilibre $\pm \mathbf{e}_z$. A cette fin, on définit l'angle θ que font les dipôles avec l'axe $\mathbf{e}_z$ et on reprend l'équation du mouvement de rotation (4.16) sans frottements. Dans cette équation, on a besoin de l'expression du champ magnétique s'exerçant sur les dipôles. On fait l'approximation que seul le champ dipolaire existe et qu'il est dirigé suivant $\mathbf{e}_z$, donc $\mathbf{B} = B_z \mathbf{e}_z$. En faisant l'approximation des petits angles ($\theta \ll 1$) on obtient l'équation suivante :

$$\ddot{\theta} = -\frac{\mu_s B_z}{I} \theta \quad (4.22)$$

qui l'équation d'un oscillateur harmonique de pulsation $\omega_0 = \sqrt{\frac{\mu_s B_z}{I}}$. Avec $I = 3.2 \times 10^{-39} \text{ kg.m}^2$, on trouve la fréquence de rotation des moments magnétiques $f_0 = 0.37 \text{ GHz}$. Cette fréquence est très proche de la fréquence de vibration des nanoparticules, et on pourrait jouer sur les paramètres des nanoparticules pour les rendre encore plus proches. De plus, on a calculer ces deux fréquences dans le régime linéaire et on peut supposer qu'elles varieront avec l'amplitude dans oscillations/vibrations. Mais le fait qu'elles soient du même ordre de grandeurs montre qu'il peut exister un couplage entre la dynamique d'aimantation (liée à la rotation des nanoparticules) et la dynamique de vibration des nanoparticules.

En théorie, si le système est isolé l'énergie totale $U + K$ est conservée (en l'absence de phénomène dissipatif). Si en plus la somme des forces externes agissant sur les nanoparticules est nulle, alors l'impulsion $\mathbf{P} = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i$ est elle aussi conservée. En effet, par homogénéité de l'espace, le Lagrangien reste inchangé par translation infinitésimal $\delta \mathbf{r}_i$ des points i du système : $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i + \delta \mathbf{r}_i$. Alors :

$$\forall \delta \mathbf{r}_i, \delta \mathcal{L} = \sum_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \delta \mathbf{r}_i = 0, \quad (4.23)$$

d'où :

$$\sum_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{r}_i} = \sum_i \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{v}_i} = \frac{d}{dt} \left(\sum_i m_i \mathbf{v}_i \right) = 0. \quad (4.24)$$

On a négligé ici le terme dissipatif, donc seul l'énergie cinétique de translation dépend des $\mathbf{v}_i$. On retrouve bien que les trois composantes cartésiennes de l'impulsion $\mathbf{P}$ doivent être conservées lors du mouvement.

Enfin, si l'espace est isotrope, les propriétés mécaniques sont conservées par rotation infinitésimale $\delta \varphi$ de l'ensemble du système. En conséquence, le moment angulaire est conservé au cours du mouvement. Chaque nanoparticule possède un

moment cinétique propre $\mathbf{S}_i = I\boldsymbol{\omega}_i$, dû au mouvement de rotation autour de son centre de masse, et un moment cinétique “orbital” $\mathbf{L}_i = \mathbf{r}_i^* \times \mathbf{p}_i^*$ dû au déplacement de la nanoparticule autour du centre de masse de l’ensemble du système. Dans ce cas, $\mathbf{r}_i^*$ et $\mathbf{p}_i^*$ sont calculés par rapport à la position et à la vitesse du centre de masse du système. C’est-à-dire, en appelant $\mathbf{r}_{cdm}$ et $\mathbf{p}_{cdm}$ la position et l’impulsion du centre de masse, on a $\mathbf{r}_i^* = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cdm}$ et $\mathbf{p}_i^* = \mathbf{p}_i - \mathbf{p}_{cdm}$. Le moment angulaire total du système $\mathbf{L}_{tot}$ est alors donné par le théorème de König :

$$\mathbf{L}_{tot} = \sum_{i=1}^N (\mathbf{L}_i + \mathbf{S}_i). \quad (4.25)$$

Chacune des composantes de ce dernier est donc conservée.

Afin de tester la conservation de ces grandeurs, on simule la dynamique de deux nanoparticules évoluant dans un fluide. Pour vérifier que l’énergie totale est bien conservée on élimine momentanément les frottements visqueux du problème. On initialise les vitesses linéaire et angulaire à zéro ($K(t=0) = 0$) et on les dispose dans des positions et orientations aléatoires mais à une distance raisonnable de l’ordre de D afin que l’interaction dipolaire magnétique puisse les faire entrer en mouvement. On introduit ici l’énergie caractéristique $U_0 = \frac{\mu_0 \mu_s^2}{4\pi D^3} = 1.92 \times 10^{-20}$ J que nous utilisons pour définir les énergies normalisées $\mathcal{U} = U/U_0$ et $\mathcal{K} = K/U_0$. Au temps $t = 0$, l’énergie potentielle normalisée est notée $\mathcal{U}_{t0}$.

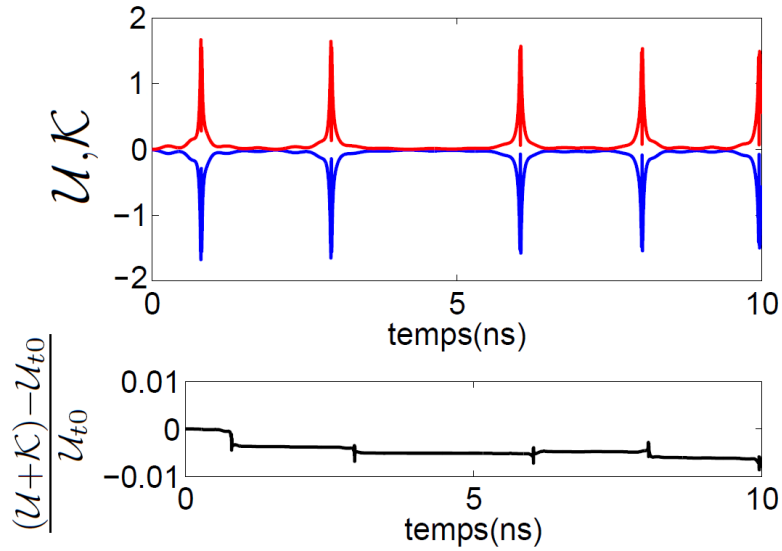


FIGURE 4.6 – Evolution temporelle de l’énergie potentielle normalisée $\mathcal{U}$ (bleu), de l’énergie cinétique normalisée $\mathcal{K}$ (rouge) ainsi que de l’erreur relative $[(\mathcal{U} + \mathcal{K}) - \mathcal{U}_{t0}]/\mathcal{U}_{t0}$.

Comme l’indique la figure ci-dessus, l’erreur relative sur l’énergie se situe dans un intervalle satisfaisant tout en restant inférieure à 1%. Les pics que l’on peut observer

sont le résultat des collisions entre les deux nanoparticules. Ce sont ces évènements qui génèrent les principales erreurs sur l'énergie. En effet, le potentiel d'interaction sphère-sphère U_{ij}^s est très abrupt et passe rapidement de 0 à $+\infty$ lorsque la distance interparticulaire s'approche de D . De plus l'algorithme d'intégration des équations du mouvement est d'autant plus imprécis que le gradient de potentiel est grand, engendrant ainsi une déviation de la solution exacte.

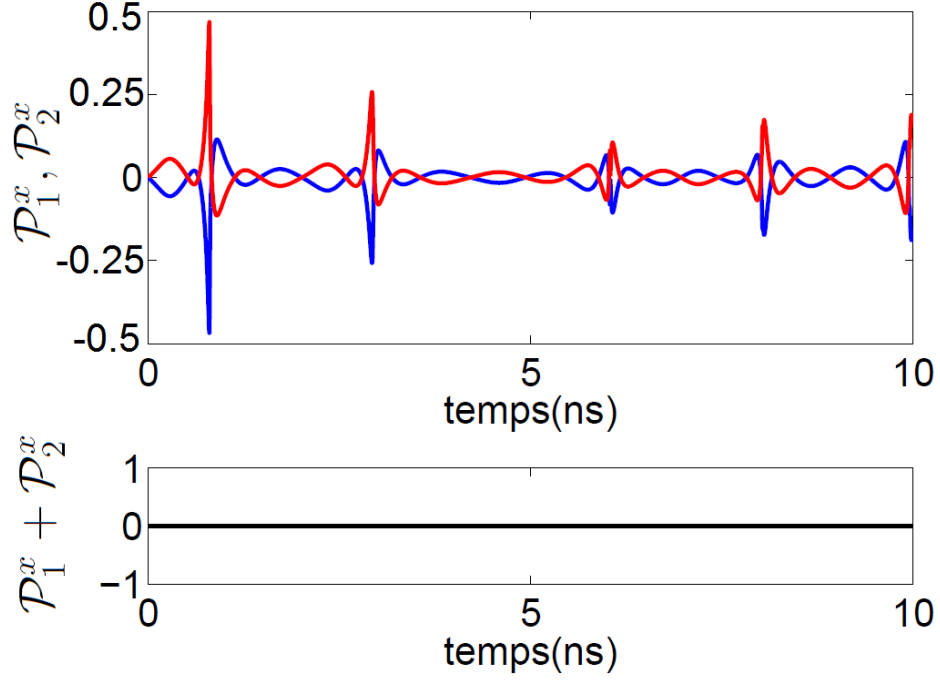


FIGURE 4.7 – Evolution temporelle de la composante suivant $\mathbf{e}_x$ de l'impulsion normalisée $\mathcal{P}_i$ de chacune des deux nanoparticules $i = 1, 2$ ainsi que de leur somme.

Afin d'étudier la conservation de l'impulsion totale du système, on définit l'impulsion caractéristique $P_0 = \sqrt{mU_0} = 4.14 \times 10^{-21} \text{ kg.m.s}^{-1}$ à partir de laquelle on définit l'impulsion normalisée d'une nanoparticule $\mathcal{P}_i = \mathbf{p}_i/P_0$. La figure (4.7) illustre la conservation de la projection suivant $\mathbf{e}_x$ de l'impulsion totale du système. Nous avons vérifié qu'il en va de même pour les autres composantes.

Enfin, on veut vérifier que le moment cinétique total est conservé. On définit alors le moment cinétique caractéristique du système $L_0 = DP_0 = 2.5 \times 10^{-29} \text{ kg.m}^2.\text{s}^{-1}$ à partir duquel on crée le moment cinétique orbital normalisé $\ell = \mathbf{L}_{tot}/L_0$ et le moment cinétique propre normalisé $\mathbf{s} = \sum_i \mathbf{S}_i/L_0$. Sur la figure Fig.(4.8), on voit que toute variation de moment cinétique propre entraîne une variation opposée du moment cinétique orbital (et réciproquement). On vérifie donc bien la loi de conservation du moment cinétique total.

Afin de compléter la modélisation du solvant on couple le système à un ther-

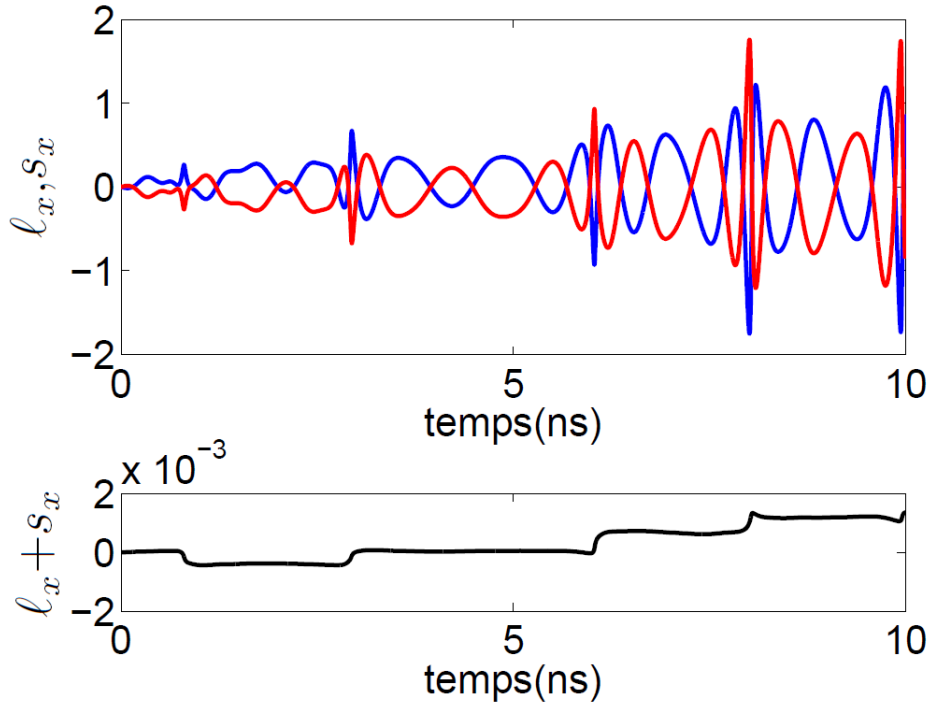


FIGURE 4.8 – Evolution temporelle de la composante suivant $\mathbf{e}_x$ du moment cinétique orbital normalisé ℓ du système, du moment cinétique propre normalisé $\mathbf{s}$ ainsi que du moment cinétique total $\ell + \mathbf{s}$.

mostat. Pour ce faire, nous avons choisi avec Louise d'adopter le formalisme de Langevin en ajoutant une force stochastique $\mathbf{F}_{st}(t)$ et un couple stochastique $\mathbf{T}_{st}(t)$ aux équations déterministes. Ces termes stochastiques prennent la forme d'un bruit blanc Gaussien :

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle F_{st}^\alpha(t) \rangle = 0, \\ \langle F_{st}^\alpha(t) F_{st}^\beta(t') \rangle = 2k_B T \zeta_{tr} \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t') \end{array} \right. \quad (4.26)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle T_{st}^\alpha(t) \rangle = 0, \\ \langle T_{st}^\alpha(t) T_{st}^\beta(t') \rangle = 2k_B T \zeta_r \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t'), \end{array} \right. \quad (4.27)$$

où les indices α, β correspondent aux coordonnées cartésiennes dans le laboratoire x, y, z et k_B est la constante de Boltzmann. $\langle \dots \rangle$ représente la moyenne d'ensemble. La distribution de Dirac $\delta(t - t')$ traduit le fait que les temps d'autocorrélation de $\mathbf{F}_{st}(t)$ et du couple stochastique $\mathbf{T}_{st}(t)$ sont très petits devant les temps de réponses translationnel et rotationnel (respectivement) du système. On fait aussi l'hypothèse que les différents composantes du couple et de la force stochastiques

sont décorrelées Enfin, on suppose que les termes fluctuants agissant sur différentes particules sont aussi décorrelés. Le système d'équations stochastiques qui permet d'étudier la dynamique d'une nanoparticule i est donc :

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i - \zeta_{tr}\mathbf{p}_i + \mathbf{F}_{st}(t), \quad (4.28)$$

$$I\dot{\boldsymbol{\omega}}_i = \mathbf{T}_i - \zeta_r\boldsymbol{\omega}_i + \mathbf{T}_{st}(t), \quad (4.29)$$

$$\dot{\mathbf{M}}_i = \boldsymbol{\omega}_i \times \mathbf{M}_i \quad (4.30)$$

Ces nouvelles équations stochastiques nécessitent d'être intégrées à l'aide d'algorithmes adaptés. Pour les degrés de liberté de translation (Eq.(4.28)) nous avons adopté une version stochastique de l'algorithme de Verlet-vitesses développée par Paterlini et Ferguson [179]. Les détails de cet algorithme sont exposés en annexe (5.3.2).

Pour les degrés de liberté de rotation (Eq.(4.29)), on a recours à la version stochastique de l'algorithme de Heun [49] déjà utilisée dans le premier chapitre pour intégrer l'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert en présence d'un bruit thermique. Nous avons ici adapté cette méthode d'intégration à l'équation (Eq.(4.29)) qui décrit la dynamique de Brown, i.e. la rotation de la nanoparticule autour de son centre de masse, mais qui est structurellement semblable à l'équation de LLG. Notons que, à la différence de l'équation de LLG stochastique, le bruit est ici additif. En effet, on fait l'hypothèse que son amplitude est indépendante de l'état de la nanoparticule, il correspond aux collisions entre les molécules du solvant et la surface de la nanoparticule. L'algorithme d'intégration est présenté en annexe (

L'ajout du bruit thermique via ces deux algorithmes stochastiques a été vérifié et validé en calculant la température instantanée associée aux deux types de degrés de liberté, à savoir la rotation pour la méthode de Heun stochastique et la translation pour l'algorithme de Verlet-vitesses stochastique. La température instantanée est donnée par le théorème d'équipartition de l'énergie. Lorsque l'équilibre est atteint, la température associée au sous-système des degrés de liberté de translation doit être égale à celle des degrés de liberté de rotation. Alors, pour chaque degré de liberté q_α et pour chaque nanoparticule on a :

$$\frac{1}{2}m(q^\alpha)^2 = \frac{1}{2}k_B T, \quad (4.31)$$

et comme il existe ici 6 degrés de liberté, pour N nanoparticules on obtient :

$$\overline{E}_k = \frac{6}{2} N k_B T = \overline{E}_{k,rot} + \overline{E}_{k,tr}, \quad (4.32)$$

ou la barre supérieure représente la moyenne sur la trajectoire après thermalisation, $\overline{E}_{k,rot} = \frac{3}{2} N k_B T$ et $\overline{E}_{k,tr} = \frac{3}{2} N k_B T$ sont respectivement l'énergie cinétique totale, celle de rotation et celle de translation du système. Donc, en calculant l'énergie cinétique de translation et de rotation, il est possible de remonter à la température instantanée. Les normes des vitesses angulaires et linéaires sont initialisées grâce à une distribution de Maxwell-Boltzmann (correspondant à la température imposée) de la manière suivante. La densité de probabilité Maxwellienne est donnée par :

$$f(v) = \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^3} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}. \quad (4.33)$$

$f(v)dv$ est la probabilité de trouver une particule possédant une vitesse comprise entre v et $v + dv$. Afin de générer des nombres aléatoires distribués selon la distribution (4.33), on définit la fonction de répartition :

$$p(v) = \int_0^v f(v') dv'. \quad (4.34)$$

Cette dernière est calculée à chaque incrément de v en utilisant la méthode d'intégration dite des rectangles, puis elle est comparée à un nombre aléatoire $r \in U[0, 1]$. La valeur de v pour laquelle $p(v) \geq r$ est alors utilisée dans l'initialisation des vitesses. L'algorithme en pseudo-code est le suivant :

```

v=0
p=0
r=rand(U[0,1])
while (p < r) {
    p=f(v)dv+p
    v=v+dv
}
return v

```

Pour les vitesses angulaires l'algorithme est identique mais dans les formules on remplace m par I et v par ω , respectivement.

Les figures (4.9) et (4.10) illustrent l'évolution temporelle de la température instantanée $T_i(t)$ d'un système de 25 nanoparticules initialement à l'équilibre. Ici la

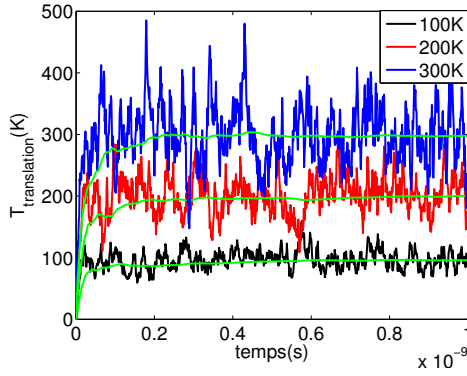


FIGURE 4.9 – Evolution de la température instantanée des degrés de liberté de translation pour un ensemble de 25 nanoparticules. Les courbes vertes sont les moyennes glissantes correspondant à chaque température.

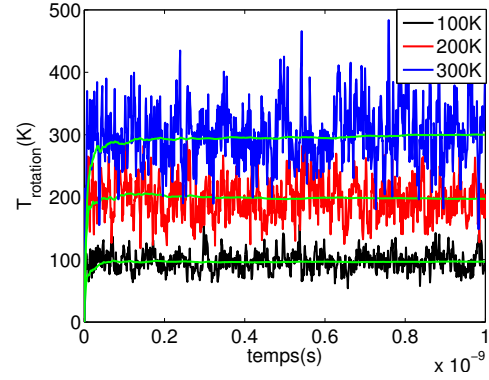


FIGURE 4.10 – Evolution de la température instantanée des degrés de liberté de rotation pour un ensemble de 25 nanoparticules. Les courbes vertes sont les moyennes glissantes correspondant à chaque température.

température initiale vaut 0K, les vitesses angulaires et linéaires des nanoparticules ont été initialisées à zéro afin de pouvoir observer le temps nécessaire pour atteindre la température imposée (100K, 200K ou 300K). Les courbes vertes sont obtenues en calculant, pour chaque valeur de température imposée, la moyenne glissante des températures instantanées pré-existantes c'est-à-dire $\overline{T_{rotation}}(t) = \frac{1}{t} \sum_{i=0}^t T_{rotation}(i)$. On observe des fluctuations autour de la valeur moyenne qui correspondent aux fluctuations de l'énergie cinétique caractéristique de l'ensemble canonique. Les valeurs moyennes de température en fin de simulation sont très proches des valeurs imposées. Le sous-système des degrés de liberté de rotation atteint beaucoup plus tôt l'équilibre thermique (cf. Fig.(4.10)).

Dans leur algorithme de dynamique moléculaire, Hucht *et al.* [176] avait opté pour un thermostat d'Andersen [180]. Le système de N particules est alors en contact avec un réservoir à la température désirée. Les fluctuations thermiques sont alors créées par des collisions virtuelles entre les particules du système et celles du réservoir. Chaque collision est un événement ponctuel affectant une particule en lui attribuant de nouvelles vitesses linéaire et rotationnelle tirées d'une distribution de Maxwell-Boltzmann correspondant à la température désirée. L'intervalle de temps entre deux collisions est déterminé à l'avance et obéit à une loi de Poisson, et entre deux collisions les particules évoluent de manière déterministe. La principale difficulté est de fixer le couplage entre le réservoir thermique et le système, à savoir la fréquence moyenne des collisions ν paramétrant le processus de Poisson. Cette quantité n'est pas précisée dans l'article de Hucht *et al.*, mais d'autres travaux [181] appliquant le thermostat d'Andersen à des particules dans de l'eau estiment que

ν doit se trouver entre 0.002 et 0.005. Après avoir implémenté ce thermostat dans notre code, Louise a testé différentes valeurs pour la fréquence de collision. On a observé que la différence entre la température moyenne mesurée et celle que l'on impose via la distribution de Maxwell-Boltzmann est la plus faible pour $\nu = 0.005$. Mais ce résultat n'est vrai que si on fixe la viscosité du fluide à zéro. Pour $\eta \neq 0$, la température mesurée est bien plus faible que celle désirée. En fait, les collisions avec le réservoir simulent non seulement une agitation thermique (fluctuation) mais également une viscosité (dissipation). Si l'on ajoute en plus un terme dissipatif, le solvant absorbe trop d'énergie cinétique et la température des nanoparticules s'en retrouve diminuée. Les collisions perturbent la dynamique d'une manière artificielle, non-physique, et ce thermostat n'est donc pas adapté à l'étude des propriétés dynamiques. Dans l'approche de Langevin, l'amplitude du bruit et la viscosité du fluide sont liées de manière consistante via le théorème de fluctuation-dissipation.

Maintenant que l'on a ajouté la température, nous allons vérifier que l'on retrouve bien le temps de relaxation de Brown tout en cherchant les limites de sa théorie. On rappelle que τ_B n'est valide que pour une nanoparticule isolée dans la limite non-inertielle, c'est-à-dire que dans la théorie de Brown le moment d'inertie principal I est nul. Nous allons donc mesurer numériquement τ_B pour une nanoparticule isolée mais en conservant le terme d'inertie $I\omega$. Dans l'équation (4.29), ce terme est négligeable si I suffisamment faible ou ζ_r est très grand. Or, modifier l'inertie de la nanoparticule revient à changer ses propriétés intrinsèques, et nous allons donc faire varier ζ_r via la viscosité dynamique η .

Afin de mener ce test, nous allons simuler la relaxation d'une nanoparticule en l'absence de champ magnétique externe et à 293K pour différentes valeurs de viscosité entre 10^{-6} Pa.s et 10^{-3} Pa.s. Le moment magnétique est préparé dans une certaine orientation, par exemple suivant $+\mathbf{e}_z$, puis il va relaxer vers une aimantation moyenne nulle. En répétant cette expérience numérique 1000 fois, on obtient une courbe de désaimantation moyenne (Figure (4.11(a))) à laquelle on fait correspondre une courbe théorique en e^{-t/τ_B} . On en extrait donc le temps de relaxation de Brown τ_B que l'on compare à la valeur théorique $\tau_B = \frac{3V_H\eta}{k_B T}$. La comparaison entre valeurs numériques et théorique est illustrée sur la figure (4.11(b)).

On remarque que les temps de relaxation correspondent plutôt bien à la valeur de τ_B fournie par la théorie de Brown pour des viscosités supérieures à 10^{-5} Pa.s. Pour cet intervalle, τ_B augmente avec la viscosité. Par contre, sur la figure (4.11(a)) on voit que pour $\eta = 10^{-5}$ Pa.s l'aimantation décroît en oscillant. Cela se voit encore mieux pour la courbe à $\eta = 10^{-6}$ Pa.s. Ces oscillations sont un effet d'inertie, et elles ne sont donc pas décrites par la théorie de Brown. D'ailleurs on voit bien que les temps de relaxation numériques se différencient des τ_B théoriques pour la valeur

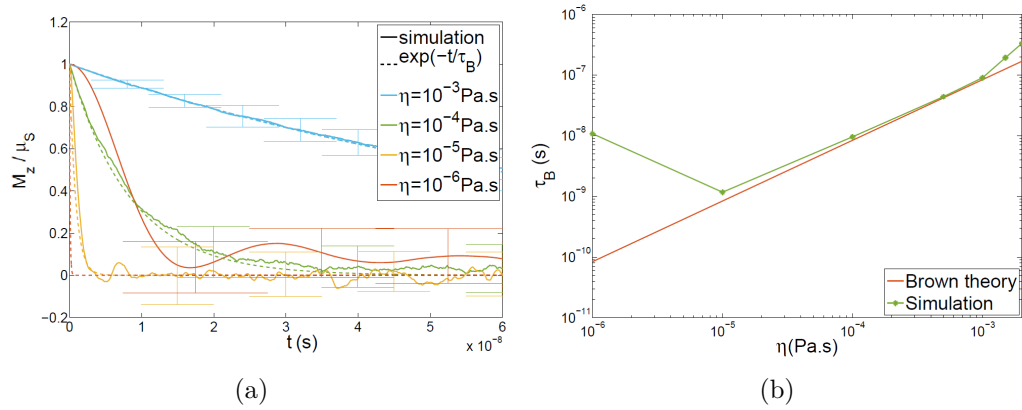


FIGURE 4.11 – (a) Relaxation Brownienne d’une nanoparticule dont le moment est initialement orienté suivant $+\mathbf{e}_z$, $T = 293$ K. (b) Comparaison des τ_B numériques (vert) et théoriques (rouge) en fonction de la viscosité dynamique.

critique de viscosité $\eta < 10^{-5}$ Pa.s. Toutefois, à température ambiante la plupart des liquides possède une viscosité dynamique au moins 10 fois plus élevée que cette valeur critique ($\sim 10^{-4}$ Pa.s pour l’ammoniac ou le méthanol, $\sim 10^{-3}$ Pa.s pour l’eau ou l’éthanol). Alors, à moins que les nanoparticules baignent dans un gaz, la théorie de Brown fonctionne plutôt bien. De plus, cette comparaison valide encore une fois notre code de dynamique moléculaire.

Dans cette section, nous avons donc élaboré grâce à une approche Lagrangienne un modèle de dynamique moléculaire simulant le comportement de nanoparticules magnétiques en interaction dans un fluide. Les nanoparticules sont considérées comme des sphères dures portant un moment magnétique ponctuel, mais notre modèle peut aussi s’appliquer à des nanoparticules non-sphériques. Ce modèle rend compte de la dynamique de translation et de rotation dans la limite d’une anisotropie infinie, c’est-à-dire que le moment est figé dans la nanoparticule. Dans ces conditions, nous avons montré qu’il existe un couplage entre la dynamique d’aimantation (liée à la rotation des nanoparticules) et la dynamique vibrationnelle de la structure. Le fluide est ici uniquement caractérisé par une viscosité, que nous avons inclus dans le modèle par des forces et couples de frottements, et une température modélisée par un bruit blanc Gaussien. Nous avons également élaboré le code informatique associé au modèle, qui nous permettra de valider les prédictions théoriques et d’explorer la dynamique hors-équilibre fortement non-linéaire. Nous avons vérifié la conservation de l’énergie totale, de l’impulsion et du moment cinétique total du système lors de la simulation numérique. Enfin, l’implémentation de la température a été validée en comparant la température imposée à celle reproduite par la simulation numérique. De ce fait, nous avons mené des expériences numériques qui nous ont permis de retrouver le temps de relaxation de Brown τ_B dans la limite non-

inertielle. Notre code prenant en compte l'inertie des nanoparticules, il permet de révéler la limite de la théorie de Brown. En effet, lorsque le terme d'inertie devient non-négligeable devant le terme de frottements, la théorie de Brown ne prédit pas le bon temps de relaxation.

4.3 Configurations à l'équilibre

La configuration spatiale de sphères magnétiques interagissantes immergées dans un fluide est un problème à la confluence de domaines tels que le magnétisme, la physique non-linéaire et la physique statistique. Dès 1970, de Gennes et Pincus [182] étudièrent des particules magnétiques suspendues dans un fluide. Selon cette étude, sans champ magnétique externe les particules s'auto-organisent en chaînes et d'anneaux, tandis qu'en appliquant un champ statique suffisamment élevé les anneaux se transforment en chaînes et les chaînes s'alignent dans la direction du champ. L'effet des interactions dipolaires sur l'aggrégation des particules dans des colloïdes a par la suite fait l'objet d'études théoriques et a même été observé expérimentalement [183, 184, 185, 186, 187, 188]. La formation de ce type de structures ne peut pas être expliquée par une simple interaction entre plus proches voisins, c'est l'interaction dipolaire à longue portée qui semble en être à l'origine. A faible concentration, les nanoparticules forment préférentiellement des anneaux lorsque l'aggrégat est formé de plus de 3 nanoparticules [189, 190, 191]. Les anneaux sont alors énergétiquement plus favorables que les chaînes et permettent la fermeture du flux magnétique. Au contraire, les petits aggrégats de 3 nanoparticules ou moins ont plutôt tendance à se rassembler en chaîne. Mais un anneau ne peut se former à partir d'une seule chaîne, car la chaîne doit d'abord s'incurver et surmonter une barrière d'énergie conséquente. Il est plus facile pour un anneau de se former à partir de deux chaînes de polarisation opposée qui parviennent à se rapprocher suffisamment. Si des nanoparticules magnétiques sont disposées aléatoirement, elles s'aggloméreront donc d'abord en petites chaînes, qui fusionneront ensuite pour former de grands anneaux. Si la concentration en nanoparticules est plus élevée, les anneaux et les chaînes s'assemblent sous l'effet de l'interaction dipolaire pour former des réseaux plus complexes tels que ceux décrits dans l'introduction de ce chapitre..

Après relaxation, on peut donc observer de grands anneaux accompagnés de petites chaînes isolées comme indiqué sur la figure Fig.(4.13). Le code de dynamique moléculaire que nous avons mis au point permet de reproduire ce phénomène d'auto-organisation. En collaboration avec un stagiaire, nous avons également élaboré un code basé sur l'approche de Monte Carlo qui, en minimisant l'énergie potentielle de l'ensemble de nanoparticules, permet de trouver les structures d'équilibre. C'est

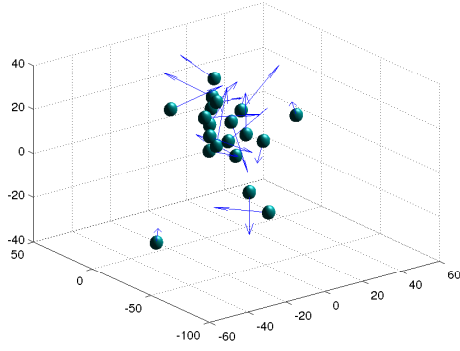


FIGURE 4.12 – Configuration initiale aléatoire des nanoparticules dans la boîte de simulation.

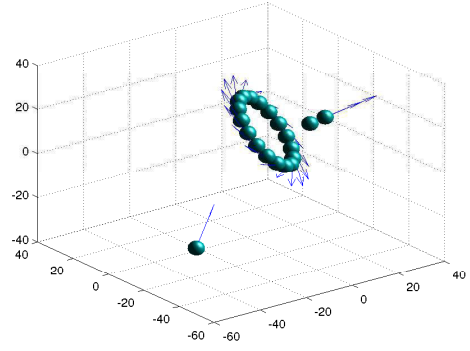


FIGURE 4.13 – Configuration à l'équilibre résultant de la relaxation vers des structures d'énergie minimale.

un algorithme similaire à celui utilisé dans la chapitre 3, mais où l'on a remplacé les termes d'énergie potentielle par ceux du présent chapitre. Aussi, la modification aléatoire consiste ici à modifier la position et l'orientation d'une nanoparticule. En prenant uniquement en compte le potentiel d'interaction de sphères dures et celui de l'interaction dipolaire magnétique, notre algorithme de Monte Carlo converge vers les mêmes configurations en chaînes et en anneaux. La concordance des deux approches, Monte Carlo et dynamique moléculaire, non seulement apporte une validation supplémentaire du code de dynamique moléculaire mais nous apprend que l'interaction dipolaire magnétique est suffisante à la formation de chaînes et d'anneaux. Toutefois, si l'on applique un champ magnétique externe uniforme les nanoparticules vont automatiquement s'arranger en chaînes orientées dans la direction du champ. En jouant sur la densité de nanoparticules on peut aussi observer d'autres types de structures comme des fourches, ou des chaînes courbées, contraintes par les frontières de la boîte de simulation (condition réflexive). Mais ces dernières ne peuvent être considérées comme des configurations d'équilibre stables car elles sont soit dues à des forces externes artificielles (surfaces de la boîte) ou bien se cassent à la moindre perturbation. De manière générale, si l'on attend suffisamment longtemps seules des chaînes et des anneaux subsistent avec notre code. On peut évaluer grâce à ce même code l'énergie potentielle d'une structure, en encodant les positions des nanoparticules à l'équilibre ce qui permet d'obtenir par exemple le rayon d'un anneau.

On remarque sur Fig.(4.14(a)) que l'énergie d'une chaîne a l'air de dépendre linéairement du nombre de nanoparticules, ce qui n'est pas le cas pour un anneau. A priori, on pourrait penser que cela s'explique par le fait que la distance interparticulaire dépend également du nombre de nanoparticules (Fig.(4.15(a))). En effet, la forme du potentiel d'interaction des sphères dures U_{ij}^s a été choisie de sorte que la distance interparticulaire r_0 dans une chaîne de deux nanoparticules à l'équi-

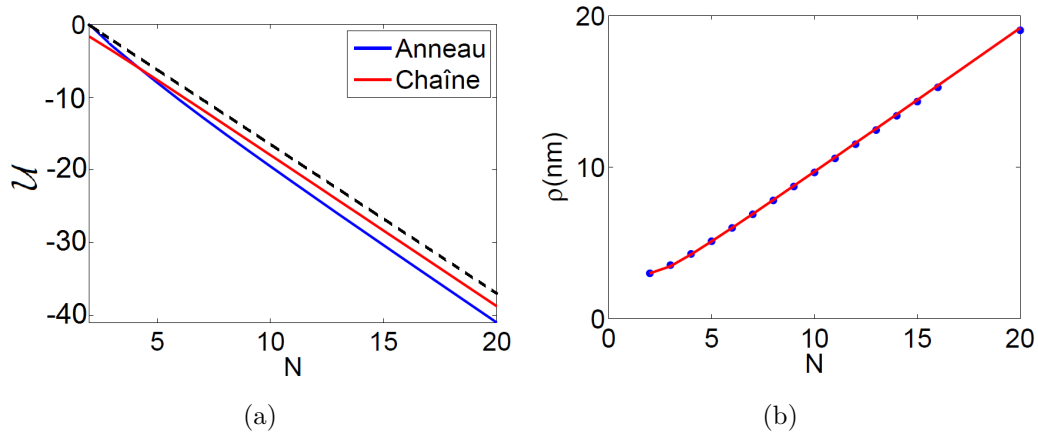


FIGURE 4.14 – (a) Energie potentielle d’un anneau (bleu) et d’une chaîne (rouge) en fonction du nombre de nanoparticules. La ligne en pointillé noir est là pour mettre en évidence la non-linéarité de la courbe de l’anneau. (b) Rayon de l’anneau en fonction du nombre de nanoparticules le constituant, évalué à l’aide des simulations numériques (points bleus) et comparé à la tendance théorique (rouge).

libre soit égale à D . Mais si la chaîne contient plus de deux nanoparticules, ou bien si la structure est un anneau, alors la distance entre deux nanoparticules voisines peut être légèrement différente (avec une déviation maximale de 3.3%). Dans le cas d’une chaîne, en augmentant le nombre de nanoparticules, on augmente l’intensité de l’interaction dipolaire. Celle-ci étant purement attractive dans une chaîne, les nanoparticules se rapprochent et la distance interparticulaire devient plus petite que D (avec une déviation maximale de 0.014% quand $N \rightarrow \infty$). Dans le cas d’un anneau, on remarque que la distance interparticulaire est plus grande que D pour $N \leq 5$ et devient plus petite que D pour $N \geq 6$.

Pour continuer notre raisonnement, on a besoin de se référer aux équations (4.39) et (4.57) des sections (4.4) et (4.5), respectivement. A partir de ces équations nous écrivons l’énergie totale d’une chaîne U_c ou d’un anneau U_r en fonction de la distance à l’équilibre entre nanoparticules voisines $r_0(N)$:

$$U_c = -\frac{2\mu_0\mu_s^2}{8\pi r_0(N)^3} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{1}{|j-i|^3} + \frac{U_0}{4} \sum_i \sum_{i \neq j} \left(\frac{D}{r_0(N)|j-i|} \right)^{24}. \quad (4.35)$$

$$U_r = \frac{\mu_0\mu_s^2}{8\pi} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{\cos(\frac{2\pi(j-i)}{N}) - 3\cos^2(\frac{\pi(j-i)}{N})}{r_{ij}^3} + \frac{U_0}{4} \sum_i \sum_{i \neq j} \left(\frac{D}{r_{ij}} \right)^{24}. \quad (4.36)$$

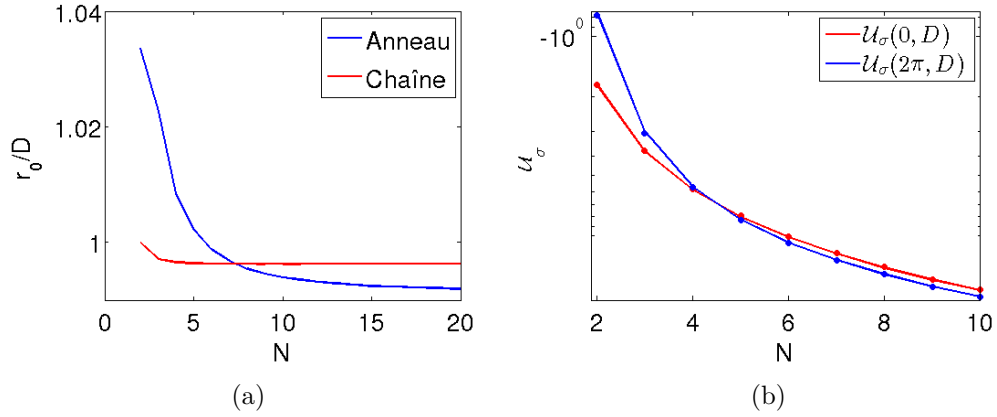


FIGURE 4.15 – (a) Distance interparticulaire à l'équilibre dans un anneau (bleu) ou dans une chaîne (rouge) en fonction du nombre de nanoparticules. (b) Energie potentielle d'un anneau (bleu) et d'une chaîne (rouge) en échelle logarithmique. Les points représentent les résultats des simulations (données identiques à celles de la figure (4.14(a))), et les courbes en trait plein sont les valeurs données par l'équation (4.37) avec $r_0(N) = D$.

avec $r_{ij}^2 = \frac{r_0(N)^2}{2 \sin^2(\pi/N)} \left(1 - \cos\left(\frac{2\pi(j-i)}{N}\right)\right)$ dans le cas de l'anneau (cf. Eq.(4.59)).

On peut en fait écrire cela de manière plus condensée [189] en définissant un angle $\sigma \in]0, 2\pi]$ qui décrit la déformation graduelle d'une chaîne qui suivrait un arc de cercle caractérisé par l'angle σ . Ainsi, un angle $\sigma = 0$ décrit une chaîne parfaite tandis qu'un angle $\sigma = 2\pi$ décrit un anneau parfait. Alors, l'énergie de la structure de nanoparticules (chaîne ou anneau) s'écrit :

$$U_\sigma(\sigma, r_0(N)) = \frac{-\mu_0 \mu_s^2}{4\pi r_0(N)^3} \sin^3\left(\frac{\sigma}{2N}\right) \sum_{i=1}^{N-1} (N-i) \left[\frac{1 + \cos^2(i \frac{\sigma}{2N})}{\sin^3(i \frac{\sigma}{2N})} - \frac{\sin^{21}(\frac{\sigma}{2N})}{4 \sin^{24}(\frac{i\sigma}{2N})} \right] \quad (4.37)$$

Cette formule est très proche de celle obtenue par Wen *et al.* [189], à la différence que l'on a rajouté le terme d'interaction de sphères dures et que l'on tient compte du fait que la distance entre particules voisines à l'équilibre r_0 n'est pas égale au diamètre des nanoparticules mais dépend de N . Cette énergie est tracée en fonction de N sur la figure (4.15(b)) pour $\sigma \rightarrow 0$ (cas d'une chaîne rectiligne) et $\sigma = 2\pi$ (cas d'un anneau). Dans cette figure, on a calculé U_σ en rendant r_0 indépendant de N en posant $r_0(N) = D$. Nous n'avons tracé que $U_\sigma(\sigma, D)$ sur cette figure car les valeurs de $U_\sigma(\sigma, r_0(N))$ sont très proches de celles de $U_\sigma(\sigma, D)$ et on les distinguerait difficilement si elles étaient tracées sur la figure (4.15(b)). Donc, bien que r_0 varie en fonction de N (Fig.(4.15(a))), on retrouve les bonnes valeurs d'énergie en supposant

que r_0 est constante et égale à D . Contrairement à ce qu'on pensait, le fait que r_0 dépende de N n'a donc que très peu d'influence sur les valeurs que prennent l'énergie potentielle à l'équilibre. Le seul paramètre qui explique que $\mathcal{U}$ ne varie pas de la même manière dans le cas d'un anneau ou d'une chaîne est l'angle σ . Enfin, on remarque que l'énergie d'une chaîne ne dépend pas du tout linéairement de N comme aurait pu le penser en observant la figure (4.14(a)). En effet, la somme $\sum_{i=1}^N \frac{1}{i^3}$ n'est pas une fonction linéaire de N puisqu'elle converge rapidement vers $\zeta(3) = 1.202...$ qui est la fonction zêta de Riemann de paramètre 3.

En outre, on voit que les deux courbes d'énergies potentielles se croisent en $N = 4$ et que l'énergie d'un anneau est supérieure à celle d'une chaîne pour $N < 4$. On retrouve donc bien les observations d'études précédentes. On observe aussi que le rayon de l'anneau est en parfait accord avec la formule théorique $\rho = \frac{D}{2 \sin(\pi/N)}$ donnant le rayon du cercle circonscrit au polygone formé par les nanoparticules (cf. section 4.5 en page 128).

Maintenant que l'on a caractérisé les deux types de structures à l'équilibre, nous allons entreprendre une approche thermodynamique et étudier leur stabilité thermique. Pour cela, on initialise $N = 9$ nanoparticules dans leur configuration d'équilibre stable (anneau ou chaîne) puis on les place dans un fluide à une certaine température T . Une fois l'équilibre thermique atteint, on mesure l'énergie potentielle et l'énergie cinétique moyennées sur l'ensemble des nanoparticules ainsi que sur le temps. On répète cette simulation pour différente température entre 0 et 600 K. On étudie également l'effet de la densité de nanoparticules en changeant la taille de la boîte de simulation. On définit l'énergie potentielle moyenne normalisée $u = \langle U \rangle / NE_0$ et l'énergie cinétique normalisée $k = \langle K \rangle / NE_0$, où N est le nombre de nanoparticules et $E_0 = 3.37 \times 10^{-20}$ J est l'énergie potentielle d'une chaîne de deux nanoparticules. La valeur de E_0 provient de l'équation (1.18).

Les figures Fig.(4.16,4.17) illustrent le changement structurel d'une chaîne et d'un anneau sous l'action de l'agitation thermique. Naturellement, l'énergie cinétique augmente linéairement avec la température. L'accroissement rapide de l'énergie potentielle u à la température critique T_c correspond à une transition de phase d'une configuration structurée vers une phase "gazeuse". En effet, au-delà de T_c il n'y quasiment plus d'interaction entre les nanoparticules ($u = 0$) et on obtient un gaz parfait. On voit ici aussi que les anneaux restent stables à de plus hautes températures que les chaînes, et que leur transition de phase est moins abrupte que celle des chaînes. On remarque que la taille de la boîte de simulation influence cette transition de phase en affectant la température critique. Les particules qui s'écartent de la structure stable (chaîne ou anneau) sont réfléchies par les parois de la boîte.

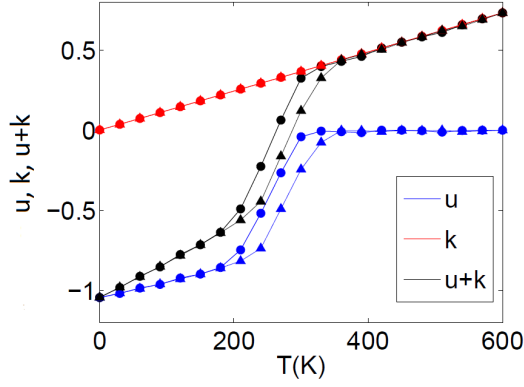


FIGURE 4.16 – Dépendance en température de u , k et $u + k$ d'une chaîne ($N = 9$) pour différentes tailles de la boîte de simulation : 60 nm (triangles) et 300 nm (ronds).

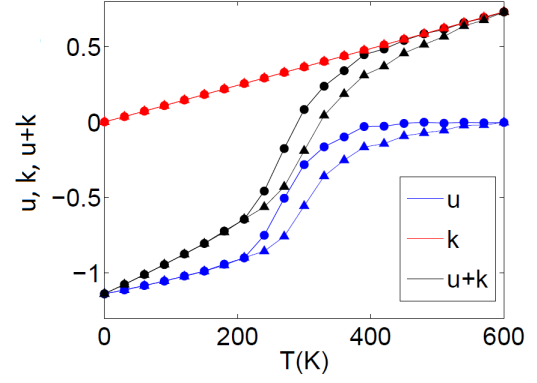


FIGURE 4.17 – Dépendance en température de u , k et $u + k$ d'un anneau ($N = 9$) pour différentes tailles de la boîte de simulation : 60 nm (triangles) et 300 nm (ronds).

Par conséquent, plus l'environnement est confiné, plus les structures d'équilibre sont stables et plus la température critique est élevée.

Dans cette section, nous avons étudié les configurations d'équilibre de nanoparticules magnétiques en interaction dans un fluide. Les simulations numériques de dynamique moléculaire et de Monte Carlo convergent vers les mêmes structures : des chaînes et des anneaux. C'est un résultat attendu [182] qui démontre la solidité du code de dynamique moléculaire. On l'utilise ensuite afin de déterminer d'autres propriétés d'équilibre comme les valeurs d'énergie et l'état des structures à différentes températures. On en déduit que la stabilité des structures augmente avec le nombre de nanoparticules les constituant, et que les anneaux sont plus stables que les chaînes. De plus, au-delà d'une température critique T_c d'environ 250 K, l'ensemble de nanoparticules se comporte comme un gaz parfait. On pourrait étudier la nature de ces transitions de phase en calculant les exposants critiques de la capacité calorifique $c_v(T)$ par exemple, ou bien on pourrait aussi examiner l'évolution de T_c en fonction du nombre de nanoparticules. Mais l'objectif de ce chapitre est d'étudier les aspects dynamiques d'un ensemble de nanoparticules interagissantes en immersion dans un fluide. Les structures d'équilibre étant désormais connues, nous allons maintenant explorer leurs comportements dynamiques dans la limite des petites oscillations.

4.4 Perturbation d'une chaîne de nanoparticules

Lorsqu'une chaîne de nanoparticules est soumise à un champ magnétique oscillant perpendiculairement à l'axe de celle-ci, il existe deux types de comportements

limites selon la fréquence du champ magnétique externe (cf. Fig.(4.18)). Dans les deux cas, sous l'influence de la variation du champ magnétique les nanoparticules vont tourner chacune autour de leurs centres de masse pour former un angle ϕ_i avec l'axe de la chaîne. Ensuite, on distingue deux cas :

- (i) A basse fréquence : lorsque le champ externe augmente dans le premier quart de période, il va maintenir une valeur positive et croissante de ϕ_i . Cette configuration n'est pas stable du point de vue de l'interaction dipolaire, et la structure aura tendance à relaxer vers une configuration en chaîne parfaite. Or, comme on peut considérer le champ magnétique quasi-constant devant le temps de relaxation, et qu'il maintient une valeur non-nulle de ϕ_i , le seul chemin de relaxation possible est une révolution des nanoparticules autour du centre de la chaîne. Les nanoparticules vont alors se réaligner dans une nouvelle direction fonction de l'orientation des dipôles : la chaîne a effectué une rotation dans son ensemble. Puis, lorsque le champ magnétique devient négatif dans le troisième quart de période, la chaîne se met à tourner dans le sens inverse.
- (ii) A haute fréquence : cette fois-ci les nanoparticules n'ont pas le temps de se déplacer. Elles tournent sur elles-mêmes mais la chaîne reste fixe.

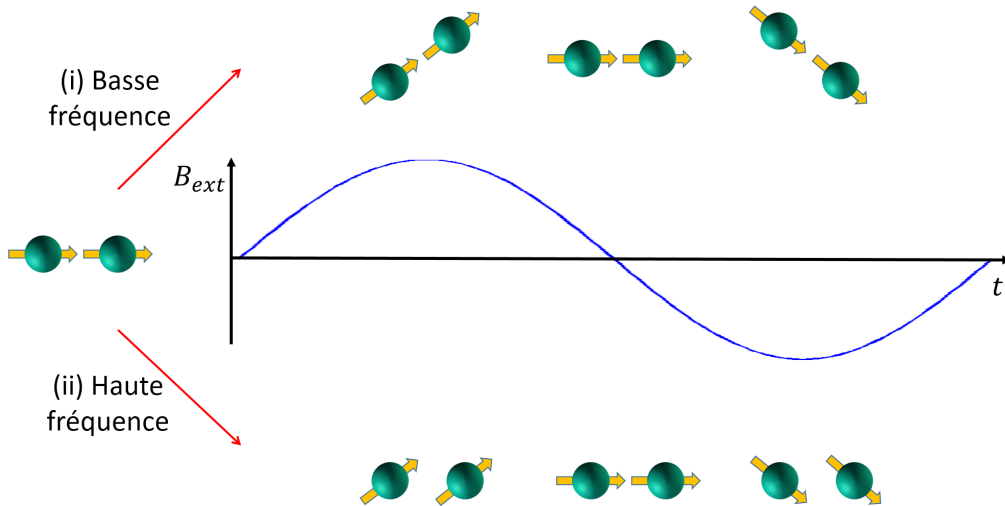


FIGURE 4.18 – Illustration des comportements d'une chaîne de nanoparticules selon la fréquence du champ transverse oscillant qui lui est appliqué.

C'est le cas (ii) à fréquence très élevée que nous allons étudier maintenant. Soit une chaîne de nanoparticules orientée suivant l'axe $\mathbf{e}_x$. Les moments magnétiques font un angle ϕ_i avec l'axe de la chaîne et sont situés à une distance r de leur plus proches voisins.

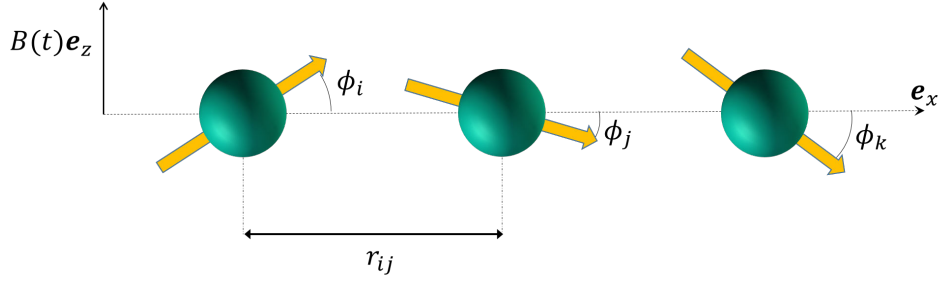


FIGURE 4.19 – Illustration d’une chaîne de nanoparticules orientée suivant $\mathbf{e}_x$.

On applique un champ magnétique $\mathbf{B}(t)$ externe perpendiculairement à la chaîne et dans le plan d’oscillation des moments magnétiques, par convention suivant $\mathbf{e}_z$. Le Lagrangien de la chaîne s’écrit alors :

$$\mathcal{L} = \sum_i \left[\frac{m}{2} \dot{\mathbf{r}}_i^2 + \frac{I}{2} \dot{\phi}_i^2 \right] - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} (U_{ij}^d + U_{ij}^s) - \mu_s B(t) \sum_i \sin(\phi_i) \quad (4.38)$$

avec

$$U_{ij}^d = \frac{\mu_0 \mu_s^2}{4\pi} \frac{\cos(\phi_i - \phi_j) - 3 \cos(\phi_i) \cos(\phi_j)}{r_{ij}^3}. \quad (4.39)$$

On se place dans l’hypothèse d’une faible excitation (régime linéaire) et on peut donc supposer les nanoparticules fixes et les angles ϕ_i petits. En utilisant les équations d’Euler-Lagrange modifiée (4.14) pour écrire l’équation du mouvement de la nanoparticule i :

$$I \ddot{\phi}_i = \frac{\mu_0 \mu_s^2}{4\pi} \sum_{j \neq i} \frac{\sin(\phi_i - \phi_j) - 3 \sin(\phi_i) \cos(\phi_j)}{r_{ij}^3} + \mu_s B(t) \cos(\phi_i) - \zeta_r \dot{\phi}_i. \quad (4.40)$$

Le système ne possède donc désormais plus que N degrés de liberté, à savoir les angles ϕ_i de chaque nanoparticule. On commence par le cas très simple de deux nanoparticules. On a vu dans l’introduction du modèle que dans ce cas, la distance d’équilibre entre les deux nanoparticules vaut D , c’est-à-dire que les nanoparticules sont en contact. Leurs dynamiques de rotation sont couplées et obéissent au système

d'équations suivant :

$$\begin{cases} I\ddot{\phi}_1 = \frac{\mu_0\mu_s^2}{4\pi D^3} (\sin(\phi_1 - \phi_2) - 3\sin(\phi_1)\cos(\phi_2)) + \mu_s B(t) \cos(\phi_1) - \zeta_r \dot{\phi}_1 \\ I\ddot{\phi}_2 = \frac{\mu_0\mu_s^2}{4\pi D^3} (\sin(\phi_2 - \phi_1) - 3\sin(\phi_2)\cos(\phi_1)) + \mu_s B(t) \cos(\phi_2) - \zeta_r \dot{\phi}_2. \end{cases} \quad (4.41)$$

En faisant l'approximation des petits angles ($\cos(\phi) \approx 1$, $\sin(\phi) \approx \phi$) on réécrit alors le système Eq.(4.41) avec un champ oscillant $B(t) = B_0 \cos(\omega t)$:

$$\begin{cases} I\ddot{\phi}_1 = -U_0 (\phi_2 + 2\phi_1) + \mu_s B(t) - \zeta_r \dot{\phi}_1 \\ I\ddot{\phi}_2 = -U_0 (\phi_1 + 2\phi_2) + \mu_s B(t) - \zeta_r \dot{\phi}_2 \end{cases} \quad (4.42)$$

où $U_0 = \frac{\mu_0\mu_s^2}{4\pi D^3}$ est l'énergie caractéristique définie dans le modèle (cf. 4.2). Pour étudier les modes et fréquences propres, on retire les termes d'amortissement et d'excitation pour écrire le système sous forme matricielle $I\ddot{\phi} = \overline{\overline{K}}\phi$ avec

$$\overline{\overline{K}} = \begin{pmatrix} -2U_0 & -U_0 \\ -U_0 & -2U_0 \end{pmatrix}$$

Ensuite on cherche des solutions de la forme $\phi = \phi_0 e^{i\omega t}$, d'où $-I\omega^2 \phi = \overline{\overline{K}}\phi$. On résout maintenant l'équation caractéristique donnée par $\det(\overline{\overline{K}} + I\omega^2 \mathbb{1}_2) = 0$ qui nous donnera les solutions non-nulles :

$$\begin{aligned} \det(\overline{\overline{K}} + I\omega^2 \mathbb{1}_2) = 0 &\Leftrightarrow (I\omega^2 - 2U_0)^2 - U_0^2 = 0 \\ &\Leftrightarrow \omega^4 - \frac{4U_0}{I}\omega^2 + \frac{3U_0^2}{I^2} = 0 \end{aligned}$$

Les pulsations propres, solutions positives de ce polynôme, sont $\omega_0 = \left\{ \sqrt{\frac{U_0}{I}}; \sqrt{\frac{3U_0}{I}} \right\}$. En résolvant $(\overline{\overline{K}} + I\omega_i^2 \mathbb{1}_2) \phi = 0_{1,2}$ on trouve les modes propres qui indiquent une oscillation en opposition de phase ($\phi_1 = -\phi_2$) pour $\omega_1 = \sqrt{\frac{U_0}{I}}$ et une oscillation en phase ($\phi_1 = \phi_2$) pour $\omega_2 = \sqrt{\frac{3U_0}{I}}$.

On peut réécrire le système d'équations 4.41 pour $\phi_1 = -\phi_2$ ou $\phi_1 = \phi_2$ sous la forme d'une unique équation, celle d'un oscillateur harmonique amorti et forcé $\ddot{x} + 2\zeta\omega_0\dot{x} + \omega_0^2x = \frac{F(t)}{m}$ dont on extrait alors la pulsation propre $\omega_0 = \left\{ \sqrt{\frac{U_0}{I}}; \sqrt{\frac{3U_0}{I}} \right\}$, le ratio d'amortissement $\zeta = \frac{\zeta_r}{2I\omega_0}$ et la pseudo-pulsation $\omega_r = \omega_0\sqrt{1 - 2\zeta^2}$ dans le cas du régime sous-critique ($\zeta < \frac{1}{\sqrt{2}}$).

Afin de confirmer ces résultats analytiques on effectue des simulations de dynamique moléculaire en intégrant numériquement les équations Eqs.(4.15,4.16,4.18) à température nulle. On étudie des nanoparticules de fer dont les caractéristiques sont données dans le tableau (4.1) et que l'on qualifiera dans la suite comme étant de type 1. Dans la section (4.6), on étudiera des nanoparticules de type 2.

	Fer (type 1)	Fe ₃ O ₄ (type 2)
Nombre d'atomes	10 ⁴	$\sim 1.8 \times 10^4$
Diamètre D (nm)	6	10
Masse m (kg)	8.9×10^{-22}	2.72×10^{-21}
Moment magnétique μ_s (J/T)	$2.2 \times 10^4 \mu_B = 2.04 \times 10^{-19}$	1.71×10^{-19}

TABLE 4.1 – Caractéristiques intrinsèques des nanoparticules de fer de type 1 et 2.

Afin d'observer les modes précédemment décrits, il faut utiliser des paramètres respectant la condition $\zeta < \frac{1}{\sqrt{2}}$. Vu la valeur de la plus petite des fréquences propres, et vu les valeurs des paramètres intrinsèques aux nanoparticules, on ajuste la viscosité dynamique du fluide afin de satisfaire $\eta < 1.65 \times 10^{-5} Pa.s$. On choisit $\eta = 1 \times 10^{-5} Pa.s$ qui correspond à la viscosité dynamique de l'eau à l'état gazeux. On cherche les fréquences de résonance du système en mesurant la réponse magnétique de la chaîne à l'excitation du champ oscillant $B_0 \cos(\omega t) \mathbf{e}_z$. Pour ce faire on calcule la susceptibilité magnétique dynamique $\chi \stackrel{\text{def}}{=} \chi' - i\chi''$ dont la partie réelle et la partie imaginaire sont données par [192] :

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi'(\omega) = \frac{1}{PB_0} \sum_{l=1}^P \langle M_{z,l} \rangle \cos(\omega t_l) \\ \chi''(\omega) = \frac{1}{PB_0} \sum_{l=1}^P \langle M_{z,l} \rangle \sin(\omega t_l), \end{array} \right. \quad (4.43)$$

où P est le nombre de pas de temps, l est l'indice de pas de temps et $\langle M_{z,l} \rangle$ est l'aimantation moyenne de la chaîne au temps $t_l = l\Delta t$ projetée suivant $\mathbf{e}_z$. B_0 doit être suffisamment faible afin de rester dans la partie linéaire de la courbe (M, B) , et donc χ ne doit pas dépendre de B_0 . Nous avons d'abord choisi la valeur $B_0 = 0.5$ mT et vérifié que des champs de magnitude dix et vingt fois plus élevées ne changent

pas la valeur de χ . De plus, afin d'assurer une précision suffisante il est nécessaire de mesurer la susceptibilité magnétique dynamique sur un grand nombre de cycles d'aimantation, ou de périodes entières d'oscillation du champ magnétique.

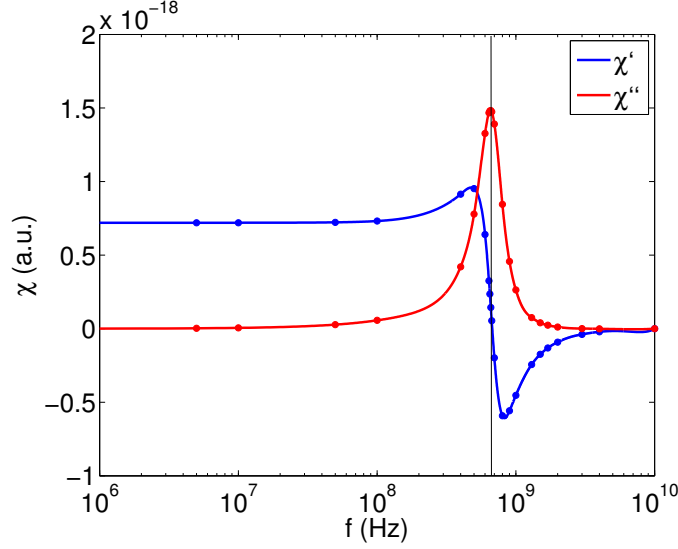


FIGURE 4.20 – Partie réelle (en bleu) et imaginaire (en rouge) de la susceptibilité magnétique dynamique d'une chaîne de deux nanoparticules.

On observe que la partie réelle s'annule lorsque la partie imaginaire atteint son maximum, ce qui est caractéristique d'une résonance. Ce phénomène se produit à une fréquence $f_r = 0.65 \pm 0.01$ GHz d'après les simulations, tandis que les valeurs prédites par la théorie sont $f_{r1} = 0.31$ GHz et $f_{r2} = 0.64$ GHz. Le pic majeur correspond donc au mode où les moments magnétiques oscillent en phase. On remarque que la partie gauche de ce pic est moins abrupte que la partie droite, ce qui marque certainement la présence de l'autre mode à $f_{r1} = 0.31$ GHz où les moments magnétiques sont en opposition de phase.

Pour 3 nanoparticules on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} I\ddot{\phi}_1 = \frac{\mu_0\mu_s^2}{4\pi} \left(\frac{\sin(\phi_1 - \phi_2) - 3\sin(\phi_1)\cos(\phi_2)}{r^3} + \frac{\sin(\phi_1 - \phi_3) - 3\sin(\phi_1)\cos(\phi_3)}{(2r)^3} \right) \\ \quad + \mu_s B(t) \cos(\phi_1) - 8\pi\eta R^3 \dot{\phi}_1 \\ I\ddot{\phi}_2 = \frac{\mu_0\mu_s^2}{4\pi} \left(\frac{\sin(\phi_2 - \phi_1) - 3\sin(\phi_1)\cos(\phi_1)}{r^3} + \frac{\sin(\phi_2 - \phi_3) - 3\sin(\phi_2)\cos(\phi_3)}{r^3} \right) \\ \quad + \mu_s B(t) \cos(\phi_2) - 8\pi\eta R^3 \dot{\phi}_2 \\ I\ddot{\phi}_3 = \frac{\mu_0\mu_s^2}{4\pi} \left(\frac{\sin(\phi_3 - \phi_1) - 3\sin(\phi_3)\cos(\phi_1)}{(2r)^3} + \frac{\sin(\phi_3 - \phi_2) - 3\sin(\phi_3)\cos(\phi_2)}{r^3} \right) \\ \quad + \mu_s B(t) \cos(\phi_3) - 8\pi\eta R^3 \dot{\phi}_3. \end{array} \right. \quad (4.44)$$

Dans l'hypothèse des petites oscillations, ce système se réduit à :

$$\begin{cases} I\ddot{\phi}_1 = -U_0 \left(2 \left(1 + \frac{1}{8} \right) \phi_1 + \phi_2 + \frac{1}{8} \phi_3 \right) + \mu_s B(t) - 8\pi\eta R^3 \dot{\phi}_1 \\ I\ddot{\phi}_2 = -U_0 (4\phi_2 + \phi_2 + \phi_3) + \mu_s B(t) - 8\pi\eta R^3 \dot{\phi}_2 \\ I\ddot{\phi}_3 = -U_0 \left(2 \left(1 + \frac{1}{8} \right) \phi_3 + \phi_2 + \frac{1}{8} \phi_1 \right) + \mu_s B(t) - 8\pi\eta R^3 \dot{\phi}_3 \end{cases} \quad (4.45)$$

Afin d'étudier les modes et fréquences propres, on retire les termes d'amortissement et d'excitation pour écrire le système sous forme matricielle $I\ddot{\phi} = \overline{\overline{K}}\phi$ avec

$$\overline{\overline{K}} = -U_0 \begin{pmatrix} 18/8 & 1 & 1/8 \\ 1 & 4 & 1 \\ 1/8 & 1 & 18/8 \end{pmatrix}.$$

Ensuite on cherche des solutions de la forme $\phi = \phi_0 e^{i\omega t}$, d'où $-I\omega^2 \phi = \overline{\overline{K}}\phi$. On résout maintenant l'équation caractéristique donnée par $\det(\overline{\overline{K}} + I\omega^2 \mathbb{1}_3) = 0$ qui nous donnera les solutions non-nulles :

$$\begin{aligned} \det(\overline{\overline{K}} + I\omega^2 \mathbb{1}_3) &= \left(-\frac{18}{8}U_0 + I\omega^2 \right) (-4U_0 + I\omega^2) \left(-\frac{18}{8}U_0 + I\omega^2 \right) \\ &\quad + (-U_0)(-U_0) \left(-\frac{1}{8}U_0 \right) + \left(-\frac{1}{8}U_0 \right) (-U_0)(-U_0) \\ &\quad - \left(-\frac{1}{8}U_0 \right) (-4U_0 + I\omega^2) \left(-\frac{1}{8}U_0 \right) - (-U_0)(-U_0) \left(-\frac{18}{8}U_0 + I\omega^2 \right) \\ &\quad - \left(-\frac{18}{8}U_0 + I\omega^2 \right) (-U_0)(-U_0) = 0 \end{aligned} \quad (4.46)$$

Soit :

$$\omega^6 - \frac{34U_0}{4I}\omega^4 + \frac{1347U_0^2}{64I^2}\omega^2 - \frac{1020U_0^3}{64I^3} = 0. \quad (4.47)$$

Les trois solutions positives de ce polynôme sont $\omega_0 = \left\{ \sqrt{\frac{-(\sqrt{681}-51)U_0}{16I}}; \sqrt{\frac{17U_0}{8I}}; \sqrt{\frac{(\sqrt{681}+51)U_0}{16I}} \right\}$. Puis, de la même manière que pour deux nanoparticules, on résout $(\overline{\overline{K}} + I\omega_i^2 \mathbb{1}_3) \phi = 0_{1,3}$ qui nous donne trois modes :

- $\phi_1 = \phi_3$ et $\phi_2 = \frac{2U_0}{I\omega_0^2 - 4U_0} \phi_{1,3} = -0.82\phi_{1,3}$ pour $\omega_0 = \sqrt{\frac{-(\sqrt{681}-51)U_0}{16I}}$.

Les deux nanoparticules situées aux extrêmités sont en phase alors que celle du centre oscille avec une amplitude plus faible et en opposition de phase avec les deux autres.

- $\phi_1 = \phi_3$ et $\phi_2 = \frac{2U_0}{I\omega_0^2 - 4U_0}\phi_{1,3} = 2.44\phi_{1,3}$ pour $\omega_0 = \sqrt{\frac{(\sqrt{681} + 51)U_0}{16I}}$.
Les trois nanoparticules sont en phase mais celle du centre oscille avec une amplitude plus grande que les deux autres.
- $\phi_1 = -\phi_3$ et $\phi_2 = 0$ pour $\omega_0 = \sqrt{\frac{17U_0}{8I}}$. Les deux nanoparticules situées aux extrêmités sont en opposition de phase alors que celle du centre n'oscille pas du tout.

Finalement, on passe à une chaîne de N nanoparticules. Dans l'approximation des petites oscillations, l'équation d'évolution de l'angle ϕ_i de la i -ème nanoparticule s'écrit :

$$I\ddot{\phi}_l = -U_0 \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq l}}^N \left(\frac{2\phi_l + \phi_j}{|l-j|^3} \right) + \mu_s B(t) - \zeta_r \dot{\phi}_l. \quad (4.48)$$

Cette équation est valide pour n'importe quelle nanoparticule j et quel que soit le nombre de nanoparticules N . On écrit alors sa matrice associée $\overline{\overline{K}}$:

$$\overline{\overline{K}} = -U_0 \begin{pmatrix} f(1) & 1 & 1/8 & \dots & 1/(N-2)^3 & 1/(N-1)^3 \\ 1 & f(2) & 1 & \dots & 1/(N-3)^3 & 1/(N-2)^3 \\ 1/8 & 1 & f(3) & \dots & 1/(N-4)^3 & 1/(N-3)^3 \\ \vdots & \vdots & & \ddots & \vdots & \vdots \\ 1/(N-2)^3 & 1/(N-3)^3 & \dots & & f(N-1) & 1 \\ 1/(N-1)^3 & 1/(N-2)^3 & \dots & & 1 & f(N) \end{pmatrix}$$

avec

$$f(l) = 2 \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq l}}^N \frac{1}{|j-l|^3}. \quad (4.49)$$

Les valeurs propres de $\overline{\overline{K}}$ sont calculées numériquement (cf. Fig.(4.21)) pour différentes tailles de chaînes de nanoparticules de type 1. Dans les configurations d'équilibre les nanoparticules sont quasiment en contact, on considère donc une distance interparticule de 6 nm. On néglige toutefois les effets d'une telle proximité

(écoulement turbulents, interaction entre les spins atomiques superficiels de nanoparticules voisines). Il y a autant de modes propres (et donc de fréquences propres) que de nanoparticules dans la chaîne.

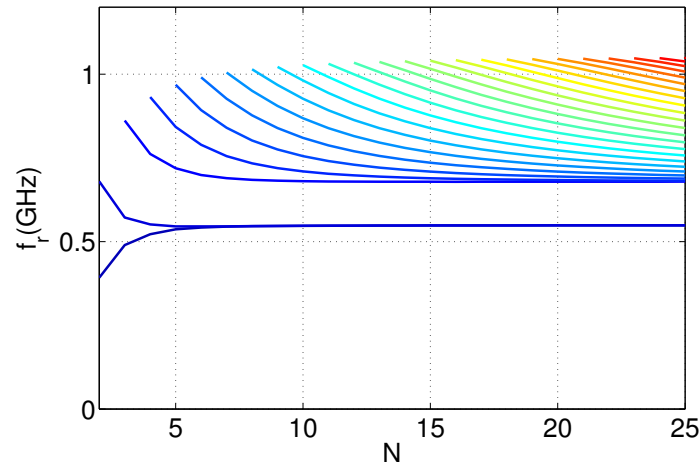


FIGURE 4.21 – Evolution des fréquences de résonance en fonction du nombre de nanoparticules constituant la chaîne.

Quand le nombre de nanoparticules devient grand, on observe essentiellement deux groupes de fréquences de résonance. Deux fréquences à 0.5 GHz correspondant à des modes où les moments magnétiques du centre de la chaîne sont quasiment immobiles tandis que ceux aux extrémités oscillent fortement, puis toutes les autres fréquences propres entre 0.63 GHz et 1.09 GHz correspondant aux modes habituels de l'oscillateur harmonique. Tous les moments magnétiques de la chaîne oscillent à la même fréquence, mais il existe des différences de phase entre eux et ils oscillent avec des amplitudes différentes. On peut visualiser les modes propres en calculant numériquement les vecteurs propres associés à chacune des fréquences propres de $\overline{K}$. Ces vecteurs propres indiquent les amplitudes de rotation de chaque moment magnétique, ils sont illustrés sur les figures (4.22(a)-4.23(b)) où l'on appelle n le nombre de ventres qui apparaissent dans la chaîne.

Le mode de plus basse fréquence correspond à $n = 1$, et comme il existe N modes différents, on a $1 < n < N$. Il existe donc au moins un ventre d'oscillation dans la chaîne. Le mode fondamental est similaire à celui d'une corde dont on bloquerait les extrémités. C'est une sinusoïde possédant un seul ventre d'oscillation et qui s'annule aux extrémités de la chaîne. Les nanoparticules situées aux extrémités n'oscillent donc pas tandis que celle au centre oscille avec une amplitude maximum. Le mode suivant fait apparaître un ventre d'oscillation supplémentaire, et ce jusqu'à $n = N - 2$. Pour $n = N - 1$ et $n = N$, on obtient des modes plus étranges (cf. les figures (4.23(a)-4.23(b))) où les nanoparticules situées au centre de la chaîne n'os-

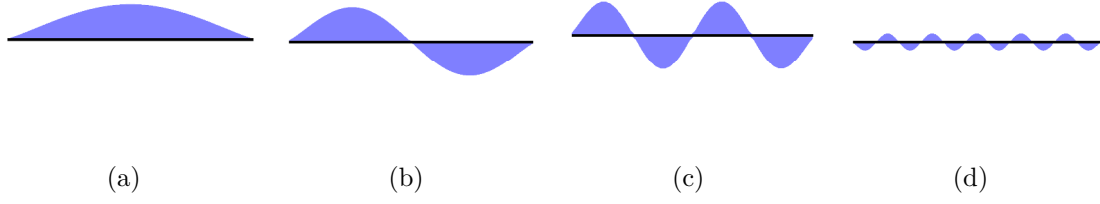


FIGURE 4.22 – Illustration des modes d'oscillations des moments magnétiques le long d'une chaîne pour : (a) $n = 1$, (b) $n = 2$, (c) $n = 4$, (d) $k = 11$.

cillent quasiment pas tandis que celles aux extrémités oscillent avec une amplitude maximale.

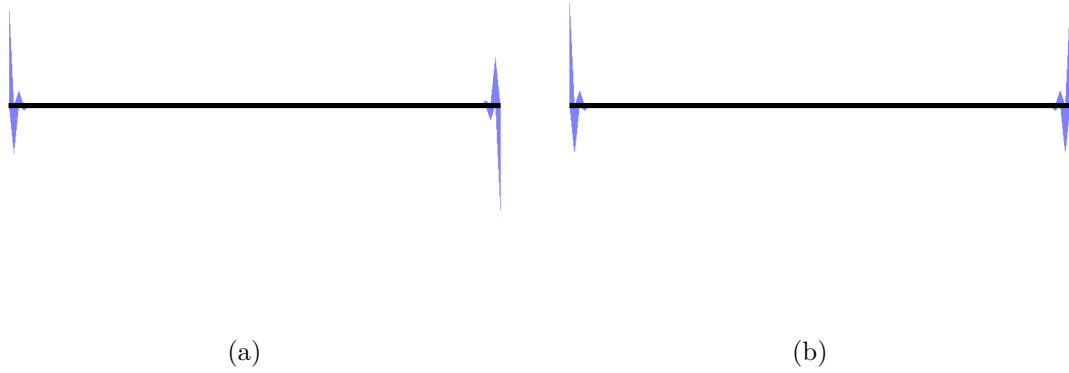


FIGURE 4.23 – Illustration des modes d'oscillations des moments magnétiques le long d'une chaîne pour : (a) $n = N$, (b) $n = N - 1$

Similairement à l'étude faite par De Leeuw *et al.* [193], on calcule maintenant la relation de dispersion en partant de l'équation (4.48) sans les termes d'amortissement et d'excitation :

$$\ddot{\phi}_l = -\frac{U_0}{I} f(l) \phi_l - \frac{U_0}{I} \sum_{j \neq l} \frac{1}{|j - l|^3} \phi_j \quad (4.50)$$

De Leeuw *et al.* ont étudié la propagation d'une excitation dans une chaîne moléculaire de dipôles électriques. Dans leur étude les dipôles sont fixe mais sont libres d'effectuer un mouvement de rotation autour de leur centre de masse. Le potentiel d'interaction dipolaire électrique ayant la même forme que celui de l'interaction dipolaire magnétique, nous retrouvons les mêmes équations que De Leeuw *et al.* en étudiant une chaîne de nanoparticules magnétiques. Analytiquement, on est rapi-

dement bloqué par le fait que $f(l)$ est liée à la fonction zêta de Riemann $\zeta(3)$ qui ne possède pas de forme analytique connue à ce jour. Concrètement, on ne peut pas l'écrire comme une fonction de N à l'aide de fonctions connues. Mais, pour $N \rightarrow \infty$, on peut montrer que $f(l) = 4\zeta(3)$. On va donc étudier le problème dans la limite d'une chaîne de taille infinie. Puis on suppose que les solutions sont périodiques de pulsation $\omega(k)$ en posant $\phi_l = \phi^{(0)}(k)e^{i(kx_l + \omega(k)t)}$ où x_l est la position (en m) de la nanoparticule. Ici $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ est le nombre d'onde ou la fréquence angulaire spatiale, qui mesure le nombre d'oscillations par unité d'espace en rad.m^{-1} . Si $n \in \mathbb{N}^*$ est le nombre de ventres contenus dans la chaîne de longueur $(N-1)D$, alors $(N-1)D = n\frac{\lambda}{2}$, et $k = \frac{n\pi}{(N-1)D}$. Finalement, comme $x_l = (l-1)D$, on a $\phi_l = \phi^{(0)}(k)e^{i(\frac{n\pi}{N-1}(l-1) + \omega(n)t)}$. Alors, en posant $q = j - l$:

$$\omega^2(n) = \frac{4U_0}{I}\zeta(3) + \frac{U_0}{I} \sum_{q \neq 0} \frac{e^{-i\frac{n\pi}{N-1}q}}{|q|^3} \quad (4.51)$$

Or, si la chaîne est de taille infinie il y a invariance par translation le long de la chaîne et chaque nanoparticule se trouve au "milieu" de la chaîne. Alors :

$$\begin{aligned} \sum_{q \neq 0} \frac{e^{-i\frac{n\pi}{N-1}q}}{|q|^3} &= \sum_{q=-N}^{-1} \frac{e^{-i\frac{n\pi}{N-1}q}}{|q|^3} + \sum_{q=1}^{N \rightarrow \infty} \frac{e^{-i\frac{n\pi}{N-1}q}}{|q|^3} \\ &= \sum_{q=1}^{N \rightarrow \infty} \frac{e^{i\frac{n\pi}{N-1}q}}{|q|^3} + \sum_{q=1}^{N \rightarrow \infty} \frac{e^{-i\frac{n\pi}{N-1}q}}{|q|^3} \\ &= \sum_{q=1}^{N \rightarrow \infty} \frac{2 \cos(\frac{n\pi}{N-1}q)}{|q|^3} \end{aligned} \quad (4.52)$$

Dans le cas limite d'une chaîne infinie, le mode fondamental $n = 1$ correspond à $k \rightarrow 0$, et donc à une longueur d'onde infinie. Finalement, on trouve la relation de dispersion pour une chaîne infinie :

$$\omega^2(n) = \frac{4U_0}{I}\zeta(3) + \frac{U_0}{I} \sum_{q=1}^{N \rightarrow \infty} \frac{2 \cos(\frac{n\pi}{N-1}q)}{|q|^3} \quad (4.53)$$

Cette relation de dispersion est comparée aux valeurs propres de $\overline{\overline{K}}$ sur la figure (4.24(a)). On observe que la relation de dispersion est cohérente avec les fréquences propres données par $\overline{\overline{K}}$, à l'exception des deux modes $n = N-1$ et $n = N-2$. Ces deux modes particuliers sont illustrés sur les figures (4.23(b)) et (4.23(a)). Dans ces modes, les nanoparticules situées au centre oscillent avec une amplitude qua-

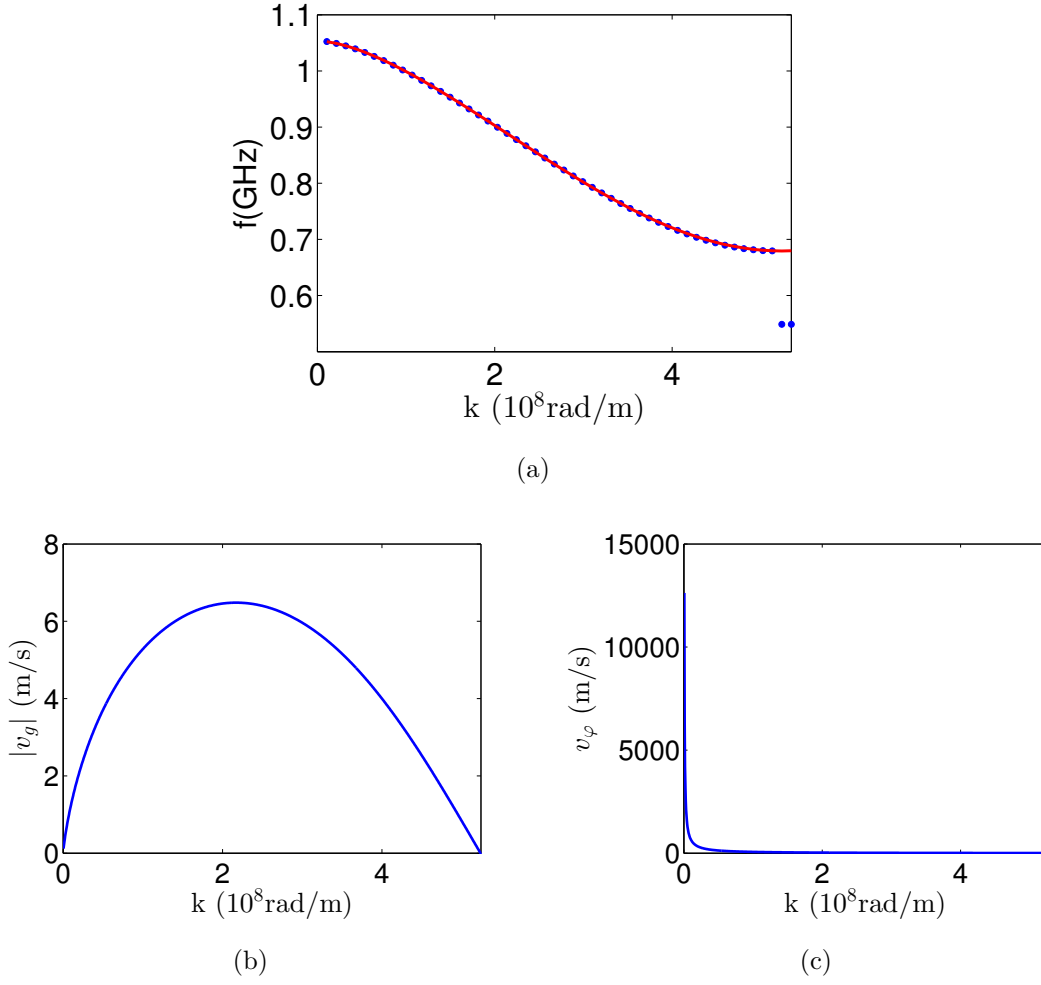


FIGURE 4.24 – (a) Relation de dispersion d’après Eq.(4.53) (en rouge) et valeurs propres de $\overline{K}$ (points bleus) pour une chaîne de 50 nanoparticules. (b) Vitesse de groupe de l’onde à travers la même chaîne en fonction de k pour $N = 1000$. (c) Vitesse de phase de l’onde.

siment nulle, et plus on se rapproche des extrémités de la chaîne plus l’amplitude des oscillations devient grande. En simulant une chaîne de taille finie avec notre code de dynamique moléculaire qui résout les équations exactes du mouvement (Eqs.(4.28),(4.29),(4.30)), on peut reproduire ces deux modes. Ils ne sont donc pas des artéfacts et ne sont pas liés à des erreurs de calcul. Ils sont en fait liés au caractère fini de la chaîne, et disparaissent lorsqu’on prend la limite $N \rightarrow \infty$ dans le calcul précédent.

Avec la relation de dispersion d’une chaîne infinie, on peut déterminer la vitesse de groupe et la vitesse de phase de l’onde existant au sein de la chaîne avec les

formules suivantes :

$$v_g = \frac{d\omega(k)}{dk} = \frac{L}{\pi} \frac{d\omega(n)}{dn} = -\frac{U_0 L}{I\omega(n)N} \sum_{q=1}^{N \rightarrow \infty} \frac{\sin(\frac{n\pi}{N-1}q)}{q^2} \quad (4.54)$$

$$v_\varphi = \frac{\omega(k)}{k} = \frac{L}{\pi} \frac{\omega(n)}{n} \quad (4.55)$$

Ces deux vitesses sont tracées en fonction du nombre d'onde k sur les figures (4.24(b)) et (4.24(c)). On remarque que la vitesse de groupe s'annule pour $k \rightarrow 0$ et $k = N\pi/L$, l'enveloppe de l'onde ne se propage donc pas à travers la chaîne pour ces deux modes et chaque nanoparticule oscille avec une amplitude constante dans le temps. Par contre, la vitesse de groupe est maximale (en valeur absolue) pour $k \approx 0.42N\pi/L$, c'est donc pour ce mode particulier que l'excitation (ou l'énergie) se propage le plus rapidement le long de la chaîne. On peut montrer que $v_g \propto \sqrt{\frac{\mu_0 \mu_s^2}{mD^3}}$, et donc pour obtenir une vitesse de groupe plus élevée il faudrait soit utiliser des nanoparticules de diamètre et/ou de masse plus faibles, soit augmenter la valeur de μ_s . La vitesse de phase étant proportionnelle à $\frac{1}{k}$ (et $\omega(k)$ étant bornée), elle tend à être infinie pour le mode $n = 1$. Rien d'étonnant puisque dans ce mode tous les moments magnétiques ont la même phase, cette dernière est alors présente dans toute la chaîne en même temps et c'est comme si elle se déplaçait à une vitesse infinie.

4.5 Perturbation d'un anneau de nanoparticules

On considère un anneau de N nanoparticules situé dans le plan $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y)$. On a vu précédemment qu'au repos les moments magnétiques sont dans le plan de l'anneau, tous tangents au cercle formé par l'anneau et uniformément répartis sur ce dernier. L'angle entre deux moments magnétiques voisins vaut donc $\frac{2\pi}{N}$, et l'angle entre deux moments magnétiques numérotés i et j vaut $(\widehat{\mathbf{M}_i, \mathbf{M}_j}) = \psi_{ij} = \frac{2\pi(j-i)}{N}$ avec $j-i < N$. Aussi, l'angle entre un des moments magnétiques $\mathbf{M}_i$ ou $\mathbf{M}_j$ et le vecteur qui les relie $\mathbf{r}_{ij}$ vaut la moitié de $(\widehat{\mathbf{M}_i, \mathbf{M}_j})$ soit $\frac{\pi(j-i)}{N}$.

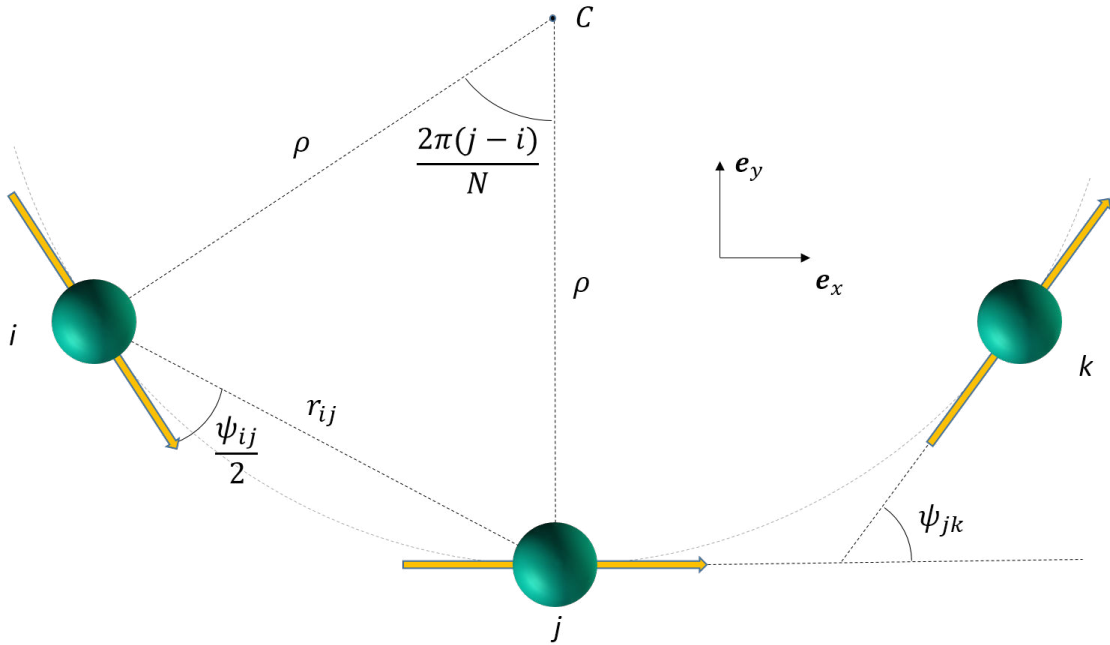


FIGURE 4.25 – Schéma d'une partie d'un anneau vu du dessus. Seules trois nanoparticules dénotées i , j et k y sont illustrées afin de ne pas encombrer la figure. On appelle C le centre de l'anneau et ρ son rayon.

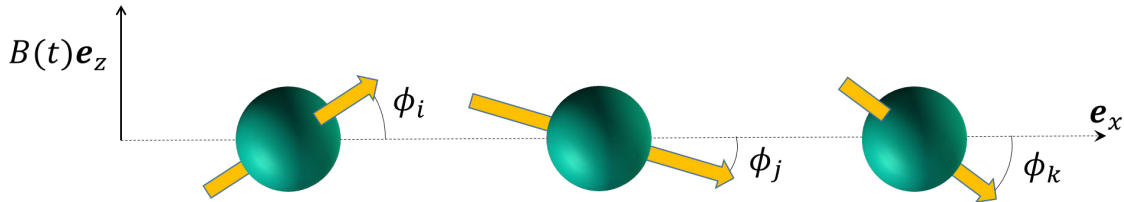


FIGURE 4.26 – Schéma de la même partie de l'anneau vu de côté.

Si les moments magnétiques sont légèrement hors du plan suite à l'application d'un champ magnétique par exemple, alors on définit les angles ϕ_i que font chacun des moments magnétiques avec le plan $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y)$. En adoptant les coordonnées sphériques (ϕ_i, ψ_i) que l'on réécrit dans le repère cartésien, on a donc :

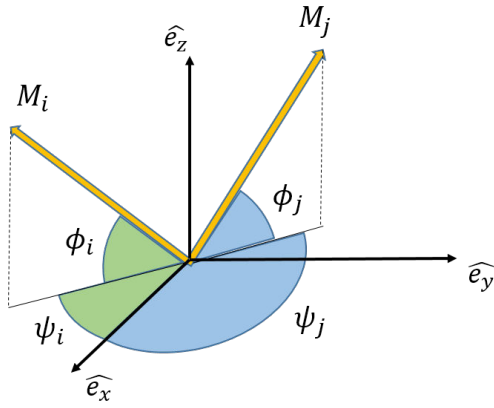


FIGURE 4.27 – Schéma décrivant les coordonnées sphériques de deux moments magnétiques $\mathbf{M}_i$ et $\mathbf{M}_j$ dans le repère $(\hat{e}_x, \hat{e}_y, \hat{e}_z)$.

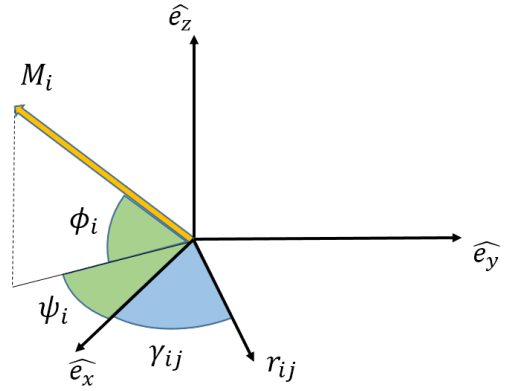


FIGURE 4.28 – Schéma décrivant les coordonnées sphériques d'un moment magnétique $\mathbf{M}_i$ et du vecteur $\mathbf{r}_{ij}$ le reliant à un autre moment magnétique $\mathbf{M}_j$.

$$\mathbf{M}_i = \mu_s \begin{pmatrix} \cos \phi_i \cos \psi_i \\ \cos \phi_i \sin \psi_i \\ \sin \phi_i \end{pmatrix}, \quad \mathbf{M}_j = \mu_s \begin{pmatrix} \cos \phi_j \cos \psi_j \\ \cos \phi_j \sin \psi_j \\ \sin \phi_j \end{pmatrix}, \quad \mathbf{r}_{ij} = \begin{pmatrix} \cos \gamma \\ \sin \gamma \\ 0 \end{pmatrix}$$

Afin d'écrire le potentiel d'interaction dipolaire magnétique entre $\mathbf{M}_i$ et $\mathbf{M}_j$, on calcule les différents produits scalaires :

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_i \cdot \mathbf{M}_j &= \mu_s^2 (\cos \phi_i \cos \psi_i \cos \phi_j \cos \psi_j + \cos \phi_i \sin \psi_i \cos \phi_j \sin \psi_j + \sin \phi_i \sin \phi_j) \\ &= \mu_s^2 (\cos \phi_i \cos \phi_j \cos(\psi_i - \psi_j) + \sin \phi_i \sin \phi_j) \\ &= \mu_s^2 (\cos \phi_i \cos \phi_j \cos \left(\frac{2\pi(j-i)}{N} \right) + \sin \phi_i \sin \phi_j) \\ \mathbf{M}_i \cdot \mathbf{r}_{ij} &= \mu_s \cos \phi_i \cos \psi_i \cos \gamma + \cos \phi_i \sin \psi_i \sin \gamma \\ &= \mu_s \cos \phi_i \cos(\psi_i - \gamma) \\ &= \mu_s \cos \phi_i \cos \left(\frac{\pi(j-i)}{N} \right) \end{aligned}$$

Le potentiel d'interaction dipolaire magnétique entre $\mathbf{M}_i$ et $\mathbf{M}_j$ s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
U_{ij}^d &= \frac{\mu_0}{4\pi r_{ij}^3} [\mathbf{M}_i \cdot \mathbf{M}_j - 3(\mathbf{M}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{M}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})] \\
&= \frac{\mu_0 \mu_s^2}{4\pi r_{ij}^3} \left[\cos \phi_i \cos \phi_j \cos \left(\frac{2\pi(j-i)}{N} \right) + \sin \phi_i \sin \phi_j - 3 \cos \phi_i \cos \phi_j \cos^2 \left(\frac{\pi(j-i)}{N} \right) \right]
\end{aligned} \tag{4.56}$$

Notons au passage que lorsque $N \rightarrow \infty$ on retrouve bien le terme d'interaction dipolaire d'une chaîne Eq.(4.39). Le Lagrangien du système s'écrit :

$$\mathcal{L} = \sum_i \left[\frac{m}{2} \dot{\mathbf{r}}_i^2 + \frac{I}{2} \dot{\boldsymbol{\omega}}_i^2 \right] - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} (U_{ij}^d + U_{ij}^s) + \mu_s \sum_i \sin \phi_i \tag{4.57}$$

Comme lors de l'étude de la perturbation d'une chaîne de nanoparticules, on suppose les nanoparticules fixes et l'excitation externe suffisamment faible de telle sorte que pour tout i , $\phi_i \ll 1$. L'équation du mouvement de rotation d'une nanoparticule i s'écrit alors :

$$I \ddot{\phi}_i = - \frac{\mu_0 \mu_s^2}{4\pi} \sum_{j \neq i} \frac{-\phi_i \cos \left(\frac{2\pi(j-i)}{N} \right) + \phi_j + 3\phi_i \cos^2 \left(\frac{\pi(j-i)}{N} \right)}{r_{ij}^3} + \mu_s B(t) \cos(\phi_i) - \zeta_r \dot{\phi}_i \tag{4.58}$$

Il faut maintenant exprimer r_{ij} en fonction des paramètres du système quels que soient i et j . Pour cela, on se focalise sur le polygone régulier défini par l'ensemble de nanoparticules. Ses côtés sont donc les segments reliant chaque nanoparticule voisine, et ses sommets se confondent avec les positions des nanoparticules. On obtient un polygone à N sommets et de côté D si l'on suppose que les nanoparticules voisines sont en contact. On sait que le rayon ρ du cercle circonscrit à ce polygone vaut $\rho = \frac{D}{2 \sin(\pi/N)}$. En utilisant le théorème d'Al-Kashi, on peut désormais exprimer r_{ij} en fonction de D , N , i et j :

$$r_{ij}^2 = 2\rho^2 - 2\rho^2 \cos \left(\frac{2\pi(j-i)}{N} \right) = \frac{D^2}{2 \sin^2(\pi/N)} (1 - \cos \left(\frac{2\pi(j-i)}{N} \right)) \tag{4.59}$$

On injecte ensuite r_{ij} dans Eq.(4.58) et on retire les termes d'amortissement et d'excitation afin de l'écrire sous forme matricielle par la suite :

$$I\ddot{\phi}_i = -\frac{\mu_0\mu_s^2}{4\pi} \sum_{j \neq i} \frac{-\phi_i \cos\left(\frac{2\pi(j-i)}{N}\right) + \phi_j + 3\phi_i \cos^2\left(\frac{\pi(j-i)}{N}\right)}{\left[\frac{D^2}{2\sin^2(\pi/N)} \left(1 - \cos\left(\frac{2\pi(j-i)}{N}\right)\right)\right]^{3/2}} \quad (4.60)$$

$$= -U_0 \sum_{j \neq i} \frac{\phi_j + \phi_i \left(3 \cos^2\left(\frac{\pi(j-i)}{N}\right) - \cos\left(\frac{2\pi(j-i)}{N}\right)\right)}{\left[\frac{1 - \cos\left(\frac{2\pi(j-i)}{N}\right)}{2\sin^2(\pi/N)}\right]^{3/2}} \quad (4.61)$$

Or $3 \cos^2(x) - \cos(2x) = \frac{1}{2}(3 + \cos(2x))$ et $1 - \cos(2x) = 2 \sin^2(x)$ d'où :

$$I\ddot{\phi}_i = -U_0 \sum_{j \neq i} \frac{\phi_j + \frac{\phi_i}{2} \left(3 + \cos\left(\frac{2\pi(j-i)}{N}\right)\right)}{\left[\frac{\sin^2\left(\frac{\pi(j-i)}{N}\right)}{\sin^2(\pi/N)}\right]^{3/2}} \quad (4.62)$$

$$= -U_0 \sum_{j \neq i} \frac{\phi_j + \frac{\phi_i}{2} \left(3 + \cos\left(\frac{2\pi(j-i)}{N}\right)\right)}{\sin^3 \frac{\pi|j-i|}{N}} \sin^3\left(\frac{\pi}{N}\right) \quad (4.63)$$

car $\sin\left(\frac{\pi}{N}\right)$ est toujours positif pour $N > 1$ et $\left(\sin^2\left(\frac{\pi(j-i)}{N}\right)\right)^{3/2} = \left|\sin\left(\frac{\pi(j-i)}{N}\right)\right|^3 = \sin^3 \frac{\pi|j-i|}{N}$. Ce système de N équations différentielles couplées peut être maintenant réécrit sous forme matricielle $I\ddot{\phi} + \overline{\overline{K}}\phi = 0$ où le tenseur $\overline{\overline{K}}$ à la forme suivante :

$$\overline{\overline{K}} = \beta \begin{pmatrix} \Gamma_a & \frac{1}{\sin^3 \frac{\pi}{N}} & \frac{1}{\sin^3 \frac{2\pi}{N}} & \cdots & \frac{1}{\sin^3 \frac{\pi(N-2)}{N}} & \frac{1}{\sin^3 \frac{\pi(N-1)}{N}} \\ \frac{1}{\sin^3 \frac{\pi}{N}} & g(2) & \frac{1}{\sin^3 \frac{\pi}{N}} & \cdots & \frac{1}{\sin^3 \frac{\pi(N-3)}{N}} & \frac{1}{\sin^3 \frac{\pi(N-2)}{N}} \\ \frac{1}{\sin^3 \frac{2\pi}{N}} & \frac{1}{\sin^3 \frac{\pi}{N}} & g(3) & \cdots & \frac{1}{\sin^3 \frac{\pi(N-4)}{N}} & \frac{1}{\sin^3 \frac{\pi(N-3)}{N}} \\ \vdots & \vdots & & \ddots & \vdots & \vdots \\ \frac{1}{\sin^3 \frac{\pi(N-2)}{N}} & \frac{1}{\sin^3 \frac{\pi(N-3)}{N}} & \cdots & & g(N-1) & \frac{1}{\sin^3 \frac{\pi}{N}} \\ \frac{1}{\sin^3 \frac{\pi(N-1)}{N}} & \frac{1}{\sin^3 \frac{\pi(N-2)}{N}} & \cdots & & \frac{1}{\sin^3 \frac{\pi}{N}} & \Gamma_a \end{pmatrix}$$

où

$$\beta = U_0 \sin^3\left(\frac{\pi}{N}\right), \quad (4.64)$$

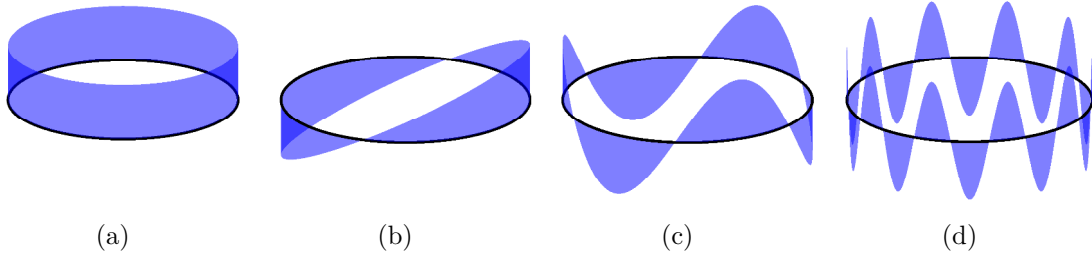


FIGURE 4.29 – Illustration des modes d'oscillations des moments magnétiques le long d'un anneau pour : (a) $n = 1$, (b) $n = \{2, 3\}$, (c) $n = \{6, 7\}$, (d) $n = \{20, 21\}$.

$$\Gamma_a = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N-1} \frac{3 + \cos\left(\frac{2\pi k}{N}\right)}{\sin^3 \frac{\pi k}{N}}, \quad (4.65)$$

$$g(i) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{3 + \cos\left(\frac{2\pi(j-i)}{N}\right)}{\sin^3 \frac{\pi|j-i|}{N}} \quad (4.66)$$

Dans un anneau, contrairement à une chaîne, l'onde de spins doit être continue sur toute sa longueur. C'est-à-dire qu'il ne peut exister qu'un nombre entier de longueur d'onde et donc n , le nombre de demi-longueurs d'onde existant dans le périmètre de l'anneau, ne peut que être pair. Cette contrainte de continuité est à l'origine d'une dégénérescence de certains modes. Par, exemple les modes $n = 2$ et $n = 3$ correspondent à la même fréquence propre et génèrent tous les deux une onde de longueur d'onde égale au périmètre de l'anneau. Mais ces deux ondes se différencient par un décalge de $\lambda/4$. De manière générale, un mode dégénéré produit deux ondes de même période mais décalées de $\lambda/4$ l'une de l'autre.

En ce qui concerne la relation de dispersion, comme nous sommes analytiquement limités à l'étude d'une structure contenant un nombre infini de nanoparticules et qu'un anneau de taille infini est équivalent à une chaîne de taille infinie, on retrouve la même relation de dispersion que dans le cas d'une chaîne. On rappelle que cette relation de dispersion s'écrit :

$$\omega^2(n) = \frac{4U_0}{I} \zeta(3) + \frac{U_0}{I} \sum_{q=1}^{N \rightarrow \infty} \frac{2 \cos\left(\frac{n\pi}{N-1} q\right)}{|q|^3} \quad (4.67)$$

Les vitesses de groupe et de phase sont également les mêmes que dans le cas d'une chaîne infinie.

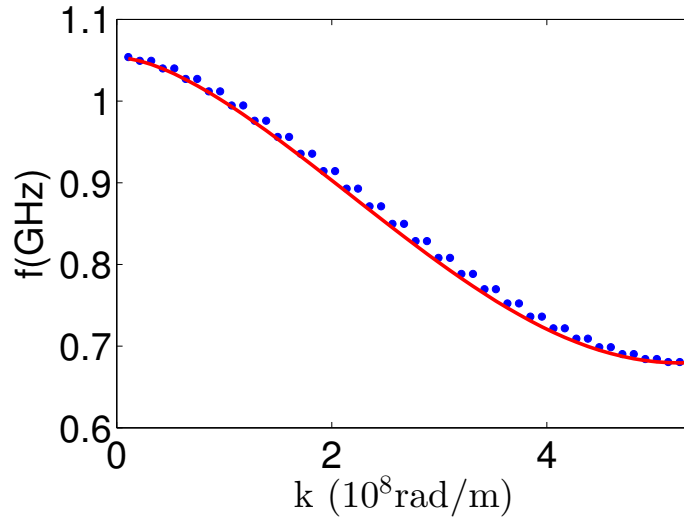
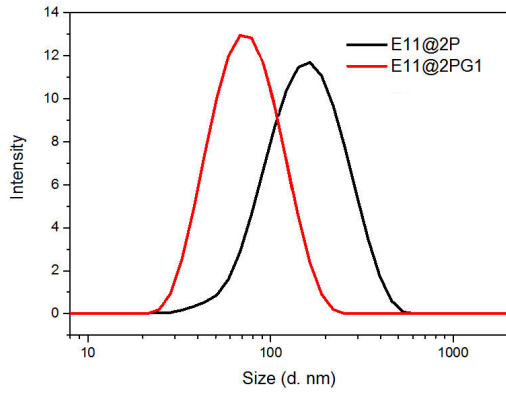


FIGURE 4.30 – Relation de dispersion d’après Eq.(4.53) (en rouge) et valeurs propres de $\overline{K}$ (points bleus) pour un anneau de 50 nanoparticules.

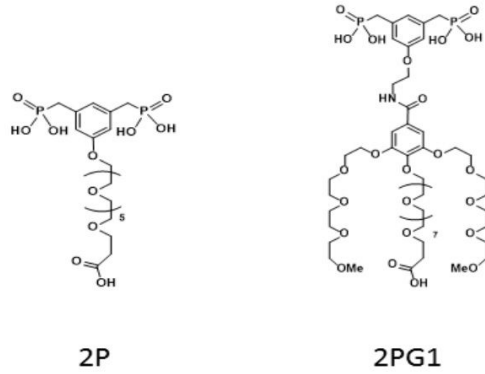
4.6 Application à des agrégats de nanoparticules dendronisées

On applique maintenant notre code à l’étude de la réponse magnétique d’un ensemble de nanoparticules de magnétite Fe_3O_4 dendronisées (agrégats de nanoparticules). Les nanoparticules en question font 10 nm de diamètre, ont une masse de 2.72×10^{-21} kg et portent un moment magnétique de magnitude $\mu_s = 1.71 \times 10^{-19}$ J/T. On considère deux types de dendrons différents, un linéaire noté 2P et un autre plus complexe de génération 1 noté 2PG1. Ces dendrons sont schématisés sur la figure (4.31(b)). Ils se fixent aux nanoparticules par un groupe bisphosphonate lorsqu’ils sont mélangés aux nanoparticules dans une solution aqueuse à pH acide. Les suspensions alors obtenues sont appelées E11@2P et E11@2PG1. Ces nanoparticules dendronisées ainsi dispersées dans de l’eau s’assemblent en agrégats. Le diamètre hydrodynamique de ces agrégats a été mesuré en suspension par une technique de diffusion dynamique de la lumière appelé DLS (Dynamic Light Scattering). Cette mesure fournit en fait le diamètre d’une sphère imaginaire qui aurait le même coefficient de diffusion brownienne qu’un agrégat moyen.

Les données issues de l’analyse DLS indiquent que les agrégats ont des tailles moyennes de $d_{2PG1} = 80$ nm et $d_{2P} = 150$ nm. Les nanoparticules affectées des dendrons les plus petits (2P) forment des agrégats plus grands, ce qui est assez surprenant a priori. En effet, on pourrait penser que les nanoparticules portant les plus longs dendrons occupent un volume plus grand et donc, si les agrégats



(a)



(b)

FIGURE 4.31 – (a) Diamètres hydrodynamiques des agrégats de nanoparticules dendronisées avec 2P (noir) et 2PG1 (rouge) mesurés par DLS. (b) Schémas des dendrons de type 2P et 2PG1.

contiennent le même nombre de nanoparticules dans les cas 2P et 2PG1, alors les suspensions E11@2PG1 devraient être plus volumineuses. Néanmoins, si les dendrons sont plus grands, les interactions dipolaires sont limitées en intensité. Les forces d'attraction qui peuvent survenir sont alors plus faibles et la cohésion de l'agrégat s'en trouve diminuée. L'agitation thermique peut alors décrocher des nanoparticules plus facilement, et par conséquent les agrégats seront plus petits. Ces mesures de DLS ne nous informent donc que sur la taille moyenne des agrégats, mais pas sur leur structure, ni sur le nombre de nanoparticules les constituant, ni sur les distances interparticules. Il existe donc beaucoup d'inconnues nécessaires à la modélisation du problème. Nous allons donc nous limiter à ce que notre code peut simuler. Les seules structures stables que l'on peut étudier et perturber dans notre code de dynamique moléculaire sont des chaînes et des anneaux. Afin de modéliser les dendrons on modifie le potentiel d'interaction de sphères dures U_{ij}^s en y ajoutant un paramètre d^* de la manière suivante :

$$U_{ij}^s = \frac{\mu_0 \mu_s^2}{16\pi D^3} \left(\frac{D}{r_{ij} - d^*} \right)^{24}. \quad (4.68)$$

La distance d^* (en nm) rend compte de l'effet des dendrons qui écartent les nanoparticules les unes des autres. Pour les dendrons de type 2P on utilise $d^* = 4$ nm et pour ceux de type 2PG1 on fixe $d^* = 8$ nm.

Mais les dendrons ne font pas que maintenir une distance entre les nanoparticules, ils augmentent également le volume hydrodynamique et donc le couple de frottement. Alors, les coefficients de frottement sont modifiés de la façon suivante :

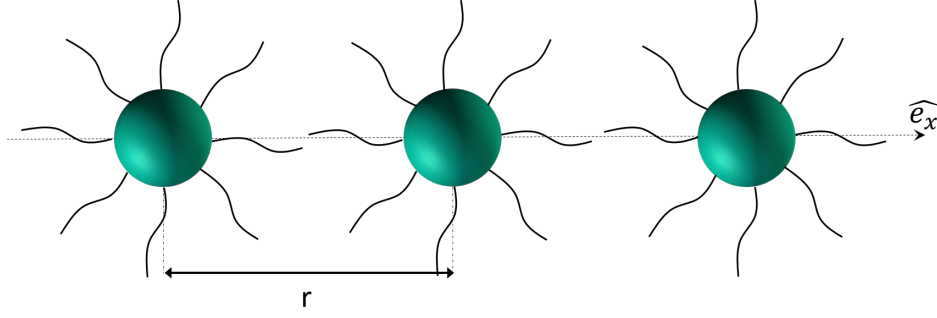


FIGURE 4.32 – Illustration d’une chaîne de nanoparticules dendronisées orientée suivant $\mathbf{e}_x$.

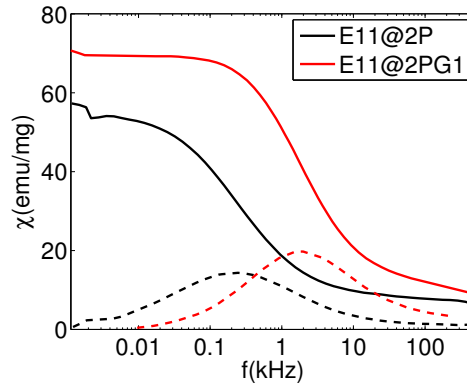


FIGURE 4.33 – Mesure expérimentale des parties réelles (trait plein) et imaginaires (pointillés) de la susceptibilité magnétique d’agrégats de nanoparticules fonctionnalisées par des dendrons 2P (noir) et 2PG1 (rouge).

$$\zeta_{tr} = 6\pi\eta(R + d^*) \quad (4.69)$$

$$\zeta_r = 8\pi\eta(R + d^*)^3. \quad (4.70)$$

où R est le rayon de la nanoparticule.

La réponse magnétique a été expérimentalement évaluée en mesurant les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité magnétique $\chi = \chi' - i\chi''$ en soumettant les nanoparticules à un champ magnétique oscillant de magnitude 0.5 mT.

Comme illustré sur la figure (4.33), les mesures expérimentales montrent que lorsqu’on remplace les dendrons 2P par des dendrons 2PG1, le maximum de la partie imaginaire χ'' de la susceptibilité magnétique est déplacé vers les hautes fréquences. Ceci s’explique par le fait que les suspensions E11@2PG1 sont en moyenne plus petites et leur fréquence de rotation est donc plus élevée. En effet, en supposant l’agrégat rigide, sa fréquence de rotation est inversement proportionnelle au moment

d'inertie principal de l'agrégat. Et ce dernier est d'autant plus élevé que la masse et la taille de l'agrégat sont grandes. Mais on observe aussi que le maximum de la partie réelle χ' , c'est-à-dire le plateau à basse fréquence, est plus élevé. Et il en va de même pour le maximum de χ'' . Cet effet est plus difficile à expliquer a priori. On pourrait penser que des agrégats plus gros (E11@2P) possèdent une plus grande aimantation à l'équilibre et donc que la susceptibilité à l'équilibre $\chi_0 = \frac{M_0}{H_0}$ soit plus élevée, mais les données expérimentales montrent exactement le contraire.

Vu les fréquences des maxima de la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique, on suppose que le mécanisme mis en évidence ici est une rotation des agrégats et non une rotation des nanoparticules à l'intérieur des agrégats. Or, sous l'effet d'un champ magnétique oscillant seule une chaîne peut effectuer une telle rotation. Un anneau resterait immobile s'il était soumis à une excitation telle que celle utilisée dans les expériences. Dans le cas d'une chaîne, nous allons simuler des petites chaînes de moins de dix nanoparticules et nous focaliser sur une étude qualitative de l'effet du nombre de nanoparticules sur la valeur du plateau de susceptibilité.

Pour ce faire, on applique un champ magnétique oscillant de la forme $B(t) = B_0 \cos(\omega t)$ polarisé perpendiculairement à une chaîne de nanoparticules avec $B_0 = 0.5$ mT. Cette chaîne de nanoparticules dendronisées est placée dans un fluide de viscosité dynamique $\eta = 10^{-3}$ Pa.s (égale à celle de l'eau à température ambiante) et à une température $T = 300$ K. Les nanoparticules font 10 nm de diamètre et on choisit d'étudier des dendrons de 4 nm de longueur (2P). On calcule la susceptibilité magnétique à l'aide des formules (4.43) qu'on rappelle ici :

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi'(\omega) = \frac{1}{PB_0} \sum_{l=1}^P \langle M_{z,l} \rangle \cos(\omega t_l) \\ \chi''(\omega) = \frac{1}{PB_0} \sum_{l=1}^P \langle M_{z,l} \rangle \sin(\omega t_l). \end{array} \right. \quad (4.71)$$

Afin d'obtenir une précision suffisante sur χ' et χ'' on simule sur un temps suffisamment long comprenant une centaine de périodes d'oscillation de $B(t)$. De ce fait, plus la fréquence d'excitation est faible plus le temps de calcul est élevé. Sur un pc de bureau muni d'un processeur de 6 cœurs, plusieurs semaines peuvent être nécessaires pour calculer une seule valeur de la susceptibilité à $f = 1$ kHz par exemple.

Le comportement de χ' et χ'' en fonction de la fréquence d'excitation ω est illustré sur la figure (4.34).

On remarque sur la figure (4.34) que la valeur de χ' à basse fréquence diminue

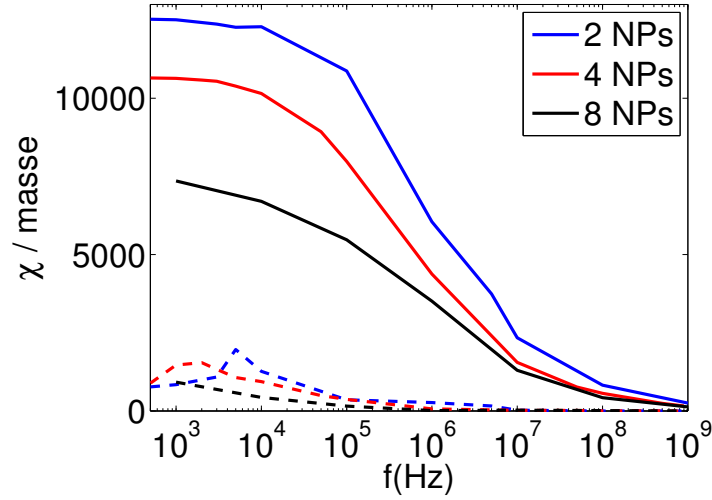


FIGURE 4.34 – Parties réelles (traits pleins) et parties imaginaires (pointillés) de la susceptibilité magnétique dynamique en fonction de la fréquence de l’excitation pour des chaînes constituées de 2 (bleu), 4 (rouge) et 8 (noir) nanoparticules.

bien lorsque la taille de l’agrégat augmente, ce qui est conforme aux résultats expérimentaux. Il en va de même pour la valeur maximum de χ'' , qui diminue aussi avec la taille des suspensions. Aussi, la fréquence correspondant au maximum de χ'' diminue quand la taille des chaînes augmente, ce qui est un résultat attendu et en accord avec les données expérimentales. En considérant la taille des dendrons, les chaînes de 2, 4 et 8 nanoparticules font respectivement 36 nm, 72 nm et 144 nm de long. Ces dimensions sont donc compatibles avec celles étudiées (cf. Fig.(4.31(a))). On voit que pour une chaîne de 36 nm, la partie imaginaire χ'' est maximum en $f = 7$ kHz. Pour une chaîne de 72 nm, cette fréquence caractéristique vaut $f = 1.5$ kHz. Cette valeur est très proche de celle des agrégats E11@2PG1 qui mesurent en moyenne 80 nm (cf. Fig.(4.31(a))), avec un maximum à 2 kHz (cf. Fig.(4.33)). Du fait du très grand temps de calcul, nous n’avons pas pu évaluer les valeurs de susceptibilité d’une chaîne de 8 nanoparticules pour des fréquences inférieures à 1 kHz. Mais, si en passant de 2 à 4 nanoparticules, la fréquence a été divisée par 5, on peut supposer que χ'' sera maximum en $f = 0.2$ kHz pour une chaîne de 8 nanoparticules. Cette valeur est également très proche de la valeur expérimentale pour un agrégat de 150 nm.

Dans l’ensemble, nos résultats numériques sont en bon accord avec l’expérience. La seule différence très nette concerne la partie réelle de la susceptibilité. En effet, dans les résultats de simulations (cf Fig.(4.34), le plateau de la partie réelle s’étend sur une plage de fréquence beaucoup plus grande que celle mesurée expérimentalement. Pour des suspensions de 80 nm et 150 nm, le point d’inflexion de χ' se

situe vers 3 kHz et 0.4 kHz (respectivement) d'après les données expérimentales (cf. Fig.(4.33)). Dans nos simulations, ce même point d'inflexion se situe plutôt entre 100 kHz et 1 MHz, et semble même indépendant de la taille des chaînes. Ce qui veut dire la réponse magnétique de nos chaînes est préservée à hautes fréquences. Une explication possible serait que les chaînes se déforment. On a vu dans l'introduction de ce chapitre que, sous l'influence d'un champ magnétique oscillant, une chaîne peut onduler et se déplacer dans un fluide. Les nanoparticules situées aux extrémités sont soumises à un champ dipolaire plus faible, elles sont plus libres de leur mouvement et donc réagissent plus facilement et plus rapidement au champ externe. Elles peuvent alors s'aligner sur ce dernier alors même que les nanoparticules du centre de la chaîne restent immobiles. Donc, à fréquence élevée, les nanoparticules des extrémités peuvent suivre le champ externe et ainsi générer une réponse magnétique.

Pour résumer, on a montré par des simulations numériques que plus un agrégat de nanoparticules est volumineux plus la valeur du plateau de χ' est faible. De même, la valeur du maximum de χ'' diminue avec la taille de l'agrégat. Bien que nous manquions de détails expérimentaux sur le système à étudier, nos résultats sont en très bon accord avec les données expérimentales à l'exception du comportement à hautes fréquences de χ' qui décroît beaucoup plus lentement dans nos simulations. Cette différence est peut-être due au fait que les suspensions expérimentales ne sont pas des chaînes.

4.7 Dislocation d'un anneau : étude numérique

L'approche de type dynamique moléculaire possède l'avantage de pouvoir simuler l'évolution temporelle d'un système dans un régime largement hors-équilibre, où la dynamique devient fortement non-linéaire. Dans cette partie, nous allons simuler un cas de dynamique hors-équilibre, sans support analytique. L'objectif est de démontrer l'étendue des capacités du code que nous avons mis au point en simulant l'éclatement d'un anneau de 9 nanoparticules par une excitation magnétique auto-résonante. A cette fin, on crée un champ magnétique à symétrie cylindrique dans le plan de l'anneau (Fig.(4.35(b))) à l'aide de deux aimants placés dans l'axe de l'anneau, au-dessus et en-dessous de ce dernier (Figure (4.35(a))). Les deux aimants sont éloignés de l'anneau d'une distance égale au diamètre de l'anneau. On modélise les aimants comme des dipôles notés $\mathbf{M}_A$ et $\mathbf{M}_B$ auxquels on attribue une certaine aimantation en unité de μ_s . Alors, le champ magnétique généré par l'aimant A dans

un point de l'espace situé en $\mathbf{r}$ vaudra :

$$\mathbf{B}_A(\mathbf{r}) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\mathbf{M}_A}{|\mathbf{r}|^3} - \frac{3(\mathbf{M}_A \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|^5} \right] \quad (4.72)$$

L'orientation et l'amplitude du champ magnétique total $\mathbf{B}_A + \mathbf{B}_B$ sont illustrés sur les figures (4.35(b)) et (4.35(c)). De cette manière, le champ magnétique créé dans le plan prend des valeurs constantes le long de cercles concentriques et est maximum sur le cercle de l'anneau. De plus, ce champ magnétique est toujours perpendiculaire au cercle formé par l'anneau.

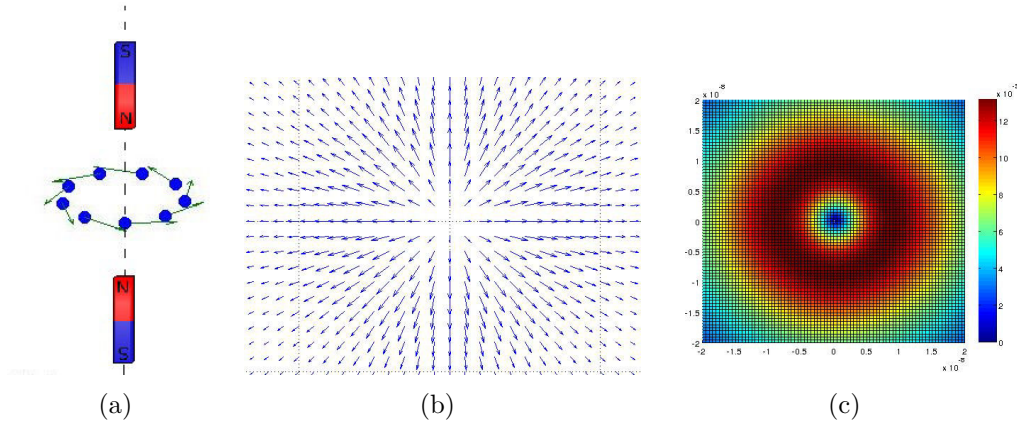


FIGURE 4.35 – (a) Configuration des aimants par rapport à l’anneau. (b) Lignes de champ magnétique créées par cette configuration dans le plan de l’anneau. (c) Intensité du champ magnétique ainsi créé dans le plan de l’anneau.

Dans la configuration d’équilibre, tous les moments magnétiques sont tangents au cercle formé par l’anneau. En appliquant le champ magnétique décrit ci-dessus de manière constante, les dipôles (et donc les nanoparticules) vont ressentir un couple et se mettre à tourner sur eux-mêmes autour de $\mathbf{e}_z$ vers l’extérieur de l’anneau. En tournant sur elles-mêmes, les nanoparticules se déplacent aussi légèrement le long de l’anneau de sorte qu’il acquiert un moment angulaire non-nul. Dans cette configuration hors-équilibre, l’interaction dipolaire est d’autant plus répulsive que les moments magnétiques deviennent perpendiculaires au cercle de l’anneau. Ainsi, les nanoparticules ont aussi tendance à s’éloigner les unes des autres et le rayon de l’anneau augmente. Si les aimants produisent un champ magnétique statique suffisamment élevé, ce mouvement de rotation continue jusqu’à ce que les moments magnétiques s’alignent sur les lignes de champ perpendiculairement au cercle de l’anneau. L’interaction dipolaire crée alors des forces répulsives suffisantes à l’éclatement de l’anneau (Fig.(4.36(c))).

Les figures (4.36(a)), (4.36(b)) et (4.36(c)) illustrent les positions et orienta-

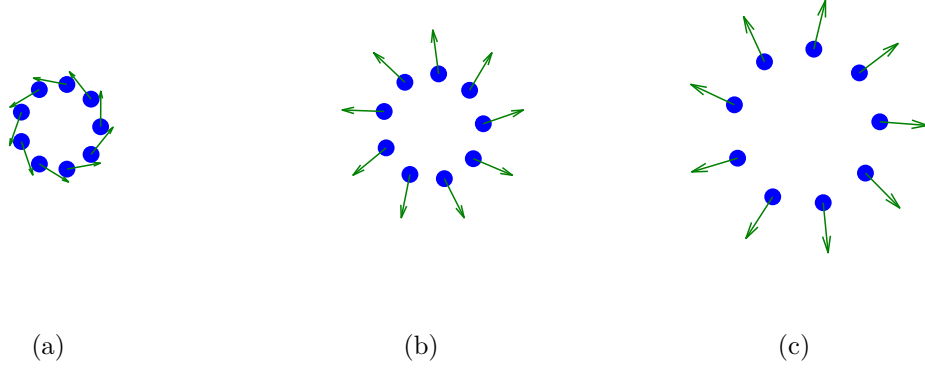


FIGURE 4.36 – Configuration des nanoparticules à $t = 0$ ns (a), puis à $t = 0.8$ ns (b) et enfin à $t = 2$ ns (c) lorsque les deux aimants ont une intensité constante valant $50\mu_s$.

tions de moment magnétiques lorsque les aimants génèrent un champ magnétique constant, c'est-à-dire $M_A = -M_B = 50\mu_s$. Cette valeur de $50\mu_s$ est la valeur minimum nécessaire à l'éclatement de l'anneau. Le champ magnétique alors généré au niveau de l'anneau vaut environ 0.25 T. Si le champ magnétique externe est de plus faible amplitude, il n'est pas assez élevé pour amener les moments magnétiques vers une orientation perpendiculaire au cercle de l'anneau. Les nanoparticules vont effectuer le mouvement de rotation décrit ci-dessus en convergeant vers une orientation intermédiaire par une oscillation amortie.

On essaye maintenant de briser l'anneau avec un champ externe oscillant. Pour ce faire, on fait varier la valeur des aimants selon une sinusoïde de fréquence fixe :

$$\mathbf{M}_A = -\mathbf{M}_B = 2\mu_s(1 + \sin(\omega_r t))\mathbf{e}_z \quad (4.73)$$

où $\omega_r = 1.1$ GHz est la fréquence linéaire de rotation de l'anneau autour de $\mathbf{e}_z$, déterminée numériquement. Alternativement, on pourrait faire osciller les positions des aimants le long de l'axe $\mathbf{e}_z$. On mesure alors le moment angulaire de l'anneau :

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i^* \times \mathbf{p}_i^* \quad (4.74)$$

où $\mathbf{r}_i^*$ et $\mathbf{p}_i^*$ sont la position et l'impulsion de la i -ème nanoparticule calculées par rapport au centre de masse du système (le centre de l'anneau). La seule composante non-nulle de $\mathbf{L}$ est celle suivant $\mathbf{e}_z$. Pour des aimants dont l'intensité oscille dans le temps suivant l'équation (4.73), on obtient un moment angulaire illustré sur la figure (4.37).

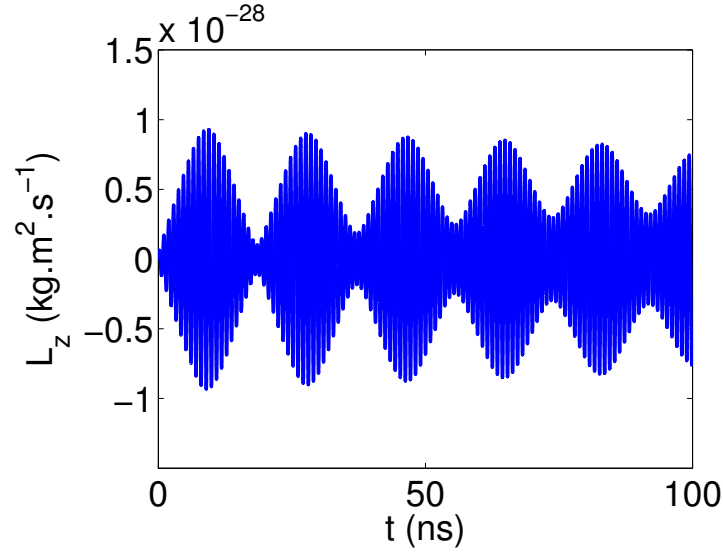


FIGURE 4.37 – Projection du moment angulaire de l’anneau suivant $\mathbf{e}_z$ en fonction du temps pour une excitation de fréquence fixe.

Comme nous l’avons expliqué dans l’introduction sur l’auto-résonance (2.1.2), dans un système non-linéaire la fréquence d’oscillation est fonction de l’amplitude des oscillations. Alors, même si l’excitation et l’oscillateur (l’anneau) sont en résonance à $t = 0$, l’amplitude de l’oscillateur augmentant dans le temps il existe un temps $t > 0$ pour lequel la fréquence de l’oscillateur est différente et les conditions de résonance ne sont plus réunies. Alors l’oscillateur décroche, et son amplitude décroît. Puis lorsque l’amplitude est de nouveau suffisamment faible, l’oscillateur et l’excitation entrent à nouveau en résonance et l’amplitude des oscillations augmente à nouveau. C’est ce phénomène de perte et de récupération de résonance qui crée l’enveloppe observée sur la figure (4.37). Il n’est donc pas possible d’exciter l’anneau à des amplitudes suffisamment élevées pour le briser avec une excitation de fréquence fixe.

On cherche maintenant à éclater l’anneau en faisant varier linéairement la fréquence de l’excitation dans le temps. Les aimants A et B évoluent alors de la manière suivante :

$$\mathbf{M}_A = -\mathbf{M}_B = 2\mu_s(1 + \sin(\omega_0 t + \frac{\alpha}{2}t^2))\mathbf{e}_z \quad (4.75)$$

où ω_0 est la fréquence initiale de l’excitation prise supérieure à ω_r . Notons qu’on attribue ici une aimantation de $2\mu_s$ aux aimants, ce qui crée un champ magnétique de 10 mT aux positions des nanoparticules. Avec une telle excitation magnétique, il devient alors possible d’exciter de grandes amplitudes de rotation de l’anneau comme on peut le remarquer en observant l’évolution du moment angulaire de l’anneau sur

la figure (4.38).

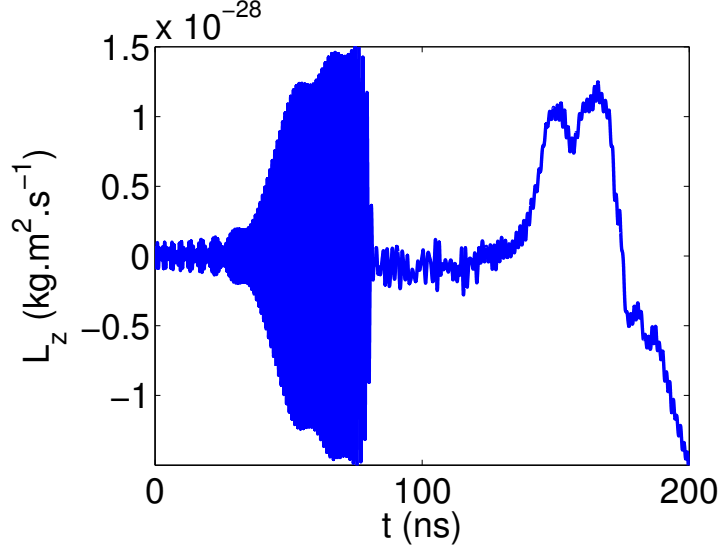


FIGURE 4.38 – Projection du moment angulaire de l’anneau suivant $\mathbf{e}_z$ en fonction du temps pour une excitation autorésonante.

En choisissant $\omega_0 = 1.5$ GHz et $\alpha = 10^{16}$ Hz², la fréquence de l’excitation croise la fréquence linéaire $\omega_r = 1.1$ GHz à $t \approx 40$ ns. Ensuite, l’amplitude du moment angulaire augmente jusqu’à dislocation de l’anneau à $t \approx 80$ ns. Après la dislocation, le système devient chaotique. On peut donc utiliser l’autoresonance pour exciter une dynamique non-linéaire d’un anneau de nanoparticules à de très grandes amplitudes jusqu’à la rupture de la structure. Avec le mécanisme d’autoresonance, l’amplitude d’excitation nécessaire à ce résultat est 25 fois plus faible que celle de $50\mu_s$ indispensable si on utilise une excitation statique.

On a donc démontré dans cette section que notre code de dynamique moléculaire est capable de simuler une dynamique fortement non-linéaire et que l’autoresonance peut aussi être appliquée à la dislocation d’un anneau par un couplage entre dynamique d’aimantation et dynamique de vibration.

4.8 Conclusion préliminaire

Au cours de ce chapitre nous avons exposé un modèle physique et numérique complet qui permet d’étudier le comportement dynamique d’un ensemble de nanoparticules magnétiques bloquées en interaction dans un fluide. L’objectif était d’explorer les phénomènes engendrés par le couplage entre la dynamique d’aimantation et la vibration des nanoparticules en suspension. Ce modèle tient compte de

l'interaction dipolaire magnétique, des collisions entre nanoparticules, de l'inertie des nanoparticules, de la température et des frottements visqueux avec le fluide. Nous avons choisi d'étudier des nanoparticules sphériques mais notre modèle peut s'adapter à des géométries différentes. Outre la dynamique, il permet également de déterminer les propriétés d'équilibre du système. Nous avons ainsi retrouvé les structures d'équilibre bien connues, *i.e.* des chaînes et des anneaux, que nous avons caractérisées. En particulier, l'énergie potentielle d'un anneau est inférieure à celle d'une chaîne lorsque le nombre de nanoparticules N constituant la structure est supérieur à 4. A l'inverse, si $N \leq 4$, c'est l'énergie potentielle d'une chaîne qui est plus faible. Ainsi on observe essentiellement des grands anneaux et des petites chaînes. Toutefois, en appliquant un champ magnétique uniforme et statique, on favorise la formation de chaînes. Nous avons également mis en évidence les transitions de phase des chaînes et des anneaux vers un gaz parfait de nanoparticules. Ces configurations d'équilibre ont ensuite été étudiées dynamiquement dans le régime linéaire. Deux types de dynamiques peuvent émerger en fonction de la fréquence d'excitation. Si celle-ci est élevée (de l'ordre du GHz) alors les nanoparticules sont fixes mais chacune peut tourner autour de son centre de masse générant ainsi une onde de spin dans la structure. Si la fréquence d'excitation est plus faible, les nanoparticules peuvent se déplacer et la chaîne tourne dans son ensemble. Dans le cadre de faibles perturbations oscillantes, nous avons montré l'existence d'ondes de spins qui se propagent au sein des chaînes et des anneaux. Une analyse des valeurs propres et vecteurs propres du système permet de déterminer les fréquences de ces ondes de spins ainsi que les modes d'oscillation associés. Le calcul de la relation de dispersion indique que certaines fréquences favorisent la propagation de ces ondes de spins dans la structure de nanoparticules, tandis que la vitesse de groupe du mode fondamental est nulle. Dans un anneau de nanoparticules, le fait qu'il ne peut exister qu'un nombre entier de longueurs d'onde crée une dégénérescence des modes d'oscillation. Cette dégénérescence de modes n'existe pas dans une chaîne, dans laquelle un nombre entier de demi-longueurs d'ondes peut exister. Toutefois, lorsque le nombre de nanoparticules devient très grand, un anneau de nanoparticules est équivalent à une chaîne et on retrouve les mêmes ondes de spins dans les deux types de structures. Toutes ces prédictions théoriques sont en parfait accord avec les données issues des simulations. Ensuite nous avons appliqué notre modèle au calcul de courbes de susceptibilité magnétique dynamique de chaînes de nanoparticules dendronisées. Nous incorporons les dendrons en modifiant le volume hydrodynamique des nanoparticules ainsi que la distance interparticulaire. A partir de données expérimentales sur la taille des dendrons et les caractéristiques des agrégats, nous avons pu reproduire qualitativement le comportement de la susceptibilité magnétique à basse fréquence, à savoir une diminution de la valeur de χ' quand le volume de l'agrégat augmente. Cette

observation correspond aux mesures expérimentales. Mais notre modèle et notre code numérique ne sont pas limités à une étude linéaire. Nous montrons que l'on peut disloquer un anneau de nanoparticules en l'amenant dans un régime fortement non-linéaire grâce à l'autorésonance. L'excitation magnétique nécessaire à la désagrégation est alors 25 fois plus faible que si l'on devait utiliser un champ magnétique constant.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette thèse était d'explorer la dynamique d'aimantation de nanoparticules magnétiques isolées ou en interaction. Tout au long de cette étude, nous avons considéré des nanoparticules sphériques possédant une anisotropie uniaxiale, et nous nous sommes placés dans l'hypothèse du macrospin. Nous avons cherché à caractériser et contrôler les propriétés magnétiques, dynamiques ou stationnaires, d'ensemble de nanoparticules. Les effets de différents facteurs ont été considérés, qu'ils soient intrinsèques comme l'amortissement et la constante d'anisotropie, ou extrinsèques comme la température, le type d'excitation externe et les interactions dipolaires. Nous allons maintenant résumer les principaux résultats chapitre par chapitre et exposer des perspectives envisageables.

Dans le chapitre (2), nous avons montré qu'il est possible de retourner l'aimantation d'une nanoparticule de manière efficace et contrôlée à l'aide d'une excitation dont la fréquence dépend du temps (autorésonance), et ce sans avoir recours à un feedback. En exploitant l'analogie entre l'état d'aimantation d'une nanoparticule et un système à deux niveaux, nous avons établi un cadre théorique performant car adapté à l'étude du mécanisme d'autorésonance. Ce modèle nous a permis de déterminer analytiquement les paramètres importants de la transition vers le régime autorésonant et du maintien de celui-ci, en présence ou non de l'amortissement, de la température ou de l'interaction dipolaire. Des simulations numériques ont confirmé ces prédictions théoriques.

Ainsi, en combinant un champ magnétique statique à un champ oscillant de quelques mT d'amplitude et dont la fréquence varie dans le temps, il est possible de réduire de moitié le champ statique nécessaire au retournement. Les méthodes existantes qui utilisent un champ micro-ondes de fréquence fixe permettent déjà de réduire le champ de retournement, mais la technique que nous proposons offre une réduction supplémentaire de 30%. En fait, nous avons montré que le seuil d'amplitude de l'excitation, nécessaire à l'activation de l'autorésonance, ne dépend même pas de la valeur du champ statique. Il est donc possible de retourner le moment magnétique à l'aide d'un champ magnétique oscillant de quelques mT seulement, à condition que l'amplitude de celui-ci dépasse une certaine valeur seuil que nous avons déterminé. Lorsque l'on prend en compte l'amortissement de Gilbert, l'amplitude seuil augmente légèrement. La température quant à elle crée une largeur de transition, que l'interaction dipolaire magnétique tend à réduire dans certaines configurations géométriques des nanoparticules. L'interaction dipolaire a ici été prise en compte dans l'approximation du champ moyen. Nous avons montré analytiquement qu'un calcul exact produit qualitativement le même résultat, mais il serait

intéressant d'étudier plus en profondeur l'effet des interactions dipolaires calculées exactement dans des configurations plus variées.

Enfin nous avons étudié la possibilité de maintenir le moment magnétique d'une nanoparticule en précession à fréquence fixe après l'avoir capturé en autorésonance. Si un champ magnétique micro-ondes est utilisé, alors seul un angle de précession inférieur à 45° peut être maintenu de façon stable. Au-delà, l'amortissement génère une instabilité qui ramène le moment magnétique sur l'axe d'anisotropie quelle que soit l'amplitude de l'excitation. Si maintenant cette excitation est un courant de spins polarisé perpendiculairement à l'axe d'anisotropie, alors il est possible de capturer le moment magnétique en autorésonance et de le forcer à précesser selon un angle allant de 0 à 90° . Dans ce cas, l'amortissement est source de stabilité dans le régime autorésonant. Malheureusement, une telle polarisation du courant de spins ne permet pas de dépasser les 90° et on ne peut pas inverser l'aimantation de cette manière. Mais on pourrait utiliser un courant de spins polarisé perpendiculairement afin d'amener le moment magnétique à former un angle de 90° avec l'axe d'anisotropie, puis activer un courant de spins polarisé parallèlement à cet axe afin de retourner le moment magnétique. L'exploitation de ce processus pourrait peut-être permettre de réduire le temps de retournement ou l'amplitude du courant nécessaire au retournement. Les effets de la température et de l'interaction dipolaire devraient également être étudiés.

Dans ce premier chapitre, nous nous sommes placés dans l'hypothèse du macrospin. Cette hypothèse est très réductrice et on pourrait mener la même étude dans le cas où la norme du moment magnétique n'est pas conservée, en utilisant par exemple l'équation de Landau-Lifshitz-Bloch. De même, l'anisotropie uniaxiale est un cas très simple, et on pourrait envisager d'autres types d'anisotropie.

Dans le chapitre (3), nous nous sommes intéressés aux propriétés magnétiques à l'équilibre de monocouches de nanoparticules. Plus précisément, nous avons cherché à déterminer l'effet du désordre structural sur la température de blocage, et sur l'allure de la courbe ZFC en général. A cette fin, nous avons mis au point une approche numérique de type Monte Carlo, dont nous avons comparé les résultats à des données expérimentales. Les propriétés magnétiques collectives ont été analysées à l'aide de courbes ZFC, mais aussi en calculant les différentes composantes de l'énergie potentielle et en mesurant les distributions d'angles des moments magnétiques. Dans un premier temps, nous avons étudié un réseau bidimensionnel parfaitement ordonné. Dans ce cas, les températures de blocage sont similaires à celles mesurées expérimentalement. Mais on observe une divergence grandissante lorsque l'interaction dipolaire diminue, que nous expliquons par l'adoption du modèle de macrospin. Malgré ces différences, on constate que la température de blocage diminue lorsque

la distance interparticulaire augmente, ce que l'on retrouve dans les expériences. Dans un second temps, nous avons généré du désordre dans la monocouche en retirant certaines nanoparticules tout en conservant la structure ordonnée de celles restantes. Ce type de désordre recrée ainsi l'ordre local observé sur les échantillons expérimentaux. Comme cela a été déjà observé dans d'autres études théoriques et expérimentales qui analysaient d'autres types de désordre, nous ne remarquons aucun effet significatif du désordre sur la température de blocage. Nous expliquons ceci en considérant que la suppression de certaines nanoparticules diminue la frustration magnétique et facilite alors la formation de domaines magnétiques énergétiquement favorables à l'interaction dipolaire. Cet effet compense la diminution de la densité de nanoparticules. Ce résultat nous amène à nous interroger sur la nécessité de synthétiser des monocouches parfaitement ordonnées puisque le désordre n'a pas d'influence notable sur certaines propriétés magnétiques à l'équilibre. Enfin, nous avons remarqué que l'énergie dipolaire se minimise toujours à la même température, quelle que soit la distance interparticulaire ou le niveau de désordre. La température en question se révèle être la température de blocage d'une nanoparticule isolée. Donc, la température suffisante à la formation de structures minimisant l'énergie dipolaire ne dépend que des propriétés intrinsèques des nanoparticules. En revanche, la rapidité avec laquelle l'énergie dipolaire tend vers zéro avec l'augmentation de la température est fonction de la distance interparticulaire. Une analyse plus poussée des domaines magnétiques existants dans la monocouche apporterait certainement une meilleure compréhension des effets du désordre. Aussi, il serait intéressant de s'affranchir de l'hypothèse du macrospin et de prendre en compte la structure magnétique interne des nanoparticules. Cela permettrait de retrouver la température de blocage d'une nanoparticule isolée, et de modifier la façon dont les nanoparticules interagissent.

Dans le dernier chapitre, des nanoparticules magnétiques bloquées sont placées dans un fluide. En mettant au point un modèle de dynamique moléculaire magnétique, nous avons étudié les structures d'équilibre que les nanoparticules forment par auto-organisation ainsi que les phénomènes générés par le couplage entre la dynamique d'aimantation et l'oscillation des nanoparticules au sein de ces structures. Le modèle en question, fondé sur une approche Lagrangienne, inclut les effets de l'interaction dipolaire magnétique, de la température, de l'inertie des nanoparticules et des frottements visqueux avec le fluide.

Le fait que l'on prenne en compte l'inertie des nanoparticules nous a permis de tester les limites de validité de la formule du temps de Brown, qui fut déterminée en négligeant l'inertie. Nous observons une nette divergence entre le temps de relaxation issu de nos simulations et la formule théorique lorsque la viscosité devient inférieure à 10^{-5} Pa.s. Pour des valeurs de viscosité dynamique supérieures, nos simulations

convergent bien vers le modèle de Brown.

Notre modèle reproduit le phénomène d'auto-organisation des nanoparticules en chaînes et en anneaux, conformément à ce qui a déjà été observé par des études antérieures mais aussi à ce que l'on a obtenu à l'aide d'une approche de type Monte Carlo. Comme l'énergie potentielle d'un anneau ne varie pas de la même manière que celle d'une chaîne lorsqu'on augmente le nombre de nanoparticules, on observe principalement de grands anneaux et des petites chaînes de moins de 4 nanoparticules. Toutefois, on peut favoriser la formation de longues chaînes en appliquant un champ magnétique uniforme et constant. Une étude approfondie de la transition de phase de ces structures vers un gaz de nanoparticules permettrait de mieux les caractériser. Par exemple, on pourrait calculer la chaleur spécifique en fonction de la température ou du champ magnétique externe, dont on pourrait extraire des exposants critiques qui aideraient à mieux comprendre ces transitions de phase.

Ensuite nous avons montré que dans ces structures d'équilibre, l'interaction dipolaire magnétique est à l'origine de l'existence d'ondes de spins qui se propagent à différentes vitesses en fonction de la fréquence d'excitation. On peut imaginer utiliser ces ondes de spins pour véhiculer de l'énergie ou de l'information, ou bien pour générer un champ magnétique caractérisé par des fréquences spatiale et temporelle particulières à l'échelle nanométrique. Il subsiste encore des effets inexpliqués, comme les deux modes insolites existants dans une chaîne finie et qui disparaissent dans la limite infinie, ou bien le déphasage de $\lambda/4$ entre deux modes dégénérés d'un anneau.

L'étude d'agrégats de nanoparticules dendronisées, dont les caractéristiques sont issues de données expérimentales, a permis de reproduire qualitativement le comportement des courbes de susceptibilité magnétique dynamique. On observe que la valeur du plateau de la partie réelle à basse fréquence diminue lorsque la taille de l'agrégat augmente, et qu'il en va de même pour la valeur du maximum de la partie imaginaire. Un examen détaillé de l'influence d'une variation de la taille des dendrons pour un même nombre de nanoparticules serait à envisager. Enfin, nous avons appliqué notre modèle et notre code de dynamique moléculaire à l'excitation d'un anneau de nanoparticules dans le régime non-linéaire. Nous avons montré qu'il est possible d'utiliser l'autorésonance pour briser un anneau à l'aide d'un champ magnétique oscillant d'amplitude 25 fois plus faible que l'amplitude du champ statique nécessaire au même résultat.

Dans tout ce dernier chapitre, les moments magnétiques des nanoparticules étudiées étaient bloqués sur leur axe d'anisotropie. La relaxation de Néel a donc été négligée. En se basant sur les travaux de Panczyk *et al* [194], nous avons implémenté la dynamique de Néel se produisant en parallèle de la dynamique de Brown. Concrè-

tement, le moment magnétique est autorisé à précesser autour de l'axe d'anisotropie. En s'en éloignant, il exerce alors un couple sur ce dernier et participe à la rotation de la nanoparticule. Le domaine de fréquence de la dynamique de Néel est de l'ordre du GHz, on s'attend donc à un effet notable. Vu la richesse des phénomènes survenant dans ce système, le couplage avec un type de dynamique supplémentaire pourrait engendrer de nouveaux effets qui méritent d'être étudiés. Aussi, nous n'avons considéré que des nanoparticules sphériques. Or, sous réserve de quelques modifications mineures, notre modèle est tout à fait capable de simuler des nanoparticules non-sphériques. On pourrait alors envisager de mener le même type d'études pour des nanoparticules cubiques ou de forme ellipsoïde.

Chapitre 5

Annexes

5.1 Traitement numérique du bruit thermique

Afin d'inclure les effets de la température, on adopte l'approche de Brown [76] qui proposa de rendre compte de bruit thermique à l'aide d'un champ magnétique fluctuant $\mathbf{b}(\mathbf{t})$ ayant les caractéristiques d'un bruit blanc Gaussien :

$$\begin{cases} \langle b(t) \rangle = 0 \\ \langle b_i(t)b_j(t') \rangle = \frac{2\lambda k_B T}{(1+\lambda^2)\gamma\mu_s} \delta_{ij} \delta(t-t') \end{cases} \quad (5.1)$$

où i, j sont les coordonnées cartésiennes x, y, z , δ_{ij} est le symbole de Kronecker indiquant que les composantes spatiales du bruit sont décorréliées, et $\delta(t-t')$ est la distribution de Dirac impliquant que le temps d'autocorrélation de $\mathbf{b}(\mathbf{t})$ est supposé très petit devant le temps de réponse du système. L'équation Eq. (2.7) devient alors :

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma \mathbf{M} \times (\mathbf{B} + \mathbf{b}(\mathbf{t})) - \frac{\lambda\gamma}{\mu_s} \mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times (\mathbf{B} + \mathbf{b}(\mathbf{t}))), \quad (5.2)$$

Ou encore, réécrite sous la forme d'une équation de Langevin :

$$\frac{dM_i}{dt} = A_i(\mathbf{M}, t) + \sum_j B_{ij}(\mathbf{M}, t) b_{fl,j}(t) \quad (5.3)$$

où $\mathbf{A}$ est la partie déterministe :

$$\mathbf{A}(\mathbf{M}, t) = -\frac{\gamma}{(1+\alpha^2)} [(\mathbf{M} \times \mathbf{B}_{eff}(t)) - \frac{\lambda}{\mu_s} (\mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{B}_{eff}(t)))] \quad (5.4)$$

et :

$$B_{ij} = -\frac{\gamma}{(1 + \alpha^2)} M_k \epsilon_{ij} - \frac{\gamma \alpha}{(1 + \alpha^2) \mu_S} (M_i M_j - \mu_S^2 \delta_{ij}) \quad (5.5)$$

où i, j, k sont les composantes cartésiennes x, y, z , ϵ_{ij} est le symbole de Levi-Civita bi-dimensionnelle et δ_{ij} est le symbole de Kronecker. Notons que cette équation différentielle stochastique possède un bruit multiplicatif. L'interprétation du bruit va donc dépendre de la règle de calcul utilisée : Itô ou Stratonovich. Dans le domaine de la physique, on préfère souvent l'interprétation de Stratonovich. De plus, le bruit multiplicatif est plus complexe à intégrer numériquement si l'on utilise des méthodes d'ordre élevé [195]. Généralement, une simple réutilisation de la méthode déterministe n'est ni fiable ni efficace. En effet, elle peut converger vers une solution de type Itô, Stratonovich, ou aucune des deux. Et l'ordre de convergence est souvent plus faible que la méthode déterministe originelle. Nous allons donc utiliser une version modifiée de l'algorithme de Heun [49], qui converge vers la solution de Stratonovich. Elle est décrite en annexe 5.2.

Afin de vérifier la bonne implémentation de cet algorithme dans le code, nous allons comparer les valeurs théorique et numérique du déplacement carré moyen $\langle M_x^2 \rangle + \langle M_y^2 \rangle$. On part de l'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert :

$$\frac{d\tilde{\mathbf{M}}}{dt} = \gamma \tilde{\mathbf{B}} \times \tilde{\mathbf{M}} \quad (5.6)$$

où $\tilde{\mathbf{M}} = \mathbf{M} \mu_s$ et $\tilde{\mathbf{B}} = \mathbf{B} - \lambda \mathbf{B} \times \tilde{\mathbf{M}} + \delta \mathbf{B}$ avec $\mathbf{B} = B'_0 = \left(\frac{2KV}{\mu_s} - B_0 \right) \mathbf{e}_z$. Nous cherchons une solution de la forme $\tilde{\mathbf{M}} = \mathbf{e}_z + \delta M_x \mathbf{e}_x + \delta M_y \mathbf{e}_y = \mathbf{e}_z + \delta \tilde{\mathbf{M}}$, alors :

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\mathbf{M}}}{\gamma dt} &= \mathbf{B} \times \tilde{\mathbf{M}} - \lambda \left((\mathbf{B} \cdot \tilde{\mathbf{M}}) \tilde{\mathbf{M}} - \tilde{\mathbf{M}}^2 \mathbf{B} \right) + \delta \mathbf{B} \times \tilde{\mathbf{M}} \\ &= B'_0 \mathbf{e}_z \times \delta \tilde{\mathbf{M}} + \lambda \left(1 + \delta M_x^2 + \delta M_y^2 \right) B'_0 \mathbf{e}_z - \lambda B'_0 \left(\mathbf{e}_z + \delta \tilde{\mathbf{M}} \right) + \delta \mathbf{B} \times \left(\mathbf{e}_z + \delta \tilde{\mathbf{M}} \right) \\ &= B'_0 \mathbf{e}_z \times \delta \tilde{\mathbf{M}} - \lambda B'_0 \delta \tilde{\mathbf{M}} + \delta \mathbf{B} \times \mathbf{e}_z \end{aligned} \quad (5.7)$$

où l'on a négligé les termes de second ordre. On obtient alors deux équations différentielles couplées pour δM_x et δM_y :

$$\begin{cases} \frac{d\delta M_x}{dt} = -\gamma B'_0 \delta M_y - \lambda \gamma B'_0 \delta M_x + \gamma \delta B_y \\ \frac{d\delta M_y}{dt} = \gamma B'_0 \delta M_x - \lambda \gamma B'_0 \delta M_y - \gamma \delta B_x \end{cases} \quad (5.8)$$

Puis on pose $S = \delta M_x + i \delta M_y$ et $h = \delta B_y - i \delta B_x$, alors

$$\begin{aligned}
\frac{dS}{dt} &= \frac{d\delta M_x}{dt} + i \frac{d\delta M_y}{dt} \\
&= \gamma B'_0 (-\delta M_y - \lambda \delta M_x + i \delta M_x - i \lambda \delta M_y) + \gamma (\delta B_y - i \delta B_x) \\
&= \gamma B'_0 S(i - \lambda) + \gamma h
\end{aligned} \tag{5.9}$$

On cherche une solution de la forme

$$S(t) = c(t) e^{\gamma B'_0 (i - \lambda) t} \tag{5.10}$$

En injectant cette forme de solution dans Eq. (5.9), on trouve

$$c(t) = \gamma \int_0^t h(t') e^{-\gamma B'_0 (i - \lambda) t'} dt' \tag{5.11}$$

On peut enfin calculer le déplacement carré moyen en utilisant le fait que $\langle h(t') h^*(t'') \rangle = 2\eta \delta(t'' - t')$ avec $\eta = \frac{2\lambda k_B T}{\gamma \mu_s}$:

$$\begin{aligned}
\langle M_x^2 \rangle + \langle M_y^2 \rangle &= \langle SS^* \rangle \\
&= \gamma^2 \int_0^t \int_0^t \langle h(t') h^*(t'') \rangle e^{-\gamma B'_0 (i - \lambda)(t' - t)} e^{-\gamma B'_0 (-i - \lambda)(t'' - t)} dt' dt'' \\
&= 2\eta \gamma^2 \int_0^t e^{2\gamma \lambda B'_0 (t' - t)} dt' \\
&= \frac{\eta \gamma}{\lambda B'_0} (1 - e^{-2\gamma \lambda B'_0 t})
\end{aligned} \tag{5.12}$$

Alors, en prenant la limite $t \rightarrow \infty$:

$$\langle M_x^2 \rangle + \langle M_y^2 \rangle = \frac{\eta \gamma}{\lambda B'_0} = \frac{2k_B T}{\mu_s B'_0} \tag{5.13}$$

On extrait également de ce résultat le temps que met le moment magnétique à rejoindre la distribution d'équilibre :

$$\tau_{eq} = \frac{1}{2\lambda \gamma B'_0} \tag{5.14}$$

Pour une nanoparticule de 3nm de diamètre soumise un champ magnétique externe statique $B_0 = 0.1$ T et un amortissement $\lambda = 0.01$ on trouve $\langle M_x^2 \rangle + \langle M_y^2 \rangle = 0.0718$. En résolvant numériquement l'équation de LLG stochastique Eq. (5.2) 1000 fois et en mesurant à chaque fois l'angle θ que le moment magnétique fait avec l'axe

$\mathbf{e}_z$ au bout d'un temps $t = 20 \text{ ns} \approx 10\tau_{eq}$ on obtient la distribution suivante :

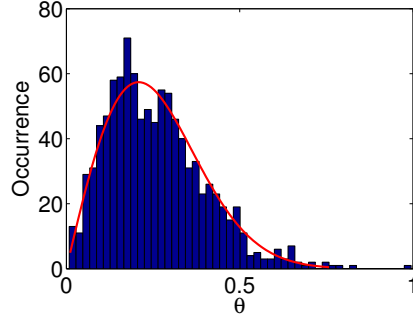


FIGURE 5.1 – Distribution à l'équilibre de l'angle θ entre $\mathbf{M}$ et $\mathbf{e}_z$. La courbe rouge est le fit correspondant à une distribution de Rayleigh.

Cette distribution de Rayleigh $P(\theta_0) = (\theta_0/\sigma^2) \exp(-\theta_0^2/2\sigma^2)$ possède un maximum en $\theta = 0.215$ radians qui correspond au mode σ de la distribution. La moyenne d'une distribution de Rayleigh est liée au mode par la relation $\langle\theta\rangle = \sigma\sqrt{\pi/2}$. Ainsi les simulations numériques produisent un résultat parfaitement en accord avec la théorie puisqu'on trouve $\langle M_x^2 \rangle + \langle M_y^2 \rangle = \sin(\langle\theta\rangle)^2 = 0.0709$.

5.2 Algorithme de Heun

On cherche à intégrer numériquement l'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert :

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma\mathbf{M} \times \mathbf{B} - \frac{\lambda\gamma}{\mu_s}\mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{B}) \quad (5.15)$$

L'orientation du vecteur $\mathbf{M}(t)$ est mise à jour au bout d'une durée $t + \Delta t$ avec l'algorithme prédicteur-correcteur de Heun [117], qui est une méthode de Runge-Kutta à l'ordre 2. La méthode de Heun se déroule comme suit :

1. Calcul de la pente $S(t) = dM(t)/dt$ au temps t à l'aide de l'équation LLG.
2. Prédiction du prochain point $\tilde{M}(t + \Delta t) = M(t) + S(t)\Delta t$
3. Calcul de la pente $S(t + \Delta t) = \frac{d\tilde{M}(t+\Delta t)}{dt}$ en $t + \Delta t$.
4. Correction du point prédit $M(t + \Delta t) = M(t) + S_{ideal}(t)\Delta t$ à l'aide de la pente idéale $S_{ideal}(t) = \frac{1}{2}(S(t) + S(t + \Delta t))$.

Concrètement, on constate que la valeur du pas de temps Δt n'a plus aucune influence sur la solution (trajectoire $\mathbf{M}(t)$) lorsque $\Delta t \leq \frac{t_p}{20}$, où $t_p = \frac{2\pi}{\gamma B_{eff}}$ est la période de précession.

Lorsqu'on ajoute un bruit thermique, il est nécessaire d'utiliser une version modifiée de cet algorithme [49]. Dans ce nouvel algorithme adapté à l'équation stochastique, la nouvelle valeur de $\mathbf{M}$ en $(t + \Delta t)$ est donné par la formule suivante :

$$M_i(t + \Delta t) = M_i(t) + \frac{1}{2}(A_i(\tilde{\mathbf{M}}, t + \Delta t) + A_i(\mathbf{M}, t)) \quad (5.16)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_j (B_{ij}(\tilde{\mathbf{M}}, t + \Delta t) + B_{ij}(\mathbf{M}, t)) W_j(t) \quad (5.17)$$

A chaque pas de temps, on génère un vecteur $\mathbf{R}$ orienté aléatoirement et normalisé. Puis on construit la variable $\mathbf{W} = \sqrt{2D\Delta t}\mathbf{R}$ avec $D = \frac{\lambda k_B T}{\gamma \mu_S}$ est le coefficient de diffusion. $\mathbf{R}$ est créé avec la méthode de Mersenne twister MT19937, qui est l'une des plus rapides existantes et qui possède une très longue période de $2^{19937} - 1$. Cette version stochastique de la méthode de Heun converge naturellement de façon quadratique vers une solution de Stratonovich.

5.3 Algorithme de Verlet-vitesses

5.3.1 Cas déterministe

Cet algorithme est similaire à l'algorithme de Verlet. Mais il en diffère au sens où la vitesse est incorporée explicitement et calculée à partir des mêmes quantités prises au temps t utilisées pour le calcul de la position et de l'accélération. En reprenant les notations $\mathbf{r}_i(t)$, $\mathbf{v}_i(t)$ et $\mathbf{a}_i(t)$ pour la position, la vitesse et l'accélération de la nanoparticule i au temps t , les différents étapes de l'algorithme sont les suivantes :

1. Calcul de la vitesse de la nanoparticule au demi pas de temps $t + \frac{\Delta t}{2}$:

$$\mathbf{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{a}_i(t) \frac{\Delta t}{2} \quad (5.18)$$

2. Calcul de la nouvelle position en $t + \Delta t$:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) \Delta t \quad (5.19)$$

$$= \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t) \Delta t + \mathbf{a}_i(t) \frac{\Delta t^2}{2} \quad (5.20)$$

3. Evaluation du nouveau potentiel et des forces correspondant aux positions $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$.

4. Calcul de l'accélération en $t + \Delta t$ à partir des nouvelles forces :

$$\mathbf{a}_i(t + \Delta t) = \frac{\mathbf{F}_i(t + \Delta t)}{m} \quad (5.21)$$

5. Calcul de la vitesse de la nanoparticule au pas de temps $t + \Delta t$:

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{a}_i(t) \frac{\Delta t}{2} \quad (5.22)$$

Les variables mises à jour $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$, $\mathbf{v}_i(t + \Delta t)$ et $\mathbf{a}_i(t + \Delta t)$ sont ensuite utilisées comme points de départ au pas de temps suivant. Cette méthode nécessite de connaître la position, la vitesse et l'accélération au temps initial $t = 0$. L'intégrateur de Verlet-vitesse assure une précision identique à celle de Verlet, à savoir une erreur locale (pour une itération) en $O(\Delta t^4)$ pour la position et en $O(\Delta t^2)$ pour la vitesse, et une erreur globale (suite à plusieurs itérations) en $O(\Delta t^2)$ pour la position et la vitesse. Il offre de plus une bien meilleure stabilité qu'une simple méthode d'Euler et possède des propriétés intéressantes pour un système physique telle que la réversibilité en temps ainsi que la préservation du volume et de la structure de l'espace des phases (symplectomorphisme). L'énergie et les moments linéaires et orbitaux sont donc (sous certaines hypothèses) plutôt bien conservés, et ce avec un effort computationnel similaire à la méthode d'Euler. En fait, un intégrateur symplectique d'ordre s ne conserve pas la valeur du vrai Hamiltonien $H = U + K$, mais plutôt celle d'un Hamiltonien modifié $\tilde{H} = H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + H_{s+1}(\mathbf{r}, \mathbf{p})(\Delta t)^s + H_{s+2}(\mathbf{r}, \mathbf{p})(\Delta t)^{s+1} + \dots$ [196, 197].

5.3.2 Cas stochastique

Tout comme l'algorithme de Verlet-vitesse, ce nouvel algorithme est basé sur un développement en série de Taylor des forces inertielles et se réduit en sa version déterministe lorsque la friction tend vers 0. Dans le cas où $\frac{\zeta_{tr}}{m} dt < 1$, qui est vérifié pour l'ensemble de paramètres lorsque $dt = 10^{-12} s$, cette méthode donne la position $\vec{r}$ et la vitesse $\vec{v}$ d'une nanoparticule au temps $t + dt$ si l'on connaît leur valeur au temps t :

$$r^\alpha(t + dt) = r^\alpha(t) + c_1 v^\alpha(t) dt + c_2 \frac{F^\alpha(t)}{m} dt^2 + \delta r_G^\alpha, \quad (5.23)$$

$$v^\alpha(t + dt) = c_0 v^\alpha(t) + \frac{c_0 c_2}{c_1} \frac{F^\alpha(t)}{m} dt + \frac{1}{\zeta_{tr} dt} \left(1 - \frac{c_0}{c_1} \right) F^\alpha(t + dt) dt + \delta v_G^\alpha, \quad (5.24)$$

où $\alpha = 1, 2, 3$ sont les composantes cartésiennes x, y, z , dt est le pas de temps, le terme $F^\alpha(t)$ contient les composantes de la résultante des forces conservatives agissant sur la particule, les $c_i, i = 0..3$ sont des coefficients qui dépendent du pas de temps et du coefficient de friction ζ_{tr} , et δr_G^α et δv_G^α sont des nombres aléatoires tirés dans une distribution Gaussienne bivariée de moyenne nulle et de variances σ_r et σ_v avec un coefficient de corrélation c_{rv} .

Les coefficients c_i sont donnés par [179] :

$$c_0 = e^{-\gamma dt}, \quad (5.25)$$

$$c_1 = (\gamma dt)^{-1} (1 - c_0), \quad (5.26)$$

$$c_2 = (\gamma dt)^{-1} (1 - c_1), \quad (5.27)$$

$$c_3 = (\gamma dt)^{-1} \left(\frac{1}{2} - c_2 \right). \quad (5.28)$$

Les variances σ_v et σ_r de la distribution Gaussienne bivariée sont calculées de la manière suivante :

$$\sigma_v^2 = \frac{k_B T}{m} (1 - e^{-2\gamma dt}), \quad (5.29)$$

$$\sigma_r^2 = dt \frac{k_B T}{\zeta_{tr}} \left[2 - \frac{m}{\zeta_{tr} dt} (3 - 4e^{-\gamma dt} + e^{-2\gamma dt}) \right], \quad (5.30)$$

avec le coefficient de corrélation

$$c_{rv} = \frac{k_B T}{\sigma_r \sigma_v \zeta_{tr}} (1 - e^{-\gamma dt})^2 \quad (5.31)$$

5.4 Algorithme de Heun stochastique pour la dynamique de Brown

Pour une nanoparticule donnée on réécrit (4.29)

$$\dot{\omega}^\alpha(t) = A_\alpha(\omega, t) + (Idt)^{-1} \Delta W_\alpha, \quad (5.32)$$

où $\alpha = x, y, z$ symbolise les coordonnées cartésiennes, dt est le pas de temps et $A_\alpha(\boldsymbol{\omega}, t)$ contient les termes déterministes de l'équation de Langevin rotationnelle.

$$A_\alpha(\boldsymbol{\omega}, t) = I^{-1} \left(\left[\mathbf{M}(t) \times \mathbf{B}(t) \right]_\alpha - \zeta_{rot} \omega^\alpha(t) \right), \quad (5.33)$$

L'algorithme permettant de trouver la vitesse angulaire au temps $t+dt$ est le suivant

$$\omega^\alpha(t + dt) = \omega^\alpha(t) + \frac{1}{2} \left[A_\alpha(\tilde{\boldsymbol{\omega}}, t) + A_\alpha(\boldsymbol{\omega}, t) \right] dt + \frac{1}{2} I^{-1} \Delta W_\alpha, \quad (5.34)$$

où $\tilde{\boldsymbol{\omega}}$ sont les valeurs prédites par la méthode d'Euler, c'est-à-dire les valeurs de $\omega^\alpha(t + dt)$ calculées au premier ordre

$$\tilde{\omega}^\alpha = \omega^\alpha(t) + A_\alpha(\vec{\omega}, t) dt + I^{-1} \Delta W_\alpha, \quad (5.35)$$

et ΔW_α sont des nombres aléatoires générés par un bruit blanc de premier et second moments

$$< \Delta W_\alpha > = 0, \quad < \Delta W_\alpha \Delta W_\beta > = 2k_B T \zeta_{rot} dt \delta_{\alpha\beta}. \quad (5.36)$$

Bibliographie

- [1] J. FRENKEL et J. DORFMAN : Spontaneous and induced magnetisation in ferromagnetic bodies. *Nature*, 126:274, 1930.
- [2] F.M. KOEHLER, M. ROSSIER, M. WAELE, E.K. ATHANASSIOU, L.K. LIMBACH, R.N. GRASS, D. GÜNTHER et W.J. STARK : Magnetic edta : coupling heavy metal chelators to metal nanomagnets for rapid removal of cadmium, lead and copper from contaminated water. *Chem. Commun.*, 32:462, 2009.
- [3] I. RABIAS, D. TSITROULI, E. KARAKOSTA, T. KEHAGIAS, G. DIAMANTOPOULOS, M. FARDIS, D. STAMOPOULOS, T.G. MARIS, P. FALARAS, N. ZOURIDAKIS, N. DIAMANTIS, G. PANAYOTOU, D.A. VERGANELAKIS, G.I. DROSOSOPOULOU, E.C. TSILIBARI et G. PAPAVALASSILOU : Rapid magnetic heating treatment by highly charged maghemite nanoparticles on wistar rats exocranial glioma tumors at microliter volume. *Biomicrofluidics*, 4:02411, 2010.
- [4] K.E. SCARBERRY, E.B. DICKERSON, J.F. McDONALD et Z.J. ZHANG : Magnetic nanoparticle-peptide conjugates for in vitro and in vivo targeting and extraction of cancer cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 130:10258, 2008.
- [5] N. Parera PERA : Detection of pathogenic streptococcus suis bacteria using magnetic glycoparticles. *Org. Biomol. Chem.*, 8:2425, 2010.
- [6] S.P. GUBIN : *Magnetic Nanoparticles*. Weinheim : Wiley-VCH, 2009.
- [7] D. WELLER, A. MOSER, L. FOLKS, M.E. BEST, L. WEN, M.F. TONEY, M. SCHWICKERT, J.-U. THIELE et M.F. DOERNER : High k_u materials approach to 100 gbits/in². *IEEE Trans. Magn.*, 36:10, 2000.
- [8] V. RUSSIER, C. PETIT, J. LEGRAND et M.P. PILENI : Role of anisotropy and interactions in magnetic nanoparticle systems. *Phys. Rev. B*, 62:3910, 2000.
- [9] D. KECHRAKOS et K.N. TROHIDOU : Dipolar interaction effects in the magnetic and magnetotransport properties of ordered nanoparticle arrays. *J. Nanosci. Nanotech*, 8:2929–2943, 2008.
- [10] H. KESSERWAN, G. MANFREDI, J.-Y. BIGOT et P.-A. HERVIEUX : Magnetization reversal in isolated and interacting single-domain nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 84:172407, 2011.

- [11] M.F. Hansen and S. MØRUP : Models for the dynamics of interacting magnetic nanoparticles. *Magn. Magn. Mat.*, 184:L262, 1998.
- [12] J. GARCIA-OTERO, M. PORTO, J. RIVAS et A. BUNDE : Influence of dipolar interaction on magnetic properties of ultrafine ferromagnetic particles. *Phys. Rev. Lett.*, 84:167, 2000.
- [13] S. MØRUP, E. et TRONC : Superparamagnetic relaxation of weakly interacting particles. *Phys. Rev. Lett.*, 72:3278, 1994.
- [14] J.L. DORMANN, L. BESSAIS et D. FIORANI : A dynamic study of small interacting particles : superparamagnetic model and spin-glass laws. *J. Physics C : Solid State Phys.*, 21:2015, 1988.
- [15] C.J. BAE, S. ANGAPPANE, J.-G. PARK, Y. LEE, J. LEE, K. AN et T. HYEON : Experimental studies of strong dipolar interparticle interaction in monodisperse Fe_3O_4 nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, 91:102502, 2007.
- [16] P. PODDAR, T. TELEM-SHAHIR, T. FRIED et G. MARKOVICH : Dipolar interactions in two- and three-dimensional magnetic nanoparticle arrays. *Phys. Rev. B*, 66:060403, 2002.
- [17] P.-M. DÉJARDIN : Magnetic relaxation of a system of superparamagnetic particles weakly coupled by dipole-dipole interactions. *J. Appl. Phys.*, 110:113921, 2011.
- [18] R.P. COWBURN et M.E. WELLAND : Room temperature magnetic quantum cellular automata. *Science*, 287:1466, 2000.
- [19] H. ZENG, J. LI, J.P. LIU, Z.L. WANG et S.H. SUN : Exchange-coupled nanocomposite magnets by nanoparticle self-assembly. *Nature*, 420:395, 2002.
- [20] Y.R. CHEMLA, H.L. GROSSMAN, Y. POON, R. McDERMOTT, R. STEVENS, M.D. ALPER et J. CLARKE : Ultrasensitive magnetic biosensor for homogeneous immunoassay. *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, 97:14268, 2000.
- [21] S. BEDANTA, T. EIMÜLLER, W. KLEEMANN, J. RHENSIUS, F. STROMBERG, E. AMALADASS, S. CARDOSO et P.P. FREITAS : Overcoming the dipolar disorder in dense coFe nanoparticle ensembles : Superferromagnetism. *Phys. Rev. Lett.*, 98:176601, 2007.
- [22] S. WANG, F.J. YUE, D. WU, F.M. ZHANG, W. ZHONG et Y.W. DU : Enhanced magnetoresistance in self-assembled monolayer of oleic acid molecules on Fe_3O_4 nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, 94:012507, 2009.
- [23] H. ZENG, C.T. BLACK, R.L. SANDSTROM, P.M. RICE, C.B. MURRAY et S. SUN : Magnetotransport of magnetite nanoparticle arrays. *Phys. Rev. B*, 73:020402, 2006.

- [24] R.P. TAN, J. CARREY, C. DESVAUX, J. GRISOLIA, P. RENAUD, B. CHAUDRET et M. RESPAUD : Transport in superlattices of magnetic nanoparticles : Coulomb blockade, hysteresis, and switching induced by a magnetic field. *Phys. Rev. Lett.*, 99:176805, 2007.
- [25] J.F. DOUGLAS : Membrane magic. *Nature*, 463:302, 2010.
- [26] J.E. MARTIN : Theory of strong intrinsic mixing of particle suspensions in vortex magnetic fields. *Phys. Rev. E*, 79:011503, 2006.
- [27] A. SNEZHKO, I.S. ARANSON et W.-K. KWOK : Surface wave assisted self-assembly of multidomain magnetic structures. *Phys. Rev. Lett.*, 96:078701, 2006.
- [28] A. SNEZHKO, M. BELKIN, I.S. ARANSON et W.-K. KWOK : Self-assembled magnetic surface swimmers. *Phys. Rev. Lett.*, 102:118103, 2009.
- [29] A. SNEZHKO, I.S. ARANSON et W.-K. KWOK : Dynamic self-assembly of magnetic particles on the fluid interface : Surface-wave-mediated effective magnetic exchange. *Phys. Rev. E*, 73:041306, 2006.
- [30] C. KITTEL : Physical theory of ferromagnetic domains. *Rev. Mod. Phys.*, 21:541, 1949.
- [31] W.F. Brown JR. : The fundamental theorem of the theory of fine ferromagnetic particles. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 147:463, 1969.
- [32] O. POPOV et M. MIKHOV : Temperature and magnetic field dependence of the critical single domain size. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 118:289, 1990.
- [33] H. BROOKS : Ferromagnetic anisotropy and the itinerant electron model. *Phys. Rev.*, 58:909, 1940.
- [34] A. SOMMERFELD et H. BETHE : *Elektronentheorie der Metalle*. Handbuch der Physik, vol. 24-2, Springer-Verlag, Heidelberg, 1933.
- [35] J.H. van VLECK : Quelques aspects de la théorie du magnétisme. *Annales de l'Institut Henri Poincaré*, 10:57–190, 1947.
- [36] B.D. CULLITY et C.D. GRAHAM : *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley and Sons, 2005.
- [37] E.P. VALSTYN, J.P. HANTON et A.H. MORRISH : Ferromagnetic resonance of single domain particles. *Phys. Rev.*, 128:2078, 1962.
- [38] N. AKULOV : Zur atomtheorie des ferromagnetismus. *Z. Phys.*, 54:582, 1929.
- [39] L.D. LANDAU, E.M. LIFSHITZ et L.P. PITAEVSKI : *Course of theoretical physics 8 : Electrodynamics of continuous media*. Pergamon Press, 1963.
- [40] J.M.D. COEY : Noncollinear spin arrangement in ultrafine ferrimagnetic crystallites. *Phys. Rev. Lett.*, 27:1140, 1971.

- [41] Y. LABAYE, O. CRISAN, L. BERGER, J.M. GRENECHE et J.M.D. COEY : Surface anisotropy in ferromagnetic nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, 91:8715, 2002.
- [42] M. RESPAUD, J.M. BROTO, H. RAKOTO, A.R. FERT, L. THOMAS, B. BARBARA, M. VERELST, E. SNOECK, P. LECANTE, A. MOSSET, J. OSUNA, T. OUD ELY, C. AMIENS et B. CHAUDRET : Surface effects on the magnetic properties of ultrafine cobalt particles. *Phys. Rev. B*, 57:2925, 1998.
- [43] F. BØDKER, S. MØRUP et S. LINDEROTH : Surface effects in metallic iron nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 72:282, 1994.
- [44] E. TRONC, A. EZZIR, R. CHERKAoui, C. CHANÉAC, M. NOGUÈS, H. KACHKACHI, D. FIORANI, A. TESTA, J. GRENÈCHE et J. JOLIVET : Surface related properties of γ -Fe₂O₃ nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.*, 221:63, 2000.
- [45] J.E. LIMA, E.D. BIASI, M.V. MANSILLA, M.E. SALETA, F. EFFENBERG, L.M. ROSSI, R. COHEN, H.R. RECHENBERG et R.D. ZYSLER : Surface effects in the magnetic properties of crystalline 3nm ferrite nanoparticles chemically synthesized. *J. Appl. Phys.*, 108:103919, 2010.
- [46] A. DEMORTIÈRE, P. PANISSOD, B. P. PICHON, G. POURROY, D. GUILLON, B. DONNIO et S. BÉGIN-COLIN : Size-dependent properties of magnetic iron oxide nanocrystals. *Nanoscale*, 3:225, 2011.
- [47] J.M. ZADROZNY, D.J. XIAO, J.R. LONG, M. ATANASOV, F. NEESE, F. GRANDJEAN et G.J LONG : Mössbauer spectroscopy as a probe of magnetization dynamics in the linear iron(i) and iron(ii) complexes $[\text{Fe}(\text{C}(\text{Sime}_3)_3)_2]^{-1/0}$. *Inorg. Chem.*, 52:13123, 2013.
- [48] N. SHIRAKAWA, J.E. MCARTHUR et J.R. O'BRIEN : Squid-based ac magnetometry down to 0.5 k made available on a widely-accessible platform. *J. Phys. : Conf. Series*, 150:012045, 2009.
- [49] J.L. GARCIA-PALACIOS et F.J. LAZAR : Langevin-dynamics study of the dynamical properties of small magnetic particles. *Phys. Rev. B*, 58:14937, 1998.
- [50] J.L. DORMANN, D. FIORANI et E. TRONC : Magnetic relaxation in fine-particle systems. *Adv. Chem. Phys.*, 98:283, 1997.
- [51] D. KECHRAKOS et K.N. TROHIDOU : Magnetic properties of dipolar interacting single-domain particles. *Phys. Rev. B*, 58:12169, 1998.
- [52] D. KECHRAKOS et K.N. TROHIDOU : Magnetic properties of self-assembled interacting nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, 81:4574–4576, 2002.
- [53] W. FIGUEIREDO et W. SCHWARZACHER : Magnetic properties of interacting nanoparticles in a triangular lattice : Monte carlo simulations. *Phys. Rev B*, 77:104419, 2008.

- [54] S. FLEUTOT, G.L. NEALON, M. PAULY, B.P. PICHON, C. LEUVREY, M. DRILLON, J.-L. GALLANI, D. GUILLON, B. DONNIO et S. BEGIN-COLIN : Spacing-dependent dipolar interactions in dendronized magnetic iron oxide nanoparticle 2d arrays and powders. *Nanoscale*, 5:1507, 2013.
- [55] B.P. PICHON, P. LOUET, O. FELIX, M. DRILLON, S. BEGIN-COLIN et G. DECHER : Magnetotunable hybrid films of stratified iron oxide nanoparticles assembled by the layer-by-layer technique. *Chem. Mater.*, 23:3668–3675, 2011.
- [56] D. TOULEMON, B.P. PICHON, X. CATTOEN, M. Wong Chi MAN et S. BEGIN-COLIN : 2d assembly of non-interacting magnetic iron oxide nanoparticles via click chemistry. *Chem. Commun.*, 47:11954–11956, 2011.
- [57] M. KNOBEL, W.C. NUNES, H. WINNISCHOFER, T.C.R. ROCHA, L.M. SOCOLOVSKY, C. MAYORGA et L.D. ZANCHET : Effects of magnetic interparticle coupling on the blocking temperature of ferromagnetic nanoparticle arrays. *J. Non-Cryst. Solids*, 353:743, 2007.
- [58] P. PODDAR, M.B. MORALES, N.A. FREY, S.A. MORRISON, E.E. CARPENTER et H. SRIKANTH : Transverse susceptibility study of the effect of varying dipolar interactions on anisotropy peaks in a three-dimensional assembly of soft ferrite nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, 104:063901, 2008.
- [59] C. PETIT, V. RUSSIER et M.P. PILENI : Effect of the structure of cobalt nanocrystal organization on the collective magnetic properties. *J. Phys. Chem. B*, 107:10333, 2003.
- [60] C. DJURBERG, P. SVEDLINDH, P. NORDBLAD, M.F. HANSEN, F. BØDKER et S. MØRUP : Dynamics of an interacting particle system : evidence of critical slowing down. *Phys. Rev. Lett.*, 79:5154, 1997.
- [61] I. Nakatani H. MAMIYA et T. FURUBAYASHI : Blocking and freezing of magnetic moments for iron nitride fine particle systems. *Phys. Rev. Lett.*, 80:177, 1998.
- [62] D. FIORANI, J.L. DORMANN, R. CHERKAoui, E. TRONC, F. LUCARI, F. D’ORAZIO, L. SPINU, M. NOGUES, A. GARCIA et A.M. TESTA : Collective magnetic state in nanoparticles systems. *J. Magn. Magn. Mater.*, 196-197:143, 1999.
- [63] S. BEDANTA et W. KLEEMANN : Supermagnetism. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 42:013001, 2009.
- [64] M. VARÓN, M. BELEGGIA, T. KASAMA, R.J. HARRISON, R.E. DUNIN-BORKOWSKI, V.F. PUNTES et C. FRANDSEN : Dipolar magnetism in ordered and disordered low-dimensional nanoparticle assemblies. *Sci. Reports*, 3:1234, 2013.

- [65] P. POLITI et M.G. PINI : Dipolar interaction between two-dimensional magnetic particles. *Phys Rev. B*, 66:214414, 2002.
- [66] S. MØRUP, M. Bo MADSEN, J. FRANCK, J. VILLADSEN et C.J.W. KOCH : A new interpretation of mösbauer spectra of microcrystalline goethite : super-ferromagnetic or super-spin-glass behaviour ? *J. Magn. Magn. Mater*, 40:163, 1983.
- [67] V.F. PUNTES, P. GOROSTIZA, D.M. ARUGUETE, N.G. BASTUS et A.P. ALIVISATOS : Collective behaviour in two-dimensional cobalt nanoparticle assemblies observed by magnetic force microscopy. *Nat. Mater.*, 3:263, 2003.
- [68] A. WEDDEMANN, I. ENNEN, A. REGTMEIER, C. ALBON, A. WOLFF, K. ECKSTÄDT, N. MILL, M.K.-H. PETER, J. MATTAY, C. PLATTNER, N. SEWALD et A. HÜTTEN : Review and outlook : from single nanoparticles to self-assembled monolayers and granular gmr sensors. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 1:75, 2010.
- [69] T.L. CHOW : *Introduction to electromagnetic theory : a modern perspective*. 3rd ed. Encyclopaedia Math. Sci., vol. 3, Springer-Verlag, Berlin, 2006.
- [70] J.S. MILLER et M. DRILLON : *Magnetism : Molecules to Materials IV*. Wiley VCH, 2002.
- [71] P. EWALD : Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale. *Ann. Phys.*, 64:253, 1921.
- [72] L. LANDAU et E. LIFSHITZ : On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies. *Phys. Z. Sow.*, 8:153, 1935.
- [73] R. WIESER : Comparison of quantum and classical relaxation in spin dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 110:147201, 2013.
- [74] M.C. HICKEY et J.S. MOODERA : Origin of intrinsic gilbert damping. *Phys. Rev. Lett.*, 102:137601, 2009.
- [75] T. GILBERT : A phenomenological theory of damping in ferromagnetic materials. *IEEE Trans. Magn.*, 40:3443, 2004.
- [76] W.F. BROWN : Thermal fluctuations of a single-domain particle. *Phys. Rev.*, 130:1677, 1963.
- [77] R. KUBO et N. HASHITSUME : Brownian motion of spins. *Prog. Theor. Phys. Supplement*, 46:210, 1970.
- [78] D.A. GARANIN : Fokker-planck and landau-lifshitz-bloch equations for classical ferromagnets. *Phys. Rev. B*, 55:3050, 1997.
- [79] D.A. GARANIN et O. CHUBYKALO-FESENKO : Thermal fluctuations and longitudinal relaxation of single-domain magnetic particles at elevated temperatures. *Phys. Rev. B*, 70:212409, 2004.

- [80] K. VAHAPLAR, A.M. KALASHNIKOVA, A.V. KIMEL, D. HINZKE, U. NOWAK, R. CHANTRELL, A. TSUKAMOTO, A. ITOH, A. KIRILYUK et T. RASING : Ultrafast path for optical magnetization reversal via a strongly nonequilibrium state. *Phys. Rev. Lett.*, 103:117201, 2009.
- [81] U. ATXITIA, O. CHUBYKALO-FESENKO, J. WALOWSKI, A. MANN et M. MÜNZENBERG : Evidence for thermal mechanisms in laser-induced femtosecond spin dynamics. *Phys. Rev. B*, 81:174401, 2010.
- [82] D. HINZKE et U. NOWAK : Domain wall motion by the magnonic spin seebeck effect. *Phys. Rev. Lett.*, 107:027205, 2011.
- [83] R.F.L. EVANS, D. HINZKE, U. ATXITIA, U. NOWAK, R.W. CHANTRELL et O. CHUBYKALO-FESENKO : Stochastic form of the landau-lifshitz-bloch equation. *Phys. Rev. B*, 85:014433, 2012.
- [84] U. ATXITIA, O. CHUBYKALO-FESENKO, R.W. CHANTRELL, U. NOWAK et A. REBEI : Ultrafast spin dynamics : The effect of colored noise. *Phys. Rev. Lett.*, 102:057203, 2009.
- [85] B. HILLEBRANDS et J. FASSBENDER : Applied physics : Ultrafast magnetic switching. *Nature*, 418:493–495, 2002.
- [86] C.H. BACK, R. ALLENSPACH, W. WEBER, S.S.P. PARKIN, D. WELLER, E.L. GARWIN et H.C. SIEGMANN : Minimum field strength in precessional magnetization reversal. *Science*, 285:864–867, 1999.
- [87] T. GERRITS, H.A.M. van der BERG, J. HOHLFELD, L. BÄR et T. RASING : Ultrafast precessional magnetization reversal by picosecond magnetic field pulse shaping. *Nature*, 418:502–512, 2002.
- [88] H.W. SCHUMACHER, C. CHAPPERT, P. CROZAT, R. C. SOUSA, P.P. FREITAS, J. MILTAT, J. FASSBENDER et B. HILLEBRANDS : Phase coherent precessional magnetization reversal in microscopic spin valve elements. *Phys. Rev. Lett.*, 90:017201, 2003.
- [89] T. SEKI, K. UTSUMIYA, Y. NOZAKI, H. IMAMURA et K. TAKANASHI : Spin wave-assisted reduction in switching field of highly coercive iron-platinum magnets. *Nature Comm.*, 4:1726, 2013.
- [90] S. SUN, C.B. MURRAY, D. WELLER, L. FOLKS et A. MOSER : Monodisperse fept nanoparticles and ferromagnetic nanocrystal superlattices. *Science*, 287:1989, 2000.
- [91] L. HE et W.D. DOYLE : Theoretical descriptions of magnetic switching experiments in picosecond pulses. *J. Appl. Phys.*, 79:6489, 1996.
- [92] B. Baziliy YA : Analytical treatment of the precessional (ballistic) contribution to the conventional magnetic switching. *J. Appl. Phys.*, 110:063920, 2011.

- [93] J.C. SLONCZEWSKI : Current-driven excitation of magnetic multilayers. *J. Magn. Magn. Mater.*, 159:1, 1996.
- [94] S. ZHANG, P.M. LEVY et A. FERT : Mechanisms of spin-polarized current-driven magnetization switching. *Phys. Rev. Lett.*, 88:236601, 2002.
- [95] M.D. STILES et A. ZANGWILL : Anatomy of spin-transfer torque. *Phys. Rev. B*, 66:014407, 2002.
- [96] S.I. KISELEV, J.C. SANKEY, I.N. KRIVOROTOV, N.C. EMLEY, R.J. SCHOELKOPF, R.A. BUHRMAN et D.C. RALPH : Microwave oscillations of a nanomagnet driven by a spin-polarized current. *Nature*, 425:380, 2003.
- [97] C.-R. CHANG et J.-S. YANG : Oscillatory switching under a rapidly varying magnetic field. *Phys. Rev. B*, 54:11957, 1996.
- [98] J. MILTAT, G. ALBUQUERQUE et A. THIAVILLE : *Spin dynamics in confined magnetic structures I*. eds. B. Hillebrands and K. Ounadjela (Heidelberg : Springer), Topics Appl. Phys. **83**, 1-34, 2002.
- [99] W. Wernsdorfer C. THIRION et D. MAILLY : Switching of magnetization by nonlinear resonance studied in single nanoparticles. *Nature Mater.*, 2:524–527, 2003.
- [100] N. BARROS, M. RASSAM, H. JIRARI et H. KACHKACHI : Optimal switching of a nanomagnet assisted by microwaves. *Phys. Rev. B*, 83:144418, 2011.
- [101] L. CAI, D.A. GARANIN et E.M. CHUDNOVSKY : Reversal of magnetization of a single-domain magnetic particle by the ac field of time-dependent frequency. *Phys. Rev. B*, 87:024418, 2013.
- [102] K. RIVKIN et J.B. KETTERSON : Magnetization reversal in the anisotropy-dominated regime using time-dependent magnetic fields. *Appl. Phys. Lett.*, 89:252507, 2006.
- [103] Z. WANG et M. WU : Chirped-microwave assisted magnetization reversal. *J. Appl. Phys.*, 105:093903, 2009.
- [104] V.I. ARNOLD, V.V. KOZLOV et A.I. NEISHTADT : *Mathematical aspects of classical and celestial mechanics*. Jones and Bartlett Publishers, 2006.
- [105] J. FANJANS et L. FRIEDLAND : Autoresonant (nonstationary) excitation of pendulums, plutinos, plasmas and other nonlinear oscillators. *Am. J. Phys.*, 69:1096, 2001.
- [106] F.-J. ELMER : The pendulum lab : <https://elmer.unibas.ch/pendulum/nonres.htm>, 2011, date d'accès : 15/09/2015.
- [107] R. MALHOTRA : Migrating planets. *Sci. Am.*, 281:56, 1999.
- [108] L. FRIEDLAND : Migration timescale thresholds for resonant capture in the plutino problem. *Astrophys. J.*, 547:L75–L79, 2001.

- [109] B. MEERSON et L. FRIEDLAND : Strong autoresonance excitation of rydberg atoms : The rydberg accelerator. *Phys. Rev. A*, 41:5233–5236, 1990.
- [110] W.K. LIU, B. WU et J.M. YUAN : Nonlinear dynamics of chirped pulse excitation and dissociation of diatomic molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 75:1292–1295, 1995.
- [111] E. Gilson J. FAJANS et L. FRIEDLAND : Autoresonant (nonstationary) excitation of the diocotron mode in non-neutral plasmas. *Phys. Rev. Lett.*, 82:4444, 1999.
- [112] E. Gilson J. FAJANS et L. FRIEDLAND : Autoresonant (nonstationary) excitation of a collective nonlinear mode. *Phys. Plasmas*, 6:4497, 1999.
- [113] L. FRIEDLAND : Control of kirchhoff vortices by a resonant strain. *Phys. Rev. E*, 59:4106–4111, 1999.
- [114] G. MANFREDI et P.-A. HERVIEUX : Autoresonant control of the many-electron dynamics in nonparabolic quantum wells. *Appl. Phys. Lett.*, 91:061108, 2007.
- [115] P.-A. Hervieux G. KLUGHERTZ et G. MANFREDI : Autoresonant control of the magnetization switching in single-domain nanoparticles. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 47:345004, 2014.
- [116] M. JAMET, W. WERNSDORFER, C. THIRION, D. MAILLY, V. DUPUIS, P. MÉLINON et A. PÉREZ : Magnetic anisotropy of a single cobalt nanocluster. *Phys. Rev. Lett.*, 86:4676, 2001.
- [117] W. RUEMELIN : Numerical treatment of stochastic differential equations. *SIAM J. Numer. Anal.*, 19:604–613, 1982.
- [118] J.C. GOSWAMI et A.E. HOEFEL : Algorithms for estimating instantaneous frequency. *Signal Processing*, 84:1423–1427, 2004.
- [119] R. FEYNMAN, F.L. VERNON et R.W. HELLWARTH : Geometrical representation of the schrodinger equation for solving maser problems. *J. Appl. Phys.*, 28:49, 1957.
- [120] L. FRIEDLAND : Spatial autoresonance : Enhancement of mode conversion due to nonlinear phase locking. *Phys. Fluids B*, 4:3199, 1992.
- [121] A. BARAK, Y. LAMHOT, L. FRIEDLAND et M. SEGEV : Autoresonant dynamics of optical guided waves. *Phys. Rev. Lett.*, 103:123901, 2009.
- [122] L. FRIEDLAND : Autoresonance in nonlinear systems. *Scholarpedia*, 4:5473, 2009.
- [123] O. NAAMAN, J. AUMENTADO, L. FRIEDLAND, J.S. WURTELE et I. SIDDIQI : Phase-locking transition in a chirped superconducting josephson resonator. *Phys. Rev. Lett.*, 101:117005, 2008.

- [124] E. GROSFELD et L. FRIEDLAND : Spatial control of a classical electron state in a rydberg atom by adiabatic synchronization. *Phys. Rev. E*, 65:046230, 2002.
- [125] I. BARTH, L. FRIEDLAND, O. GAT et A.G. SHAGALOV : Quantum versus classical phase-locking transition in a frequency-chirped nonlinear oscillator. *Phys. Rev. A*, 84:013837, 2011.
- [126] L.D. LANDAU et E.M. LIFSHITZ : *Quantum Mechanics (non-relativistic theory)*. 3rd ed. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1977.
- [127] J. FAJANS, E. GILSON et L. FRIEDLAND : The effect of damping on autoresonant excitation. *Phys. Plasmas*, 8:423, 2001.
- [128] L. NÉEL : Théorie du trainage magnétique des ferromagnétiques au grains fin avec applications aux terres cuites. *Ann. Géophys.*, 5:49, 1949.
- [129] I. BARTH, L. FRIEDLAND, E. SARID et A.G. SHAGALOV : Autoresonant transition in the presence of noise and self-fields. *Phys. Rev. Lett.*, 103:155001, 2009.
- [130] S.I. DENISOV et K. N. TROHIDOU : Mean-field theory of magnetic relaxation for 2d nanoparticle ensembles. *Phys. Status Solidi A*, 189:265, 2002.
- [131] R. APÉRY : Irrationalité de $\zeta(2)$ et $\zeta(3)$. *Astérisque*, 61:11, 1979.
- [132] T. DUNN et A. KAMENEV : Swing switching of spin-torque valves. *J. Appl. Phys.*, 112:103906, 2012.
- [133] C. PETIT, A. TALEB et M.P. PILENI : Cobalt nanosized particles organized in a 2d superlattice : synthesis, characterization, and magnetic properties. *J. Phys. Chem. B*, 103:1805, 1999.
- [134] C. DESVAUX, C. AMIENS, P. FEJES, P. RENAUD, M. RESPAUD, P. LECANTE, E. SNOECK et B. CHAUDRET : Multimillimetre-large superlattices of air-stable ironcobalt nanoparticles. *Nat. Mater.*, 4:750, 2005.
- [135] E. BELLIDO, N. DOMINGO, I. OJEA-JIMENEZ et D. RUIZ-MOLINA : Structuration and integration of magnetic nanoparticles on surfaces and devices. *Small*, 8:1465, 2012.
- [136] M. PAULY, B.P. PICHON, P. PANISSOD, S. FLEUTOT, P. RODRIGUEZ, M. DRILLON et S. BEGIN-COLIN : Size-dependent dipolar interactions in iron oxides nanoparticle monolayer and multilayer langmuir-blodgett films. *J. Mater. Chem.*, 22:6343, 2012.
- [137] R. MALIK, S. LAMBA, R.K. KOTNALA et S. ANNAPOORNI : Role of anisotropy and interactions in magnetic nanoparticle systems. *Eur. Phys. J. B*, 74:75, 2010.

- [138] J.O. ANDERSSON, C. DJURBERG, T. JONSSON, P. SVEDLINDH et P. NORDBLAD : Monte carlo studies of the dynamics of an interacting monodisperse magnetic-particle system. *Phys. Rev. B*, 56:13983, 1997.
- [139] D. BRINIS, A. LAGGOUN, D. LEDUE et R. PATTE : Effects of dimensionality and spatial distribution on the magnetic relaxation of interacting ferromagnetic nanoclusters : A monte carlo study. *J. Appl. Phys.*, 115:173906, 2014.
- [140] M.-P. PILENI : Self-assembly of inorganic nanocrystals : fabrication and collective intrinsic properties. *Acc. Chem. Res.*, 40:685, 2007.
- [141] B.L. FRANKAMP, A.K. BOAL, M.T. TUOMINEN et V.M. ROTELLO : Direct control of the magnetic interaction between iron oxide nanoparticles through dendrimer-mediated self-assembly. *J. Am. Chem. Soc.*, 127:9731, 2005.
- [142] M. AZEGGAGH et H. KACHKACHI : Effects of dipolar interactions on the zero-field-cooled magnetization of a nanoparticle assembly. *Phys. Rev. B*, 75:174410, 2007.
- [143] M. PAULY, B.P. PICHON, P.-A. ALBOUY, S. FLEUTOT, C. LEUVREY, M. TRASSIN, J.-L. GALLANI et S. BEGIN-COLIN : Monolayer and multilayer assemblies of spherically and cubic-shaped iron oxide nanoparticles. *J. Mater. Chem.*, 21:616018, 2011.
- [144] W. WERNSDORFER, E. Bonet OROZCO, K. HASSELBACH, A. BENOIT, B. BARBARA, N. DEMONCY, A. LOISEAU, H. PASCARD et D. MAILLY : Experimental evidence of the néel-brown model of magnetization reversal. *Phys. Rev. Lett.*, 78:1791, 1997.
- [145] N. METROPOLIS, A. ROSENBLUTH, M. ROSENBLUTH, A. TELLER et E. TELLER : Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 21:1087–1092, 1953.
- [146] W. BAAZIZ, B.P. PICHON, S. FLEUTOT, Y. LIU, C. LEFEVRE, J.-M. GRENECHE, M. TOUMI, T. MHIRI et S. BEGIN-COLIN : Magnetic iron oxide nanoparticles : Reproducible tuning of the size and nanosized-dependent composition, defects, and spin canting. *J. Phys. Chem. C*, 118:3795, 2014.
- [147] A. ELSTER et J. BURDETTE : *Questions and answers in magnetic resonance imaging*. USA :Mosby, St Louis, 2001.
- [148] R.K. GILCHRIST, R. MEDAL, W.D. SHOREY, R.C. HANSELMAN, J.C. PARROTT et C.B. TAYLOR : Selective inductive heating of lymph nodes. *Ann. Surg.*, 146:596, 1957.
- [149] L.S. GOLDSTEIN, M.W. DEWHIRST, M. REPACHOLI et L. KHEIFETS : Summary, conclusions and recommendations : adverse temperature levels in the human body. *Int. J. Hyperther.*, 19:373–384, 2003.

- [150] R. HERGT et S. DUTZ : Magnetic particle hyperthermia—biophysical limitations of a visionary tumour therapy. *J. Magn. Magn. Mater.*, 311:187, 2007.
- [151] L. HOREV-AZARIA, C.J. KIRKPATRICK, R. KORENSTEIN, P.N. MARCHE, O. MAIMON, J. PONTI, R. ROMANO, F. ROSSI, U. GOLLA-SCHINDLER, D. SOMMER, C. UBOLDI, R.E. UNGER et C. Villiers C. : Predictive toxicology of cobalt nanoparticles and ions : comparative in vitro study of different cellular models using methods of knowledge discovery from data. *Toxicol Sci.*, 122:489, 2011.
- [152] P. PRADHAN, G. JYOTSNENDU, S. GOPAL, D.S. HALADHAR, P.M. KAUSHALA, B. JAYESH, B. RINTI et B. DHIRENDRA : Comparative evaluation of heating ability and biocompatibility of different ferrite-based magnetic fluids for hyperthermia application. *J. Biomed. Mater. Res. B : Appl. Biomater.*, 81B:12, 2007.
- [153] R.E. ROSENSWEIG : Heating magnetic fluid with alternating magnetic field. *J. Magn. Magn. Mater.*, 252:370, 2002.
- [154] C. HAASE et U. NOWAK : Role of dipole-dipole interactions for hyperthermia heating of magnetic nanoparticle ensembles. *Phys. Rev. B*, 85:045435, 2012.
- [155] C. HAASE et U. NOWAK : Influence of dipolar interactions on hyperthermia properties of ferromagnetic particles. *J. Appl. Phys.*, 108:073918, 2010.
- [156] F. BURROWS, C. PARKER, R.F.L. EVANS, Y. HANCOCK, O. HOVORKA et R.W. CHANTRELL : Energy losses in interacting fine-particle magnetic composites. *J. Phys. D*, 43:474010, 2010.
- [157] J.M. CHAN, L. ZHANG, R. TONG, D. GHOSH, W. GAO, G. LIAO, K.P. YUET, D. GRAY, J.-W. RHEE, J. CHENG, G. GOLOMB, P. LIBBY, R. LANGER et O.C. FAROKHZAD : Spatiotemporal controlled delivery of nanoparticles to injured vasculature. *PNAS*, 107:2213, 2010.
- [158] B.P. TIMKO, T. DVIR et D.S. KOHANE : Spatiotemporal controlled delivery of nanoparticles to injured vasculature. *Adv. Mater.*, 22:4925, 2010.
- [159] N. WANG, J.P. BUTLER et D.E. INGBER : Mechanotransduction across the cell surface and through the cytoskeleton. *Science*, 260:1124, 1993.
- [160] B. FABRY, G.N. MAKSYM, R.D. HUBMAYR, J.P. BUTLER et J.J. FREDBERG : Implications of heterogeneous bead behavior on cell mechanical properties measured with magnetic twisting cytometry. *J. Magn. Magn. Mater.*, 194:120, 1999.
- [161] A.R. BAUSCH, W. MÜLLER et E. SACKMANN : Measurement of local viscoelasticity and forces in living cells by magnetic tweezers. *Biophys. J.*, 76:573, 1999.

- [162] J.E. MARTIN, E. VENTURINI, J. ODINEK et R.A. ANDERSON : Anisotropic magnetism in field-structured composites. *Phys. Rev. E*, 61:2818, 2000.
- [163] J.E. MARTIN, E. VENTURINI, G.L. GULLEY et J. WILLIAMSON : Using triaxial magnetic fields to create high susceptibility particle composites. *Phys. Rev. E*, 69:021508, 2004.
- [164] J.E. MARTIN, R.A. ANDERSON et C.P. TIGGES : Simulation of the athermal coarsening of composites structured by a biaxial field. *J. Chem. Phys.*, 108:7887, 1998.
- [165] J.E. MARTIN, R.A. ANDERSON et C.P. TIGGES : Thermal coarsening of uniaxial and biaxial field-structured composites. *J. Chem. Phys.*, 110:4854, 1999.
- [166] S. JAEGER et S.H.L. KLAPP : Pattern formation of dipolar colloids in rotating fields : layering and synchronization. *Soft Matter*, 7:6606, 2011.
- [167] S. JAEGER, H. SCHMIDLE et S.H.L. KLAPP : Nonequilibrium condensation and coarsening of field-driven dipolar colloids. *Phys. Rev. E*, 86:011402, 2012.
- [168] J.E. MARTIN, R.A. ANDERSON et R.L. WILLIAMSON : Generating strange magnetic and dielectric interactions : Classical molecules and particle foams. *J. Chem. Phys.*, 118:1557, 2003.
- [169] J.E. MARTIN : Using triaxial magnetic fields to create optimal particle composites. *Compos. A*, 36:545, 2005.
- [170] I. LISIECKI, V. HALTÉ, C. PETIT, M.-P. PILENI et J.-Y. BIGOT : Vibration dynamics of supra-crystals of cobalt nanocrystals studied with femtosecond laser pulses. *Adv. Mater.*, 20:4176–4179, 2008.
- [171] I. LISIECKI, D. POLLI, C. YAN, G. SOAVI, E. DUVAL, G. CERULLO et M.-P. PILENI : Coherent longitudinal acoustic phonons in three-dimensional supra-crystals of cobalt nanocrystals. *Nano Lett.*, 13:4914, 2013.
- [172] I. LISIECKI, D. PARKER, C. SALZEMANN et M.-P. PILENI : Face-centered cubic supra-crystals and disordered three-dimensional assemblies of 7.5 nm cobalt nanocrystals : Influence of the mesoscopic ordering on the magnetic properties. *Chem. Mater.*, 19:4030–4036, 2007.
- [173] D. POLLI, I. LISIECKI, H. PORTALÈS, G. CERULLO et M.-P. PILENI : Low sensitivity of acoustic breathing mode frequency in co nanocrystals upon change in nanocrystallinity. *ACS Nano*, 5:5785, 2011.
- [174] A.V. SCHERBAKOV, A.S. SALASYUK, A.V. AKIMOV, X. LIU, M. BOMBECK, C. BRÜGGEMANN, D.R. YAKOVLEV, V.F. SAPEGA, J.K. FURDYNA et M. BAYER : Coherent magnetization precession in ferromagnetic (ga,mn)as induced by picosecond acoustic pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 105:117204, 2010.

- [175] J.-W. KIM, M. VOMIR et J.-Y. BIGOT : Ultrafast magnetoacoustics in nickel films. *Phys. Rev. Lett.*, 109:166601, 2012.
- [176] A. HUCHT, S. BUSCHMANN et P. ENTEL : Molecular dynamics simulations of the dipolar-induced formation of magnetic nanochains and nanorings. *Eur. Phys. Lett.*, 77:57003, 2007.
- [177] H. GOLDSTEIN : *Classical Mechanics (2nd ed.) p.24*. Addison-Wesley, 1980.
- [178] L. VERLET : Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, 159:98, 1967.
- [179] M.G. PATERLINI et D.M. FERGUSON : Constant temperature simulations using the langevin equation with velocity verlet integration. *Chem. Phys.*, 236:243–252, 1998.
- [180] H.C. ANDERSEN : Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.*, 72:2384, 1980.
- [181] H. TANAKA, K. NAKANISHI et N. WATANABE : Constant temperature molecular dynamics calculation on lennard-jones fluid and its application to water. *J. Chem. Phys.*, 78:2626, 1983.
- [182] P.-G. de GENNES et P.A. PINCUS : Pair correlations in a ferromagnetic colloid. *Phys. Kondens. Mater.*, 11:189, 1970.
- [183] R.E. ROSENSWEIG : *Ferrohydrodynamic*. Cambridge University Press, New York, 1985.
- [184] S. JIN, T.H. TIEFEL, R. WOLFE, R.C. SHERWOOD et J.J. MOTTINE JR. : Optically transparent, electrically conductive composite medium. *Science*, 255:446, 1992.
- [185] J. LIU, E. M. LAWRENCE, A. WU, M.L. IVEY, G.A. FLORES, K. JAVIER, J. BIBETTE et J. RICHARD : Field-induced structures in ferrofluid emulsions. *Phys. Rev. Lett.*, 74:2828, 1995.
- [186] A.T. SKJELTORP : One- and two-dimensional crystallization of magnetic holes. *Phys. Rev. Lett.*, 51:2306, 1983.
- [187] G. HELGESEN, A.T. SKJELTORP, P.M. MORS, R. BOTET et R. JULLIEN : Aggregation of magnetic microspheres : experiments and simulations. *Phys. Rev. Lett.*, 61:1736, 1988.
- [188] R. PASTOR-SATORRAS et J.M. RUBI : Particle-cluster aggregation with dipolar interactions. *Phys. Rev. E*, 51:5994, 1995.
- [189] W. WEN, F. KUN, K.F. PÁL, D.W. ZHENG et K.N. TU : Aggregation kinetics and stability of structures formed by magnetic microspheres. *Phys. Rev. E*, 59:4758, 1999.

- [190] I. JACOBS et C. BEAN : An approach to elongated fine-particle magnets. *Phys. Rev.*, 100:1061, 1955.
- [191] P. JUND, S.G. KIM, D. TOMÁNEK et J. HETHERINGTON : Stability and fragmentation of complex structures in ferrofluids. *Phys. Rev. Lett.*, 74:3049, 1955.
- [192] D.V. BERKOV et N.L. GORN : Susceptibility of the disordered system of fine magnetic particles : A langevin-dynamics study. *J. Phys. : Condens. Matter*, 13:9369, 2001.
- [193] S.W. DELEEuw, D. SOLVAESON, M.A. RATNER et J. MICHL : Molecular dipole chains : Excitations and dissipation. *J. Phys. Chem. B*, 102:3876, 1998.
- [194] T. PANCZYK, L. KONCZAK, S. ZAPOTOCZNY, P. SZABELSKI et M. NOWAKOWSKA : Molecular dynamics simulations of proton transverse relaxation times in suspensions of magnetic nanoparticles. *J. Coll. Inter. Sci.*, 437:187, 2015.
- [195] P.E. KLOEDEN et E. PLATEN : *Numerical solution of stochastic differential equations*. Springer, Berlin, 1995.
- [196] G. BENETTIN et A. GIORGILLI : On the hamiltonian interpolation of near to the identity symplectic mappings with application to symplectic integration algorithms. *J. Statist. Phys.*, 74:1117–1143, 1994.
- [197] Y.-F. TANG : Formal energy of a symplectic scheme for hamiltonian systems and its applications. *Computers Math. Applic.*, 27:31–39, 1994.