

Stage de Recherche
Master PhyTEM première année

**Investigations concernant les propriétés optiques de
ferrofluides**

Étude des propriétés non-linéaires par la méthode Z-scan

26 Avril - 07 Août 2012

LOUIS BERNARD CARLSSON

TUTEURS : DANIEL ESPINOSA & PR. ANTONIO MARTINS FIGUEIREDO NETO

Grupo de Fluidos Complexos, Instituto de Física,
Universidade de São Paulo, caixa postal 66318,
05314-970, São Paulo, SP, Brasil

Table des matières

Préambule	1
I Notions importantes	2
I.1 Optique non-linéaire	2
I.1.1 Indice de réfraction optique non-linéaire n_2	2
I.1.2 Absorption non-linéaire β	3
I.1.3 Effets d'un faisceau gaussien sur un échantillon non-linéaire	3
I.2 La technique du "Z-scan"	3
I.2.1 Le "Z-scan" en ouverture réduite	3
I.2.2 Le "Z-scan" en ouverture complète	4
I.2.3 Modèles de Sheik Bahae	4
I.3 Ferrofluides	5
I.3.1 Les ferrofluides surfactés	6
I.3.2 Les ferrofluides ioniques	6
I.3.3 Caractéristiques des grains	6
II Travail réalisé	7
II.1 Mise en place d'un protocole expérimental pour le Z-scan	7
II.1.1 Mesures de l'absorption linéaire des ferrofluides	7
II.1.2 Choix d'épaisseur et de concentration des échantillons utilisés pour le Z-scan	7
II.2 Mesures de n_2 et β par Z-scan	10
II.2.1 Les Mesures	10
II.2.2 Ajustement par modèle de Shaik Bahae	11
II.3 Comparaison des ferrofluides	12
II.3.1 Taille du cœur de magnétite - Valeurs de β et n_2	12
II.3.2 Recherche de relations avec n_2 et β	13
Conclusion	14
Bibliographie	15
A Ferrofluides utilisés	I
B Diffraction par rayons X aux grands angles des ferrofluides	XI

Préambule

Le présent rapport fait état du travail réalisé durant mon stage de 15 semaines dans le **GFCx** (*Grupo de Fluidos Complexos*) de l'*Instituto de Física da Universidade de São Paulo* (**IFUSP**).

Dirigé par le Pr. Antonio Martins Figueiredo Neto, le GFCx a pour vocation l'étude des propriétés physiques de toute sorte de fluides complexes, tant bien des fluides biologiques, que des ferrofluides, en passant par des cristaux liquides. Par conséquent l'équipe est multidisciplinaire, constituée de physiciens, chimistes, biologistes et les champs de la physique explorés sont divers et variés : les fluides sont caractérisés au niveau optique, structurel, thermodynamique, magnétique, etc...

Mon stage est la suite logique du travail réalisé dans les laboratoires du GFCx puisque des ferrofluides sont régulièrement utilisés expérimentalement afin de doper des cristaux liquides et changer radicalement leurs propriétés magnétiques comme le proposaient Brochard et de Gennes en 1970 [1]. Mais les propriétés optiques des ferrofluides seuls, sont encore peu connues, ce qui a mené le groupe à effectuer les premières recherches sur un ferrofluide en 2010. Après avoir effectué une recherche quantitative sur un ferrofluide [2], il était maintenant nécessaire de comprendre mieux comment la structure des nanoparticules magnétiques ainsi que les surfactants, utilisés pour la stabiliser les ferrofluides, influaient sur leurs propriétés optiques. C'est pour cela qu'on a comparé neuf ferrofluides différents qui sont désignés par le nom de leur surfactant dans la suite de ce rapport.

Je tiens à remercier très sincèrement Daniel Espinosa, qui m'a introduit à la technique du Z-scan et avec qui nous avons travaillé au jour le jour de façon très complémentaire. Merci aussi à Táris Germano et Dennys Reis pour m'avoir aidé lors de mes mesures de diffraction par rayons X. Je remercie également le Pr. Antonio Martin Figueiredo Neto pour sa disponibilité, ses conseils qui ont orienté mon travail et aussi bien sûr pour m'avoir accueilli dans son équipe. Enfin, je ne peux pas oublier Fernando Batalioto qui a fait en sorte que mon arrivée à São Paulo se déroule dans les meilleures conditions, ainsi que toute l'équipe pour l'accueil qu'elle m'a réservée durant ces 15 semaines excellentes que j'ai passé à l'IFUSP.

I. Notions importantes

I.1. Optique non-linéaire

L'application d'un champ électrique dans un milieu est à l'origine d'une variation d'indice optique proportionnelle au carré du champ électrique \vec{E} incident mis en évidence par John Kerr en 1875. Cet effet non-linéaire n'est visible en optique que depuis l'avènement des lasers et les impulsions intenses produites par ceux-ci.

I.1.1. Indice de réfraction optique non-linéaire n_2

La polarisation $\vec{P}_{induite}$ induite dans un milieu de susceptibilité électrique χ , traversé par une onde électromagnétique de pulsation ω , est de la forme :

$$\vec{P}_{induite}(\omega) = \varepsilon_0 \sum_n \chi^{(n)} \vec{E}^n(\omega) \quad (I.1)$$

le premier terme étant responsable des effets optiques linéaires alors que les termes d'ordres supérieurs sont responsables des effets optiques non-linéaires. Dans des milieux centrosymétriques (ce qui est le cas de nos ferrofluides étudiés) les coefficients $\chi^{(n)}$ d'ordres pairs sont nuls, et en se limitant à l'ordre 3 (ce qui sera toujours le cas dans la suite), on a donc :

$$\vec{P}_{induite}(\omega) = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} + \chi^{(3)} \|\vec{E}^2(\omega)\|) \vec{E}(\omega) \quad (I.2)$$

D'après les équations de Maxwell on a les relations $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E}$ et $n = \sqrt{\varepsilon_r}$ et ainsi :

$$n = \sqrt{1 + \chi^{(1)}} \sqrt{1 + \frac{\chi^{(3)} \|\vec{E}^2(\omega)\|}{\sqrt{1 + \chi^{(1)}}}} \quad (I.3)$$

En faisant un développement limité dans la limite $\chi^{(3)} \ll \chi^{(1)}$ on a finalement :

$$n = \sqrt{1 + \chi^{(1)}} \left(1 + \frac{\chi^{(3)} \|\vec{E}^2(\omega)\|}{2\sqrt{1 + \chi^{(1)}}} \right) \quad (I.4)$$

que l'on peut réécrire plus simplement :

$$n = n_0 + n_2 I \quad (I.5)$$

puisque $I \propto E^2$. n_0 est l'indice optique linéaire et n_2 est appelé "indice optique non-linéaire" (par abus de

language puisqu’il faut tenir compte de termes en I^n si on considère les termes d’ordre supérieurs de $\chi...$)

I.1.2. Absorption non-linéaire β

Les matériaux à effet Kerr peuvent présenter un coefficient d’absorption non linéaire β , dû au phénomène d’absorption à deux photons, et relié à la partie imaginaire de $\chi^{(3)}$ par :

$$\text{Im}(\chi^{(3)}) = \frac{n_0^2 \varepsilon_0 c^2}{\omega} \beta \quad (\text{I.6})$$

L’absorption α du matériau est alors donnée par :

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I \quad (\text{I.7})$$

où α_0 désigne l’absorption linéaire.

I.1.3. Effets d’un faisceau gaussien sur un échantillon non-linéaire

Les phénomènes observables par effet Kerr sont principalement des phénomènes d’auto-focalisation et d’auto-défocalisation d’un faisceau lumineux traversant un milieu. Considérons un échantillon de largeur L sous incidence d’un faisceau gaussien. Si n_2 est non nul, la longueur optique L_{optique} traversée par le front d’onde ne sera pas uniforme dans le matériau et courbera le front d’onde du faisceau. L’échantillon se comporte alors comme une lentille convergente ou divergente suivant le signe de n_2 (cf Figure I.1), d’où le nom de l’effet puisque c’est le même faisceau dévié qui est à l’origine de cette déviation.

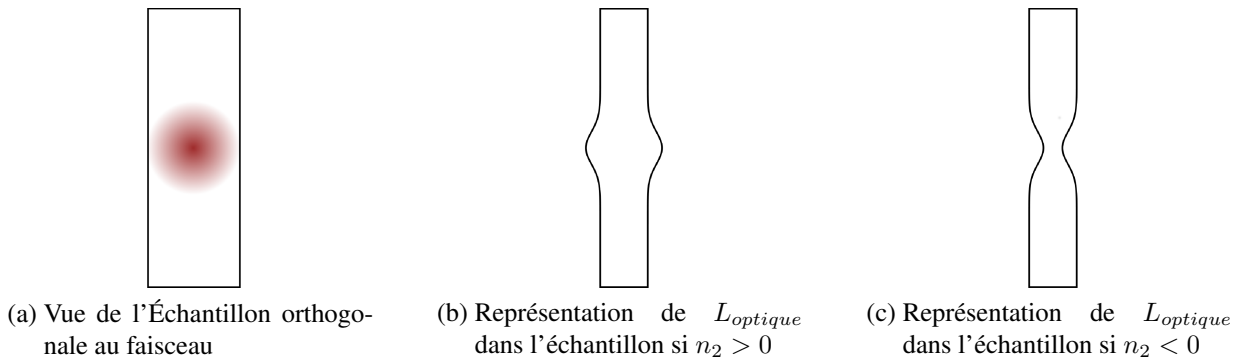


FIGURE I.1.: Effet induit par un faisceau laser gaussien sur la longueur optique ($L_{\text{optique}} = nL$) d’un échantillon de largeur L où n_2 est non nul. Suivant le signe de n_2 l’échantillon se comporte comme une lentille convergente (b) ou divergente (c).

I.2. La technique du “Z-scan”

I.2.1. Le “Z-scan” en ouverture réduite

L’expérience (cf FIGURE I.2 (a)) consiste à mesurer la transmission normalisée T_N , mesurée avec les détecteurs D_1 et D_2 , à travers une petite ouverture, d’un faisceau laser collimaté traversant un échantillon de matériau non-linéaire. La transmission est mesurée alors que l’on balaye l’axe des z définie par le faisceau laser, de part et d’autre du point focal du faisceau, avec l’échantillon.

Comme montré dans la section I.1.3, l’échantillon va se comporter comme une lentille dépendant de l’intensité du faisceau laser. Alors qu’elle balaye l’axe z , la distance focale de cette lentille induite change en même temps que l’intensité du faisceau laser change. Ce changement va se répercuter sur l’intensité collectée par le détecteur D_2 , qui dépend donc la fois de n_2 et de la position z de l’échantillon.

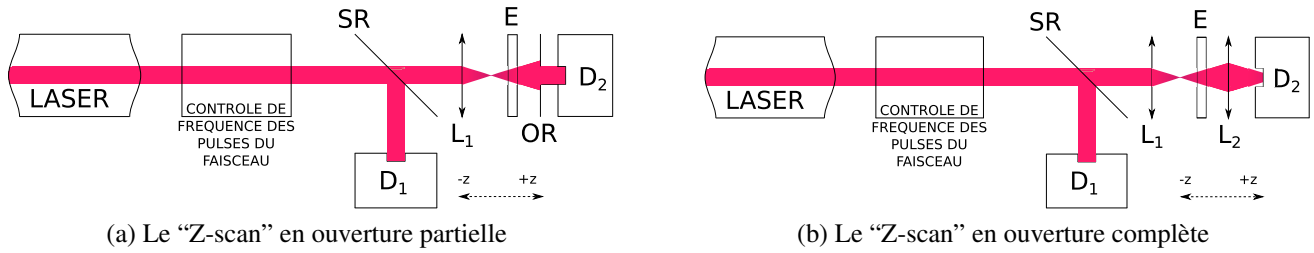


FIGURE I.2.: Dispositif expérimental du Z-scan. La transmittance relative T_N de l'échantillon (E) est mesurée grâce à la lame semi-réfléchissante (SR) et aux détecteurs (D_1) et (D_2). La lentille (L_1) sert à focaliser le faisceau laser afin d'induire les phénomènes non-linéaires dans l'échantillon. L'iris (OR) permet de collecter uniquement la partie centrale du faisceau et d'être en configuration d'ouverture partielle alors que la lentille (L_2) permet d'être en configuration "ouverture complète"

Considérons un matériau où $n_2 > 0$ (cf FIGURE I.3). Loin du point focal du faisceau, l'intensité dans l'échantillon est faible et, comme l'échantillon est mince, l'énergie transmise à travers l'ouverture peut être considérée comme constante. Quand l'échantillon se rapproche du point focal, l'intensité du faisceau devient assez importante pour induire un effet lentille. Pour $z < 0$, le point focal du faisceau est rapproché ce qui a pour conséquence de faire diverger le faisceau au niveau du détecteur. La transmission est alors plus faible. Inversement pour $z > 0$, le point focal du faisceau est éloigné, ce qui va avoir pour conséquence de faire converger le faisceau au niveau du détecteur. La transmission est alors plus forte. Enfin, pour $z = 0$, comme l'effet d'une lentille mince sur un faisceau collimaté est faible, la transmission est égale à celle loin du point focal. Ainsi en traçant la transmission normalisée T_N en fonction de la position z de l'échantillon, on obtient une courbe présentant une "vallée" puis un "pic" de part et d'autre du point focal situé en $z = 0$. En appliquant le même genre de raisonnement si $n_2 < 0$, on se rend compte qu'un tel matériau présente une courbe de type "pic-vallée". De telles courbes sont pour cela respectivement appelées courbes "vallée-pic" et "pic-vallée".

Cependant lors du Z-scan en ouverture réduite n_2 n'est pas le seul paramètre non linéaire à influencer la transmission du faisceau laser. L'absorption non linéaire β va aussi entrer en compte lorsque l'échantillon s'approche du point focal : l'amplitude relative du pic et de la vallée mesurés seront modifiés. La courbe de T_N en fonction de la position z de l'échantillon (que l'on appelle communément le "Z-scan"), symétrique suivant la ligne $T_N = 1$ pour un matériau dont $\beta = 0$, présentera donc une dissymétrie, accentuant ou atténuant respectivement le pic et la vallée, suivant le signe de β . Il faut alors mesurer β , par la technique du "Z-scan en ouverture complète", pour pouvoir ensuite déterminer n_2 à partir des données collectées par le Z-scan en ouverture réduite.

I.2.2. Le "Z-scan" en ouverture complète

Afin de mesurer β on modifie légèrement le dispositif expérimental présenté précédemment (cf FIGURE I.2 (b)). On ajoute une lentille convergente entre l'échantillon et le détecteur D_2 afin de collecter toute la lumière transmise par l'échantillon pour toutes les positions z de celui-ci.

Loin du point focal du faisceau, l'intensité dans l'échantillon est faible et, comme l'échantillon est mince, l'énergie transmise à travers l'ouverture peut être considérée comme constante et donc $T_N = 1$. Quand l'échantillon se rapproche du point focal, l'intensité du faisceau devient assez importante pour augmenter significativement l'absorption de l'échantillon et modifier T_N . Le Z-scan c'est à dire la courbe T_N en fonction de z présente donc une forme de vallée ($\beta > 0$) ou pic ($\beta < 0$) suivant le signe de β .

I.2.3. Modèles de Sheik Bahae

Il existe divers modèles décrivant le comportement de T_N en fonction de z pour des matériaux présentant des caractéristiques non-linéaires. Afin de déterminer n_2 et β de nos ferrofluides nous avons utilisé les

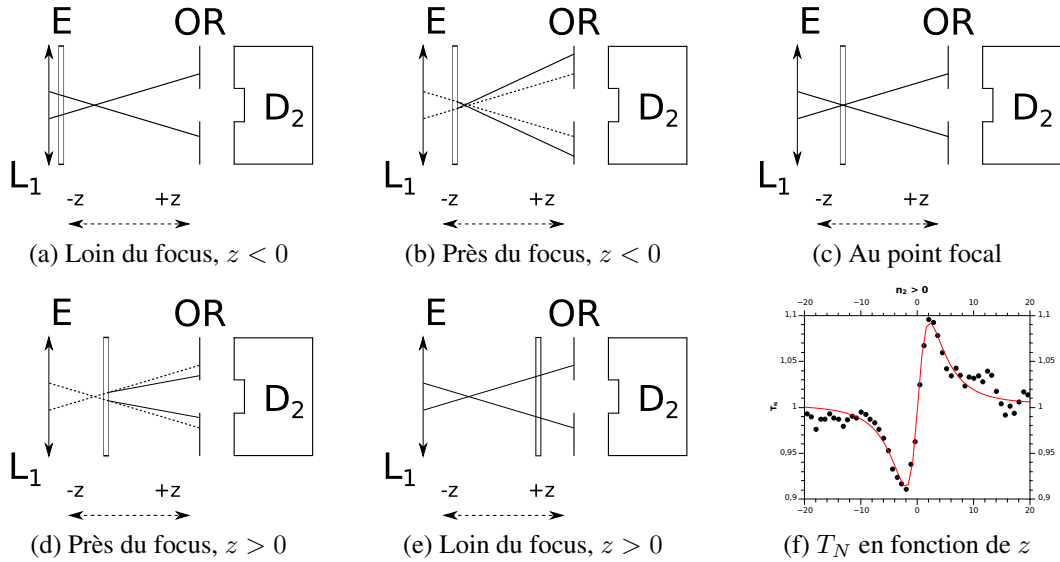


FIGURE I.3.: Les figures (a) → (e) présentent une séquence des différentes situations successives rencontrées lorsqu'un échantillon, dont $n > 0$, est translaté selon l'axe z , avec z croissant. En (f) la courbe de T_N en fonction de z correspondante.

modèles de Sheik Bahae [3, 4] qui sont valables pour :

- ★ Des changements de T_N induit par des phénomènes électroniques.
- ★ Un faisceau laser incident circulaire gaussien TEM_{00} , d'intensité maximale sur l'axe du faisceau à l'origine I_0 et le longueur d'onde λ .
- ★ Un échantillon mince, c'est à dire pour lequel $L \ll z_0$, où L désigne l'épaisseur de l'échantillon et où z_0 est la portée de Rayleigh.

Alors le modèle de Shaik Bahae indique que :

$$T_N(x) = 1 - \frac{\beta I_0}{2\sqrt{2}(1+x^2)} \frac{1 - e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0} \quad (I.8)$$

pour une mesure de Z-scan en ouverture complète, où $x = z/z_0$ et α_0 désigne l'absorption linéaire. Et,

$$T_N(x) = 1 + \frac{4x}{(1+x^2)(9+x^2)} \Delta\Phi_0 \quad (I.9)$$

où $\Delta\Phi_0 = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 I_0 \frac{1 - e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0}$, pour un Z-scan en ouverture partielle.

I.3. Ferrofluides

Les ferrofluides[5] sont des suspensions colloïdales de nanoparticules magnétiques, de dimension caractéristique 10 nm, dispersées dans un liquide porteur, ce dernier pouvant être polaire ou non.

Pour éviter la précipitation, dûe à la gravité, et l'agrégation des particules magnétiques, dûe aux interactions dipôle-dipôle ainsi que la force de Van der Waals, les nanoparticules magnétiques doivent être respectivement suffisamment petites et, écrantées par une couche d'un matériau approprié. On distingue ainsi deux groupes : les ferrofluides surfactés, si l'écrantage est assuré par des molécules surfactantes et les ferrofluides ioniques, si l'écrantage est d'origine électrique.

I.3.1. Les ferrofluides surfactés

Ils sont formés de particules magnétiques écrantées par des agents surfactants (molécules amphiphiles) pour éviter leur agglomération. Les répulsions stériques entre particules permettent de maintenir les particules en solution ainsi que la stabilité du colloïde. Pour des particules en solution dans un milieu non polaire, une seule couche de surfactant est nécessaire pour former une couche externe hydrophobe (cf FIGURE I.4). La tête polaire du surfactant est liée à la surface de la particule et la chaîne carbonée et en contact avec le fluide porteur. Mais si les particules sont dissoutes dans un milieu polaire, comme l'eau par exemple, il est nécessaire d'avoir une double surfactation de la particule pour former une couche hydrophile.

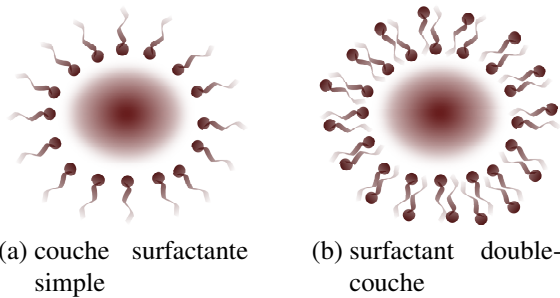


FIGURE I.4.: Surfactation des nanoparticules dans un milieu non polaire (a) et polaire (b).

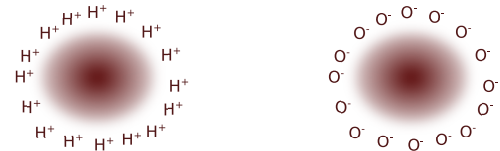


FIGURE I.5.: Écrantage d'origine électrique dans un grain basique (a) et acide (b).

I.3.2. Les ferrofluides ioniques

Dans les ferrofluides ioniques, les nanoparticules sont chargées électriquement pour maintenir la stabilité du colloïde. Les particules magnétiques sont obtenues par des méthodes de précipitation chimiques combinées à une réaction acido-basique entre constituants de base. Souvent le liquide porteur est de l'eau et le pH du ferrofluide varie de 2 à 12 suivant le signe de la charge surfacique des particules. La FIGURE I.5 montre une représentation des particules d'un ferrofluide chargé positivement et négativement.

I.3.3. Caractéristiques des grains

Composition Les nanoparticules de ferrofluides sont composées à base de ferrites (MFe_2O_4 , où M correspond à Cu, Fe, Zn, Co, Ni, etc...) et le cas le plus courant est celui de ferrofluides composés de magnétite (Fe_3O_4). Afin de fabriquer, et de rendre les ferrofluides stables chimiquement, plusieurs étapes chimiques sont nécessaires [6]. En résulte une composition des grains inhomogène, bien décrite par un modèle "cœur-enveloppe" où le cœur est composé de MFe_2O_4 et avec une enveloppe à base de Fe_2O_3 quelque soit le ferrite composant le noyau (cf FIGURE I.6).

Diamètre Généralement le diamètre utilisé pour les particules d'un ferrofluide est le diamètre hydrodynamique, qui correspond au diamètre déduit à partir de la diffusion de lumière par cette particule. Le diamètre hydrodynamique correspond à celui d'une sphère qui a le même coefficient de diffusion translationnel que la particule. Ce coefficient ne dépend pas seulement de la particule, mais aussi du type de liquide porteur et de surfactant des nanoparticules. On adopte ainsi un modèle de particule à trois couches (cf FIGURE I.6).

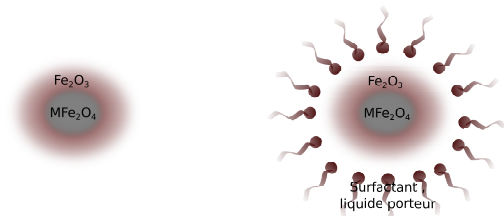


FIGURE I.6.: Structure des nanoparticules. En (a) la particule elle même, en (b) une représentation avec les surfactants de la particule avec 3 couches.

II. Travail réalisé

Objectifs du stage

L'objectif initial du stage était de comparer et tenter d'expliquer les différences que pouvaient présenter 9 ferrofluides, composés de particules de même taille, mais avec des surfactants différents. Les ferrofluides, achetés chez la compagnie allemande *Chemicell*[®], sont tous composés de particules de 50 nm de diamètre hydrodynamique. Il a donc fallu mettre en place un protocole expérimental permettant de comparer les propriétés optiques non-linéaires des ferrofluides, puis faire les mesures et enfin tenter de les interpréter.

II.1. Mise en place d'un protocole expérimental pour le Z-scan

Étant donné le besoin de comparer les ferrofluides entre eux, il est important de se placer toujours dans les mêmes conditions expérimentales, quelque soit le Z-scan réalisé. De plus il est primordial d'être sûr de mesurer β et n_2 et non pas des effets dûs au verre constituant l'échantillon ou à des effets thermiques que peuvent induire, par chauffage, le laser sur le fluide. Ces effets thermiques, peuvent être de nature multiple. Il y a par exemple l'effet Soret[7, 8], aussi appelé thermodiffusion, qui tend à déplacer les nanoparticules magnétiques vers les régions chaudes ou froides selon le surfactant utilisé. Mais il y a aussi beaucoup d'autres effets possibles, tous pouvant influencer la transmittance T_N des échantillons analysés par Z-scan. Les effets induits par chauffage n'ont pas été étudiés en détail durant ce stage. Nous avons pu les observer, et savons qu'ils existent, mais n'en connaissons pas la nature, c'est pourquoi ils seront appelés sous la forme générale "d'effets thermiques" dans la suite de ce rapport.

II.1.1. Mesures de l'absorption linéaire des ferrofluides

Le phénomène d'absorption non-linéaire que nous voulons observer étant dû à l'absorption à deux photons il est important de connaître le spectre d'absorption linéaire de nos ferrofluides. Ainsi nous devons trouver un compromis afin de travailler à une fréquence optique où l'absorption non-linéaire est susceptible d'être la plus forte possible tout en ayant une absorption linéaire faible afin d'éviter au maximum d'avoir des effets thermiques.

La FIGURE II.1 présentent les mesures d'absorption linéaire faite sur nos ferrofluides. Nous pouvons voir que nos ferrofluides absorbent peu aux longueurs d'ondes au voisinage de 800 nm alors que l'absorption linéaire aux alentours de 400 nm est comprise entre 0,3 et 1 suivant le ferrofluide. Nous avons donc choisi de travailler avec un faisceau laser de 800 nm dans nos expériences de Z-scan.

Les différences d'absorption sont plus importantes qu'attendues. Les surfactants différents en sont probablement la cause, d'autant plus que la concentration du surfactant, en plus de sa nature, est certainement différente suivant les ferrofluides.

II.1.2. Choix d'épaisseur et de concentration des échantillons utilisés pour le Z-scan

Ces choix sont déterminants pour être sûr qu'on mesure les non-linéarités électroniques et non pas des effets dûs au réchauffement, par le faisceau laser, de l'échantillon.

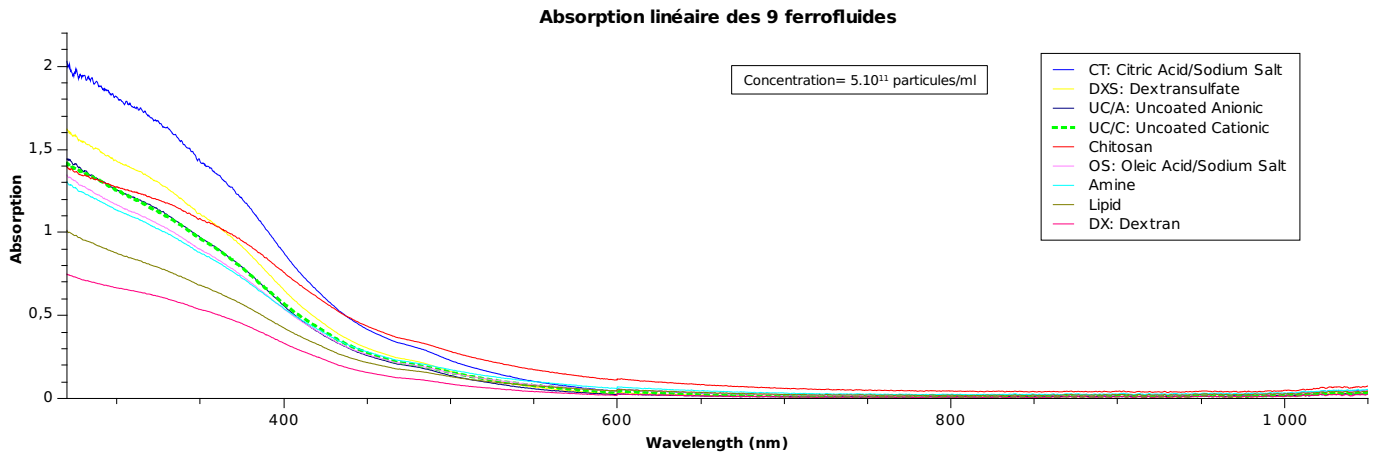


FIGURE II.1.: Spectre d'absorption linéaire des 9 ferrofluides étudiés, désignés par le type de leur surfactant. Les mesures sont faites pour des ferrofluides de concentration $c = 5.10^{11}$ particules/cm dans des cuves de largeur $L = 1$ mm

Plus l'échantillon va être large, plus il va absorber la lumière; de même plus la concentration de nanoparticules dans le ferrofluide sera importante, plus celui-ci absorbera. Ainsi les choix de la concentration et de l'épaisseur de nos échantillon, pour le Z-scan, sont couplés.

Pour des raisons de stabilité des ferrofluides nous avons voulu jouer le moins possible sur la concentration des particules. Nous avons pour cela choisi de travailler à $3,25 \cdot 10^{14}$ particules/cm³, correspondant à la fois à la concentration sous laquelle nous étaiement vendus cinq des ferrofluides et à la concentration minimales des ferrofluides achetés.

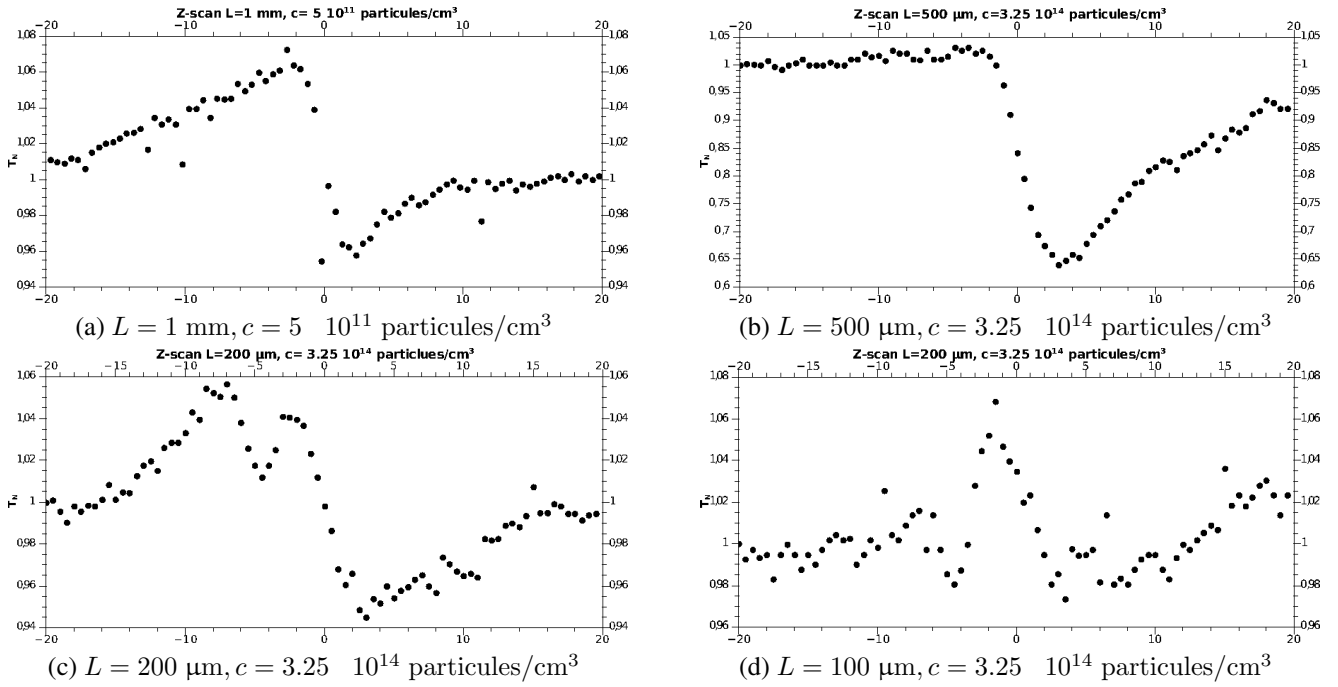
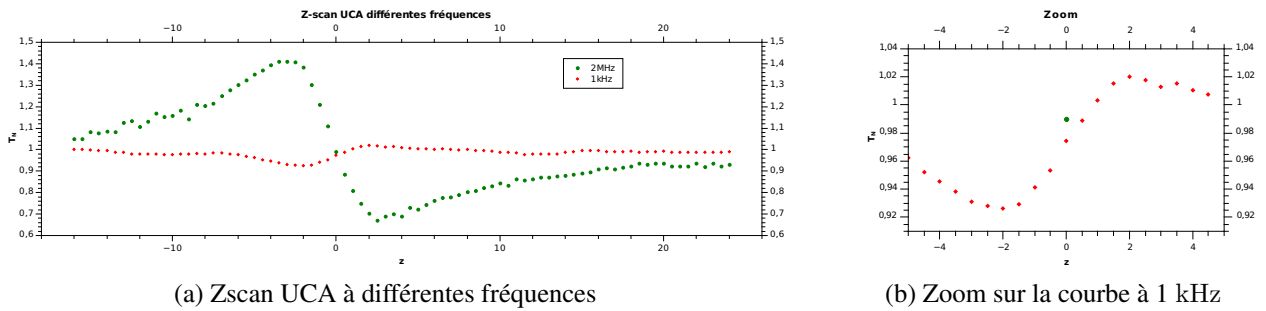
Il a ensuite fallu adapter, à cette concentration, l'épaisseur de l'échantillon. Pour ce faire nous avons essayé successivement de mesurer le coefficient n_2 du ferrofluide UCA avec des échantillons de 50 μm , 100 μm , 200 μm , 500 μm et 1 mm d'épaisseur. Comme vous pouvez le voir sur la FIGURE II.2 les résultats furent sans appel : suivant l'épaisseur de l'échantillon nous avons observés des courbes de Z-scan vallée-pic ou pic-vallée, assurant que nous observions des phénomènes de natures différentes.

Les échantillons les plus épais présentent, à priori, des effets thermiques. Le Z-scan à 200 μm présente une courbe irrégulière, que l'on peut interpréter comme une concurrence visible des effets thermiques et électroniques. Nous avons donc choisis de travailler avec des échantillons d'épaisseur 100 μm , qui présentent une courbe vallée-pic.

Confirmation de la présence d'effets thermiques dans les échantillons épais

Afin de conforter l'idée que nous mesurons bien les effets thermiques pour des échantillons épais, nous avons fait le Z-scan d'un même échantillon fin sous un faisceau de fréquence 1 kHz puis 100 kHz puis 2 MHz. Le Z-scan passe d'une courbe vallée-pic à pic-vallée en augmentant la fréquence du faisceau incident, comme le montre la FIGURE II.3. On a donc pu induire, dans un échantillon fin, le même phénomène que dans un échantillon épais, en augmentant, par le biais de la fréquence, la chaleur absorbée par l'échantillon. Le changement de comportement de T_N est donc dû au passage de la mesure d'un effet quelconque à la mesure d'un effet thermique.

Les effets thermiques sont des effets dont les constantes de temps $\tau_{thermique}$ caractéristiques sont de l'ordre de la milliseconde, microseconde, suivant l'effet en question (Soret, lentille thermique, etc...). Notre laser produisant des pulses de temps $\tau_{pulse} = 200\text{fs}$, les effets thermiques sont dûs à l'accumulation des pulses, séparés d'un temps $\tau_f = \frac{1}{f}$, durant le temps caractéristiques de diffusivité thermique τ_{diff} du matériau. Ainsi quand le fréquence f est de 1kHz $\tau_{diff} < \tau_{thermique}$ et la température n'influence pas la mesure. Inversement, quand la fréquence f est de 2MHz $\tau_{diff} > \tau_{thermique}$ et le laser va chauffer l'échantillon, induisant des effets thermiques.

FIGURE II.2.: Z-scan du ferrofluide UCA pour différentes épaisseurs L de l'échantillonFIGURE II.3.: Changement de comportement de T_N avec la fréquence du faisceau laser. En augmentant la fréquence, des effets thermiques sont induits, occultant complètement les effets visibles à 1 kHz.

Confirmation que l'on mesure bien des effets électroniques dans les échantillons fins

L'autre facteur qui peut induire des effets thermiques est le fond laser de notre faisceau. Ce fond laser vient du fait que notre contrôleur de fréquence du faisceau n'est pas parfait et "laisse passer" une petite quantité (moins de 1%) de l'énergie des pulses qui sont censés être filtrés. Cependant sur le long terme nous ne pouvons pas être sur que ce fond laser n'induit pas des effets thermiques dans nos échantillons. Dans le cas d'effets purement électroniques, les coefficients β et n_2 ne doivent évidemment pas dépendre de l'intensité I_0 de nos pulses. Par conséquent si on change I_0 tout en maintenant le fond laser constant, on peut voir l'influence de ce dernier. Nous avons fait cette étude et avons obtenu des résultats satisfaisants même si nous avons encore certains doutes.

Enfin on effectue une mesure de Z-scan à la "main", pulse par pulse, avec un écart temporel de dix minutes environ pour laisser le temps au fluide de revenir à l'équilibre thermique. Nos pulses incidents ayant un temps caractéristique $\tau_{pulse} = 200\text{fs}$, s'étant affranchi des problèmes thermiques, nous sommes sur, si nous observons un changement de T_N , que celui-ci est d'origine électronique, puisque ce serait le seul effet permis par la théorie durant un temps si court. Afin que ce ne soit pas trop fastidieux, l'expérience est faite après un Z-scan donné et on refait les mesures de cinq points caractéristiques (cf FIGURE II.4) et comparons les valeurs de T_N trouvées. Comme le voit l'accord est bon, les différences observées étant principalement dûes au nombre de points de mesures (25 à 1 kHz, 5 à la main) et aux instabilités du laser.

z (mm)	$T_{N\text{"pulse"}}$	$T_{N1\text{kHz}}$
-43	0.995	1.000
-23	0.996	0.998
-3	0.972	0.986
0	0.976	0.977
17	0.994	0.993
37	0.990	1.002

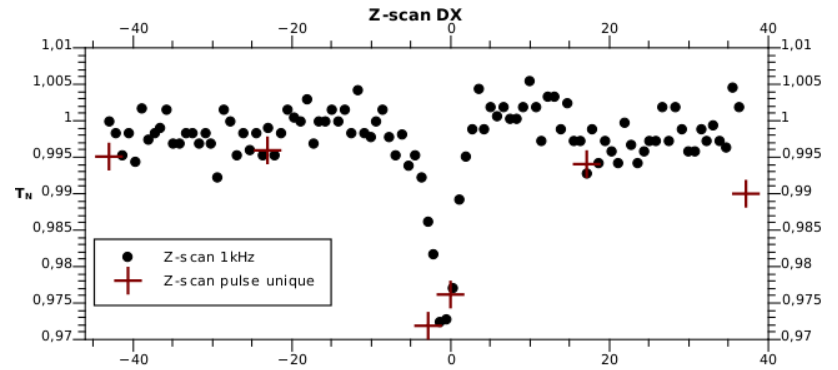


FIGURE II.4.: Comparaison d'un Z-scan "classique" et d'un Z-scan fait manuellement (points bordeaux) afin d'être assuré d'avoir des effets électroniques

La combinaison de ces deux expériences confirment que les effets mesurés sont bien d'origine électronique.

II.2. Mesures de n_2 et β par Z-scan

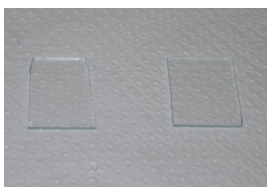
II.2.1. Les Mesures

Avec le protocole expérimental mis en place il ne reste "plus" qu'à faire les mesures de Z-scan des ferrofluides. C'est sans aucun doute la partie la plus fastidieuse du travail, puisque une telle mesure est longue d'une demi heure environ, qu'il faut au préalable fabriquer l'échantillon et que de bons résultats sont très dépendants de paramètres souvent difficile à maîtriser (la stabilité temporelle du faisceau laser, la propreté du verre de l'échantillon, par exemples).

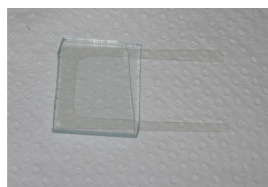
II.2.1.1. Fabrication d'un échantillon

La fabrication d'un échantillon est la première choses à faire. Elle dure environ 30 minutes et se déroule en 4 étapes (cf FIGURES II.5) :

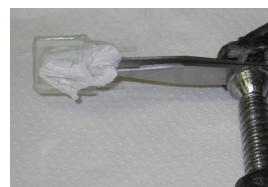
- * Fabrication de la cellule en verre : On utilise deux morceaux de lamelles de verre pour microscope, entre lesquels on place un morceau de plastique en forme de \square , d'épaisseur $100\mu\text{m}$.
- * Unification et étanchéification partielle de la cellule : Nous collons trois des bords avec de la colle araldite "ultra-rapide" et laissons sécher 10-15 minutes.
- * Remplissage de la cellule avec le ferrofluide.
- * Étanchéification complète de la cellule : Afin d'avoir une durée de vie importante (supérieure à quelques heures, ce qui ne serait pas le cas sans cette étape) nous scellons la cellule en appliquant de la colle araldite sur le dernier bord.



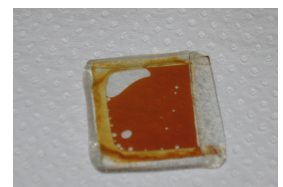
(a) Deux morceaux de lamelle de microscope



(b) Forme de \square coincée entre les plaques



(c) Cellule partiellement étanche



(d) Cellule prête à l'emploi

FIGURE II.5.: Les figures (a) \rightarrow (d) présentent les étapes de fabrication des échantillons de ferrofluide utilisés dans nos expériences de Z-scan

II.2.1.2. Mesures par Z-scan

On fait les mesures sur une plage 80 mm, chacune d'elles séparées de $800\mu\text{m}$. Le premier point de mesure est toujours pris à la même position pour toutes les mesures afin de connaître avec certitude la

position $z = 0$ du point focal du faisceau lors de l'ajustement des données. Les données sont ensuite traitées et comparées aux modèles de Shaik Bahae. À noter que les résultats donnés pour le ferrofluide UCC sont de la plus grande incertitude étant donné que ses échantillons présentaient une instabilité importante.

II.2.2. Ajustement par modèle de Shaik Bahae

II.2.2.1. Caractérisation des différents paramètres d'expérience

Les modèles de Shaik Bahae utilisent les paramètres I_0 , $z = 0$, z_0 , α_0 , λ et L définies précédemment. Les sections précédentes expliquent pourquoi on a choisi λ à 800nm alors que L a été choisi à 100 μ m.

★ α_0 On mesure avant chaque Z-scan l'absorption linéaire α_0 à 800nm de chacun des échantillons.

★ I_0 I_0 est déterminé en mesurant la puissance moyenne \bar{P} du faisceau laser. On en déduit l'énergie E_p d'un pulse puisque $\bar{P} = \frac{\sum_T E_p}{f}$, où f et T sont respectivement la fréquence et la période des pulses laser. Les pulses lasers ayant un profil temporel en $sech^2$ d'après le constructeur du laser, et l'intégrale temporelle de cette fonction étant connu analytiquement, on en déduit I_0 .

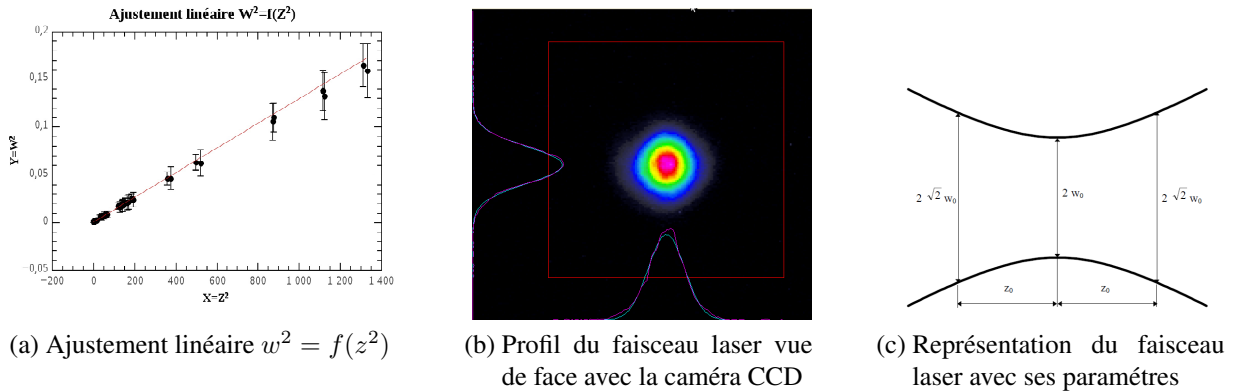


FIGURE II.6.: Ajustement linéaire pour déterminer z_0 (a) et profil du faisceau laser utilisé pendant les expériences de Z-scan (b), (c)

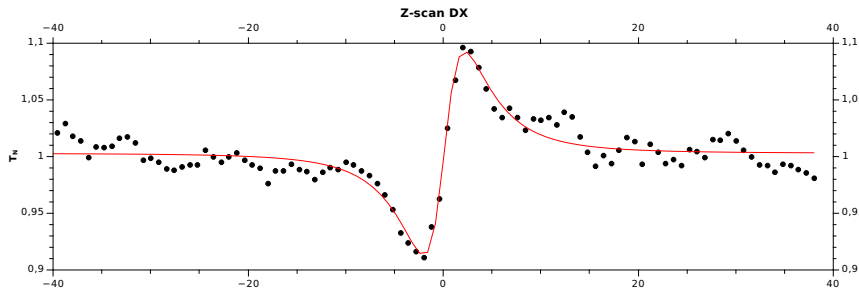
★ z_0 et $z = 0$ On utilise une caméra CCD sensible aux infrarouges, que l'on fait traduire suivant l'axe z . On mesure le diamètre et la circularité du faisceau sur une centaine de points. En utilisant l'équation caractéristique de notre faisceau gaussien :

$$w(z)^2 = w_0^2 \left(1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2 \right) \quad (\text{II.1})$$

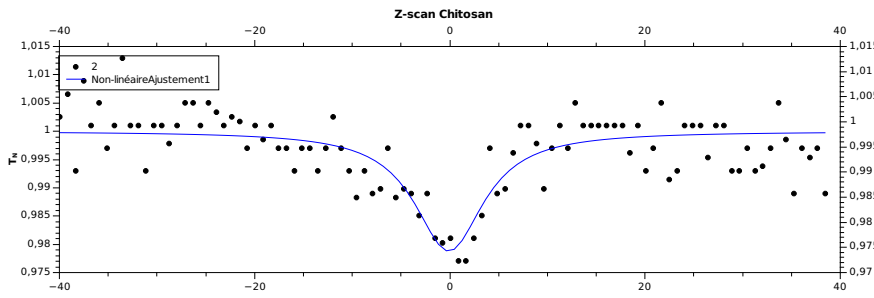
et comme la portée de Rayleigh z_0 est liée à w_0 par $z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}$, on en déduit par ajustement numérique la position $z = 0$ et que $z_0 = 2.45 \pm 0.25$ mm. De plus la circularité du faisceau est d'au moins de 90 % en tous points du faisceau. Nous pouvons maintenant extraire β et n_2 des données, par ajustement numérique.

II.2.2.2. Ajustements numériques

On ajuste d'abord la courbe faite avec un Z-scan en ouverture complète, pour en extraire la valeur de β , avec le modèle de l'équation (I.9). On utilise ensuite les données du Z-scan en ouverture partielle que l'on divise par les données obtenue par Z-scan en ouverture à complète, afin d'éliminer la contribution de β dans le changement de T_N . On obtient une courbe symétrique que l'on ajuste par le modèle de l'équation (I.8). La FIGURE II.7 illustre des ajustements de β et n_2 pour les ferrofluides Chitosan et DX respectivement.



(a) Z-scan en ouverture partielle du ferrofluide DX. En rouge l'ajustement avec le modèle de Sheik Bahae



(b) Z-scan en ouverture complète du ferrofluide Chitosan. En bleu l'ajustement avec le modèle de Sheik Bahae

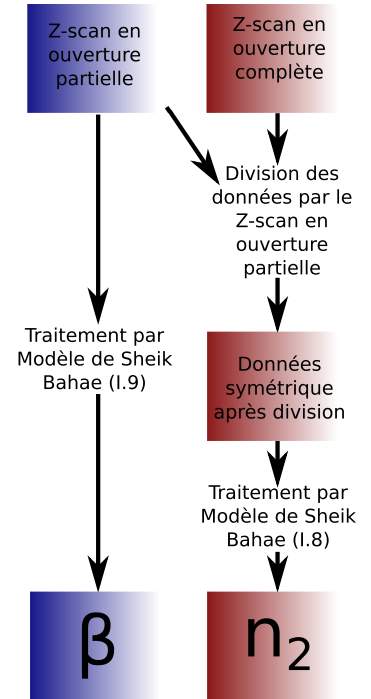


FIGURE II.7.: Z-scan typiques pour nos ferrofluides. La figure (a) présente un Z-scan où les effets d'absorption non linéaire ont été éliminés par la division par son Z-scan en ouverture complète

FIGURE II.8.: Procédure d'obtention de β et n_2

Cercle	1	2	3	4
R (mm)	17.1	36.4	51.2	28.05
d (Å)	6.12	3.18	2.48	2.01
angle 2θ (°)	14.5	28.0	35.41	44.39
plan cristallin de Fe_3O_4 (hkl)	X	X	(311)	(400)

TABLE II.1.: données extraites des images des différents ferrofluides. Les valeurs données correspondent à la moyenne des valeurs des ferrofluides.

La pertinence de la méthode de "division des courbes" que nous appliquons peut être observée au vue de la symétrie de la courbe, après division, par rapport à l'axe $T_N = 1$. Les valeurs de β obtenues sont de l'ordre du dixième de cm/GW alors que les valeurs de n_2 sont de l'ordre de $10^{-14}cm^2/W$.

II.3. Comparaison des ferrofluides

II.3.1. Taille du cœur de magnétite - Valeurs de β et n_2

L'objectif premier de ce travail était de voir comment le type de surfactant utilisé pouvait influencer sur la composition des nanoparticules. Pour cela on a effectué des mesures de Diffraction par Rayons X aux grands angles, dans des conditions expérimentales identiques (cf annexe B), pour les neuf ferrofluides. L'image obtenue, où on pouvait distinguer 4 anneaux, était de la même forme (cf FIGURE II.9) pour tous les ferrofluides. Deux des anneaux ont pu être identifiés comme étant dûs à des plans de diffraction de la magnétite (cf TABLE II.1).

En traitant les images obtenues avec le logiciel *Fit2d*[®], en ajustant le pic 3 (le plus fiable et plus facile à distinguer) par une distribution Lorentzienne, puis en utilisant la formule de Scherrer nous avons

pû déterminer l'importance relative du coeur de magnétite dans la structure de nos ferrofluides (plus d'informations dans l'Annexe B). Comme on le voit sur la TABLE II.2, la taille du coeur de magnétite est très différente suivant le type de surfactant utilisé.

Surfactant	D_{coeur} relatif	n_2 (cm ² /W)	β (cm/GW)
UCA	1.00	$3.7 \pm 0.7 \cdot 10^{-14}$	0.44 ± 0.08
UCC	1.01	$2.6 \pm 0.6 \cdot 10^{-14}$	1.31 ± 0.28
Lipid	1.21	$2.5 \pm 0.6 \cdot 10^{-14}$	0.47 ± 0.12
DXS	0.89	$5.7 \pm 1.3 \cdot 10^{-14}$	0.45 ± 0.11
CT	1.27	$2.8 \pm 0.6 \cdot 10^{-14}$	0.55 ± 0.15
Amine	1.36	$3.6 \pm 0.6 \cdot 10^{-14}$	0.55 ± 0.13
OS	1.88	$4.4 \pm 0.8 \cdot 10^{-14}$	0.88 ± 0.19
Chitosan	1.84	$6.4 \pm 1.5 \cdot 10^{-14}$	0.69 ± 0.15
DX	0.97	$5.6 \pm 1.0 \cdot 10^{-14}$	0.41 ± 0.10

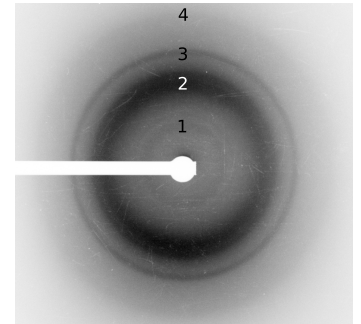


TABLE II.2.: Valeurs de l'absorption non-linéaire β , de l'indice de réfraction non-linéaire n_2 et de la taille relative (la référence est prisent arbitrairement pour UCA) des domaines de magnétite dans les nanoparticules pour les ferrofluides étudiés

FIGURE II.9.: Image de DRX du ferrofluide OS

La TABLE II.2 présente aussi les valeurs de n_2 et β obtenues par Z-scan. L'idée est de voir si les différences de taille des domaines de magnétite, peuvent être reliées aux différences de n_2 et β mesurées .

II.3.2. Recherche de relations avec n_2 et β

La FIGURE II.10 montre l'évolution des paramètres β et n_2 en fonction de la taille D_{coeur} du coeur de magnétite des nanoparticules de ferrofluide. Une tendance générale se dégage puisque la taille du coeur de magnétite semble être le paramètre géométrique qui gouverne la valeur de β des ferrofluides : Plus le coeur de magnétite est gros, plus la valeur de β est élevée.

Le paramètre n_2 est clairement différent suivant les ferrofluides mais nous n'avons pas encore pu le relier à un paramètre. Il serait intéressant de connaitre l'importance de la couche de maghemite dans les nanoparticules des différents ferrofluides. De même quelle est l'influence des surfactants sur ce paramètre ? Ce sera certainement la prochaine étape de cette recherche.

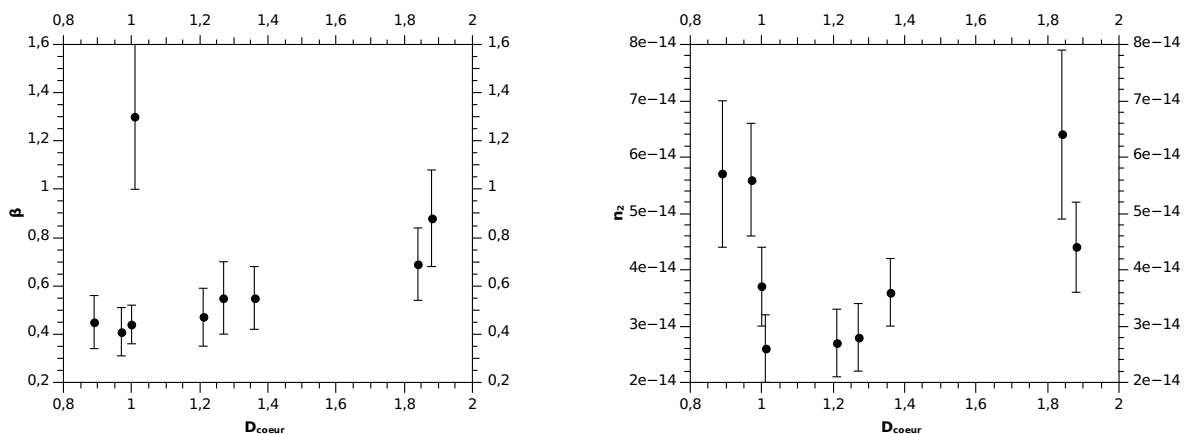


FIGURE II.10.: β et n_2 en fonction de la taille du coeur de magnétite. Plus le domaine de de magnétite est important plus la valeur de β est élevée. n_2 ne dépend pas de la taille du coeur de magnétite

Conclusion

Après avoir mis en place un protocole expérimental afin de pouvoir mesurer et comparer les coefficients non-linéaires n_2 et β de 9 ferrofluides nous avons pu mesurer ces paramètres des ferrofluides. Il semblerait que le paramètre géométrique qui gouverne l'absorption non-linéaire β d'un ferrofluide soit la taille du cœur de magnétite des nanoparticules magnétiques.

Ceci est indéniablement le résultat important de ce stage. Mais beaucoup de doutes subsistent encore notamment à cause du peu d'expériences réalisées et de la difficulté de cette réalisation. Ce résultat liant cœur de magnétite et coefficient β des particules doit encore être confirmé par une importante répétition d'expériences ce qui devrait être réalisé facilement maintenant que le protocole expérimental est mis en place. Des mesures plus précises de la taille du cœur de magnétite, avec un diffractomètre plus efficace que celui utilisé, pourront être intéressantes elles aussi.

Il est maintenant nécessaire de comprendre pourquoi ce paramètre géométrique influe sur les propriétés électroniques des ferrofluides.

Le coefficient de réfraction non linéaire n_2 semble, quand à lui, être indépendant des paramètres que nous connaissons à propos des ferrofluides.

Il sera certainement important de connaître l'importance relative dans la taille des particules du cœur, de la couche de magnétite et de la couche externe. Pour ce faire il serait judicieux d'effectuer des mesures de microscopie électronique, complémentaires des mesures de Diffraction par Rayons X aux grands angles déjà faites, afin de connaître exactement la structure des nanoparticules.

De plus il sera indispensable de comprendre mieux l'influence de surfactants sur la structure des nanoparticules. Comment les surfactants influencent-ils la taille des divers domaines des nanoparticules ?
Le font-ils directement ou seulement lors de la fabrication ?
Et qu'en est-il de l'épaisseur de la couche de magnétite ?

Bibliographie

- [1] F. Brochard and P. G. de Gennes. Theory of magnetic suspensions in liquid crystals.
- [2] D. Espinosa M. Vivacqua and A. M. Figueiredo Neto. Application of the z-scan technique to determine the optical kerr coefficient and two-photon absorption coefficient of magnetite nanoparticles colloidal suspension.
- [3] A. A. Said M. Sheik-Bahae and E. W. Van Stryland. High-sensitivity, single-beam n_2 measurements. *Optics Letters*, 14(17) :955–957, 1989.
- [4] T. H. Wei D. J. Hagan M. Sheik-Bahae, A. A. Said and E. W. Van Stryland. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *Iee Journal of Quantum Electronics*, 26(4) :760–769, 1990.
- [5] C. Scherer and A. M. Figueiredo Neto. Ferrofluids : Properties and applications. *Brazilian Journal of Physics*, 35(3A) :718–727, 2005.
- [6] Francisco A. Tourinho Renata Aquino Geraldo J. da Silva Jerome Depeyrot Emmanuelle Dubois Juliano de A. Gomes, Marcelo H. Sousa and Regine Perzynski. Synthesis of core-shell ferrite nanoparticles for ferrofluids : Chemical and magnetic analysis. *Journal of Physical Chemistry*, 112(16) :6220–6227, 2008.
- [7] Ch. Soret. Sur letat dequilibre que prend au point de vue de sa concentration une dissolution saline primitivement homogene dont deux parties sont portees a des temperatures differentes.
- [8] A. Bourdon S. Alves and A. M. Figueiredo Neto. Generalization of the thermal lens model formalism to account for thermodiffusion in a single-beam z-scan experiment : determination of the soret coefficient. *Optical Society of America*, 20(4) :718–727, 2003.
- [9] André Guinier. *Théorie et technique de la radiocristallographie*. Dunod, 1964.

Calendrier

Semaine 1

- Découverte du laboratoire.
- Bibliographie générale sur les ferrofluides.
- Mesures de l'absorption linéaire des ferrofluides.

Semaine 2

- Caractérisation des pulses et de la longueur d'onde λ du laser.
- Bibliographie sur la technique du Z-scan et les effets thermiques.

Semaine 3

- Bibliographie sur la technique du Z-scan.
- Premières mesures de Z-scan en ouverture partielle, pour définir les conditions d'expérience.

Semaine 4

- Fin de la définition des conditions d'expérience
- Premières mesures de n_2

Semaine 5

- Mesures de n_2

Semaine 6

- Mesures de n_2 et β du ferrofluide UCA en fonction de I_0
- Premières mesures de β

Semaine 7

- Mesures de β

Semaine 8

- Mesures de β
- Bibliographie concernant la structure des nanoparticules

Semaine 9

- Traitement des données de Z-scan par les modèles de Sheik Bahae
- Mesures de β

Semaine 10

- Premières mesures de Diffraction par Rayons X
- Bibliographie sur la Diffraction par Rayons X
- Traitement des données de Z-scan par les modèles de Sheik Bahae
- Mesures de β et n_2

Semaine 11

- Mesures de Diffraction par Rayons X
- Tentatives désespérées de mesures de β du ferrofluide UCC

Semaine 12

- Mesures de Diffraction par Rayons X
- Caractérisation des paramètres ($w_0, z = 0, z_0, \dots$) du laser

Semaine 13

- Mesures de Diffraction par Rayons X
- Début de traitement des expériences de Diffraction par Rayons X
- Fin de traitement des données de Z-scan
- Vérification de la répétabilité des résultats Z-scan

Semaine 14

- Début d'écriture du rapport de stage sous \LaTeX
- Traitement des données de Diffraction par Rayons X

Semaine 15

- Fin d'écriture du rapport de stage sous \LaTeX
- Transmission d'informations sur mon travail aux autres membres du labos
- Recherche d'informations sur les surfactants des ferrofluides

Les ferrofluides sont des matériaux liquides qui présentent des non-linéarités optiques d'ordre 3. Dans ce rapport nous étudions l'effet Kerr optique et l'absorption à deux photons au sein de suspensions colloïdales magnétiques composés de nanograins de 50 nm de diamètre, à base de magnétite Fe_3O_4 et de maghémite Fe_2O_3 , mais dont les surfactants sont différents. La technique du Z-scan fût utilisée, avec un faisceau laser femtoseconde à la longueur d'onde $\lambda = 800$ nm, pour mesurer les coefficients d'absorption non-linéaire (β) et l'indice de réfraction non-linéaire (n_2). De plus, la taille du noyau de magnétite des nanoparticules fût déterminée par diffraction de rayons X aux grands angles. Nous avons pu observer que la valeur de β dépendait de la quantité de magnétite dont étaient composées les nanoparticules. Les conditions expérimentales sont discutées pour assurer l'obtention de valeurs fiables des paramètres optiques non-linéaires.

Ferrofluids are fluid materials that present third-order optical nonlinearities. In this report optical Kerr effect and two-photon absorption in magnetic colloidal suspensions, composed of nanograins of 50 nm of diameter, based on magnetite Fe_3O_4 and maghemite Fe_2O_3 , but with different surfactants, are studied. The Z-scan technique was used, with a femtosecond pulsed laser beam of wavelength $\lambda = 800$ nm, for measuring the non-linear absorption coefficient (β) and the non-linear refraction index (n_2). Furthermore, the nanoparticles' magnetite core size was measured thanks to the wide-angle X-ray diffraction technique. We observed that the value of β depends on the quantity of magnetite composing the nanoparticles. The experimental conditions are discussed to insure the obtention of reliable values of the non-linear parameters.

Os ferrofluidos são materiais líquidos que têm não-linearidades de terceiro ordem. Neste relatório, o efeito Kerr óptico e a absorção de dois fótons nos suspensões coloidais magnéticas, composto de nanogrãos de diâmetro de 50 nm, com base de magnetita Fe_3O_4 e magmита Fe_2O_3 , mas com surfactantes diferentes, são estudados. A técnica da varredura-Z foi usada, com um feixe laser de femtosegundo de comprimento da onda $\lambda = 800$ nm, para medir o coeficiente da absorção não-linear (β) e o índice de refração não-linear (n_2). Além disso, o tamanho do núcleo das nanoparticulas magnéticas foi medido pela técnica da difração de raios-X em altos ângulos. Podemos ver que o valor do β depende da quantidade de magnetita que consiste as nanoparticulas. As condições experimentais são discutidas a fim de garantir a obtenção de parâmetros ópticos não-lineares confiáveis.

Appendices

A. Ferrofluides utilisés

Ce premier appendice donne toutes les informations connues à propos des ferrofluides que nous avons utilisés.

Surfactant	Concentration de vente (10^{14} particules/cm ³)	$D_{\text{cœur}}$ relatif	n_2 (cm ² /W)	β (cm/GW)
UCA	3.25	1.00	$3.7 \pm 0.7 \cdot 10^{-14}$	0.44 ± 0.08
UCC	3.90	1.01	$2.6 \pm 0.6 \cdot 10^{-14}$	1.31 ± 0.28
Lipid	3.25	1.21	$2.5 \pm 0.6 \cdot 10^{-14}$	0.47 ± 0.12
DXS	3.25	0.89	$5.7 \pm 1.3 \cdot 10^{-14}$	0.45 ± 0.11
CT	6.5	1.27	$2.8 \pm 0.6 \cdot 10^{-14}$	0.55 ± 0.15
Amine	4.55	1.36	$3.6 \pm 0.6 \cdot 10^{-14}$	0.55 ± 0.13
OS	3.25	1.88	$4.4 \pm 0.8 \cdot 10^{-14}$	0.88 ± 0.19
Chitosan	3.25	1.84	$6.4 \pm 1.5 \cdot 10^{-14}$	0.69 ± 0.15
DX	13.0	0.97	$5.6 \pm 1.0 \cdot 10^{-14}$	0.41 ± 0.10

Informations en vrac :

- Les échantillons pour Z-scan de UCC agrégeaient très rapidement. - - - - -

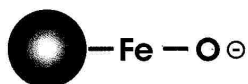
chemicell GmbH

Eresburgstrasse 22-23
12103 Berlin
Germany

info@chemicell.com
chemicell.com

Product Information – fluidMAG-UC/A

Product:	fluidMAG-UC/A
Article Number:	4114-1 (1 ml); 4114-5 (5 ml)
Description:	Aqueous dispersion of magnetic nanoparticles
Application:	Adsorption of biomolecules stabilized by cross-linking
Weight of Volume:	25 mg/ml
Lot:	1610/11
Production Date:	October 2011
Core:	Magnetite
Matrix:	No
Size (hydrodynamic diameter):	50 nm
Number of Particles:	$\sim 1.3 \times 10^{16}/g$
Density:	$\sim 1.25 \text{ g/cm}^3$
Type of Magnetization:	Superparamagnetic
Functional Group:	fluidMAG-UC/A: anionic charged
Autoclaved:	Yes
Storage Buffer:	ddH ₂ O
Storage:	4 – 8 °C. Do not freeze!
Expiry date:	Two years after production date



fluidMAG-UC/A

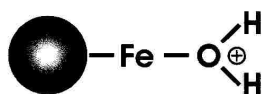
chemicell GmbH

Eresburgstrasse 22-23
12103 Berlin
Germany

info@chemicell.com
chemicell.com

Product Information – fluidMAG-UC/C

Product:	fluidMAG-UC/C
Article Number:	4114-1 (1 ml); 4114-5 (5 ml)
Description:	Aqueous dispersion of magnetic nanoparticles
Application:	Adsorption of biomolecules stabilized by cross-linking
Weight of Volume:	30 mg/ml
Lot:	1910/11
Production Date:	October 2011
Core:	Magnetite
Matrix:	No
Size (hydrodynamic diameter):	50 nm
Number of Particles:	$\sim 1.3 \times 10^{16}/g$
Density:	$\sim 1.25 \text{ g/cm}^3$
Type of Magnetization:	Superparamagnetic
Functional Group:	fluidMAG-UC/C: cationic charged
Autoclaved:	Yes
Storage Buffer:	ddH ₂ O
Storage:	4 – 8 °C. Do not freeze!
Expiry date:	Two years after production date

**fluidMAG-UC/C**

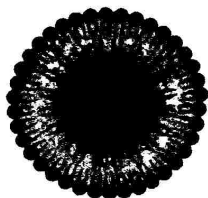
chemicell GmbH

Eresburgstrasse 22-23
12103 Berlin
Germany

info@chemicell.com
chemicell.com

Product Information – fluidMAG-Lipid

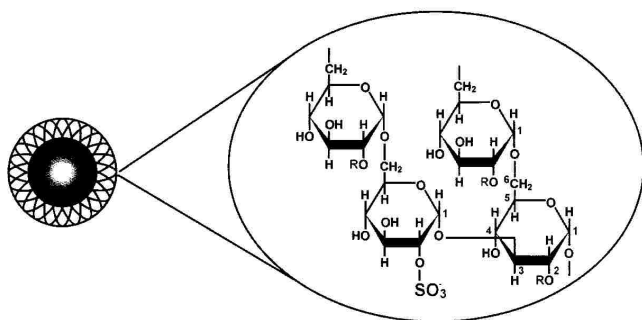
Product:	fluidMAG-Lipid
Article Number:	4119-1 (1 ml); 4119-5 (5 ml)
Description:	Aqueous dispersion of magnetic nanoparticles
Application:	For interaction of bioactive peptides
Weight of Volume:	25 mg/ml
Lot:	2211/11
Production Date:	November 2011
Core:	Magnetite
Matrix:	Phosphatidylcholine
Size (hydrodynamic diameter):	50 nm
Number of Particles:	$\sim 1.3 \times 10^{16}/g$
Density:	$\sim 1.25 \text{ g/cm}^3$
Type of Magnetization:	Superparamagnetic
Functional Group:	Phosphatidylcholine
Storage Buffer:	Sterile water (ddH ₂ O)
Autoclaved:	Yes
Storage:	4 – 8 °C. Do not freeze!
Expiry date:	One year after production date



chemicell GmbHEresburgstrasse 22-23
12103 Berlin
Germanyinfo@chemicell.com
chemicell.com

Product Information – fluidMAG-DXS

Product:	fluidMAG-DXS
Article Number:	4105-1 (1 ml); 4105-5 (5 ml)
Description:	Aqueous dispersion of magnetic nanoparticles
Application:	Strong cation exchanger
Weight of Volume:	25 mg/ml
Lot:	0910/11
Production Date:	October 2011
Core:	Magnetite
Matrix:	Dextransulfate
Size (hydrodynamic diameter):	50 nm
Number of Particles:	$\sim 1.3 \times 10^{16}/g$
Density:	$\sim 1.25 \text{ g/cm}^3$
Type of Magnetization:	Superparamagnetic
Functional Group:	Sodium sulfate, $\text{R-OSO}_3^- \text{Na}^+$
Attachment:	No
Autoclaved:	Yes
Storage Buffer:	ddH ₂ O
Storage:	4 – 8 °C. Do not freeze!
Expiry date:	Two years after production date



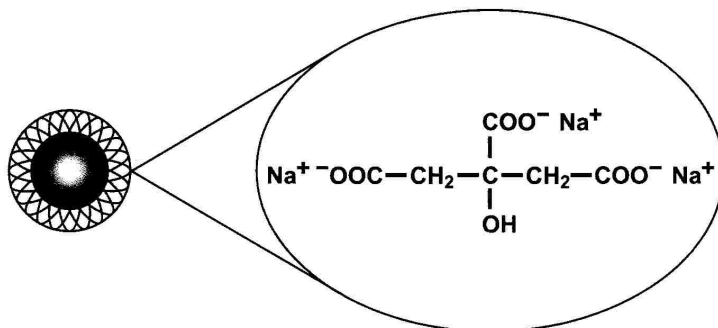
chemicell GmbH

Eresburgstrasse 22-23
12103 Berlin
Germany

info@chemicell.com
chemicell.com

Product Information – fluidMAG-CT

Product:	fluidMAG-CT
Article Number:	4122-1 (1 ml); 4122-5 (5 ml)
Description:	Aqueous dispersion of magnetic nanoparticles
Application:	For MRI diagnostic or for binding of cationic molecules *
Weight of Volume:	50 mg/ml
Lot:	0310/11
Production Date:	October 2011
Core:	Magnetite
Matrix:	Citric acid, sodium salt
Size (hydrodynamic diameter):	50 nm
Number of Particles:	~ 1.3 x 10 ¹⁶ /g
Density:	~ 1.25 g/cm ³
Type of Magnetization:	Superparamagnetic
Functional Group:	Carboxyl –COOH, sodium salt
Autoclaved:	Yes
Storage Buffer:	ddH ₂ O
Storage:	4 – 8 °C. Do not freeze!
Expiry date:	Two years after production date



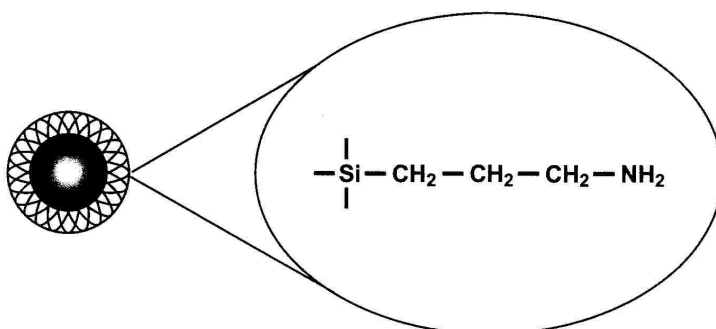
chemicell GmbH

Eresburgstrasse 22-23
12103 Berlin
Germany

info@chemicell.com
chemicell.com

Product Information – fluidMAG-Amine

Product:	fluidMAG-Amine
Article Number:	4121-1 (1 ml); 4121-5 (5 ml)
Description:	Aqueous dispersion of magnetic nanoparticles
Application:	Covalent coupling of biomolecules
Weight of Volume:	35 mg/ml
Lot:	2809/11
Production Date:	September 2011
Core:	Magnetite
Matrix:	Aminosilane
Size (hydrodynamic diameter):	50 nm
Number of Particles:	$\sim 1.3 \times 10^{16}/g$
Density:	$\sim 1.25 \text{ g/cm}^3$
Type of Magnetization:	Superparamagnetic
Functional Group:	Amine $-\text{NH}_2$
Autoclaved:	Yes
Storage Buffer:	ddH ₂ O
Storage:	4 – 8 °C. Do not freeze!
Expiry date:	Two years after production date



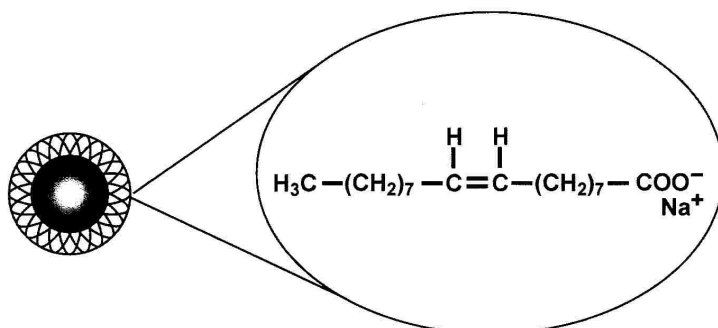
chemicell GmbH

Eresburgstrasse 22-23
12103 Berlin
Germany

info@chemicell.com
chemicell.com

Product Information – fluidMAG-OS

Product:	fluidMAG-OS
Article Number:	4113-1 (1 ml); 4113-5 (5 ml)
Description:	Aqueous dispersion of magnetic nanoparticles
Application:	For hydrophilic / hydrophobe interaction
Weight of Volume:	25 mg/ml
Lot:	2610/11
Production Date:	October 2011
Core:	Magnetite
Matrix:	Oleic acid, sodium salt
Size (hydrodynamic diameter):	50 nm
Number of Particles:	$1.3 \times 10^{16}/g$
Density:	$\sim 1,25 \text{ g/cm}^3$
Type of Magnetization:	Superparamagnetic
Functional Group:	Sodium carboxylate , $-\text{COO}^- \text{Na}^+$
Autoclaved:	Yes
Storage Buffer:	ddH ₂ O
Storage:	4 – 8 °C. Do not freeze!
Expiry date:	Two years after production date



chemicell GmbH

Eresburgstrasse 22-23

12103 Berlin

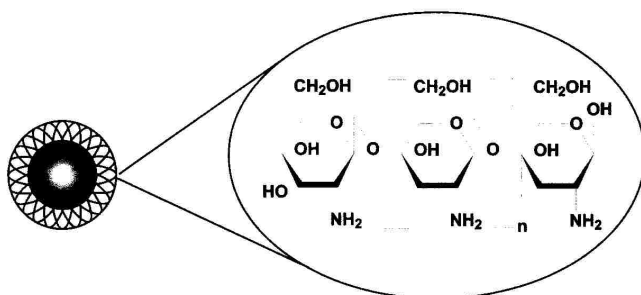
Germany

info@chemicell.com

chemicell.com

Product Information – fluidMAG-Chitosan

Product:	fluidMAG-Chitosan
Article Number:	4118-1 (1 ml); 4118-5 (5 ml)
Description:	Aqueous dispersion of magnetic nanoparticles
Application:	For separation of peptides and enzymes, selective binding of metal ions
Weight of Volume:	25 mg/ml
Lot:	2411/11
Production Date:	November 2011
Core:	Magnetite
Matrix:	Polysaccharide, linear randomly distributed β -(1-4)-linked D-glucosamine and N-acetyl-D-glucosamine
Size (hydrodynamic diameter):	50 nm
Number of Particles:	$\sim 1.3 \times 10^{16}/g$
Density:	$\sim 1.25 \text{ g/cm}^3$
Type of Magnetization:	Superparamagnetic
Functional Group:	Amine group (-NH ₂)
Attachment:	No
Storage Buffer:	ddH ₂ O
Autoclaved:	Yes
Storage:	4 – 8 °C. Do not freeze!
Expiry date:	Two years after production date



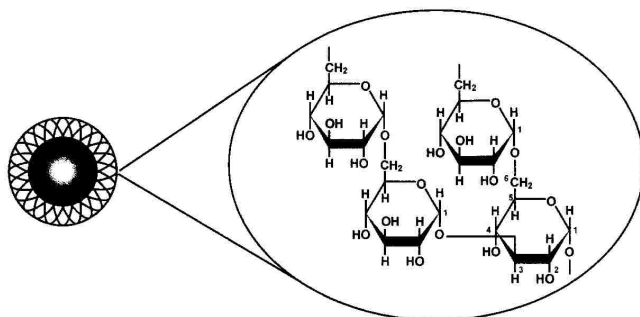
chemicell GmbH

Eresburgstrasse 22-23
12103 Berlin
Germany

info@chemicell.com
chemicell.com

Product Information – fluidMAG-DX

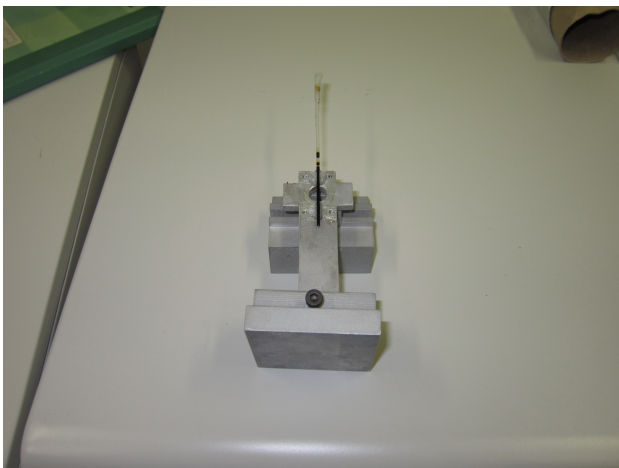
Product:	fluidMAG-DX
Article Number:	4104-1 (1 ml); 4104-5 (5 ml)
Description:	Aqueous dispersion of magnetic nanoparticles
Application:	For covalent coupling of bioligands, see protocol A9
Weight of Volume:	100 mg/ml
Lot:	0610/11
Production Date:	October 2011
Core:	Magnetite
Matrix:	Dextran
Size (hydrodynamic diameter):	50 nm
Number of Particles:	$\sim 1.3 \times 10^{16}/g$
Density:	$\sim 1.25 \text{ g/cm}^3$
Type of Magnetization:	Superparamagnetic
Functional Group:	Hydroxyl groups
Autoclaved:	Yes
Storage Buffer:	ddH ₂ O
Storage:	4 – 8 °C. Do not freeze!
Expiry date:	Two years after production date



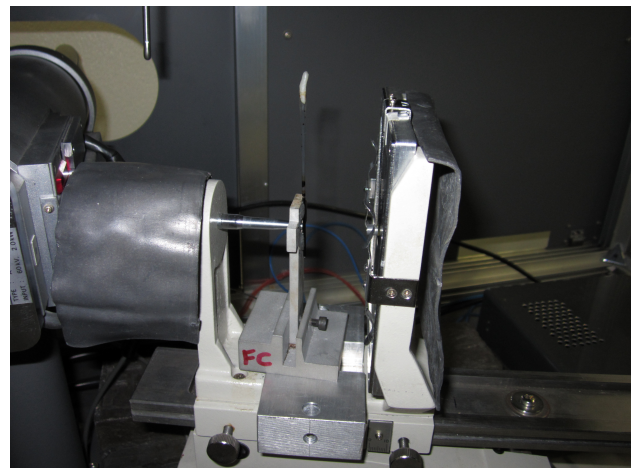
B. Diffraction par rayons X aux grands angles des ferrofluides

B.1. Mesures

Les mesures sont faites avec un générateur de rayons X de type -CN4037A1,V1- de la compagnie japonaise *Rigaku*[®]. L'échantillon de ferrofluide est éclairé par des rayons X de longueur d'onde $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ durant 8h20 (Attention !!!!! sur le timer du générateur de rayons X il faut préciser 10h, la différence venant du fait que l'horloge interne est synchronisée sur la fréquence du courant...). L'échantillon est fait avec un capillaire de verre de 80mm de longueur, de diamètre 1.5 mm et d'épaisseur de verre 10 μm . La distance δ entre l'échantillon et l'image plate est de 36 mm.



(a) Échantillon de ferrofluide pour Diffraction par Rayons X aux grands angles



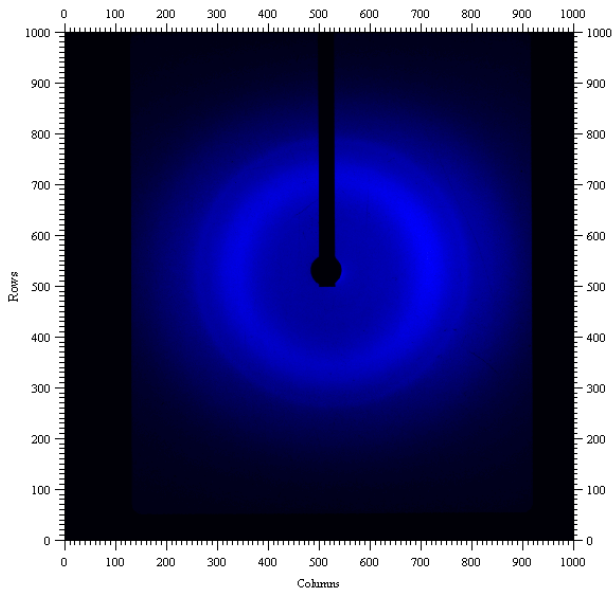
(b) Disposition des éléments de Diffraction par Rayons X aux grands angles

FIGURE B.1.

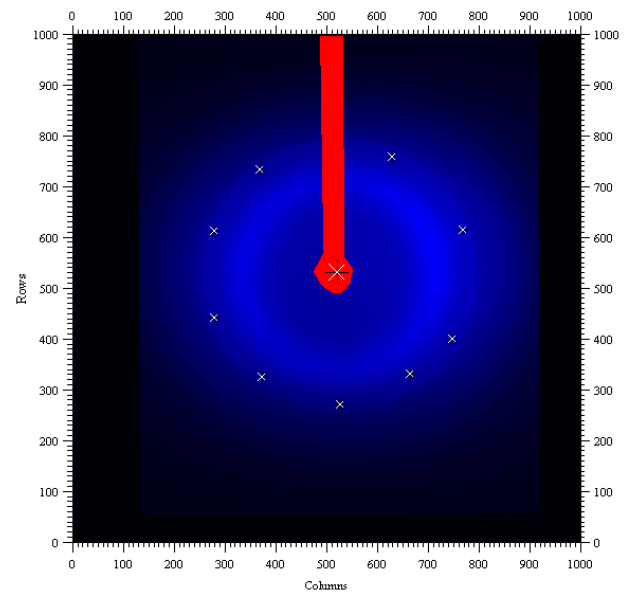
B.2. Traitement de données

Le traitement de données se fait en plusieurs étapes avec le logiciel *Fit2D*[®] qui sert à la fois à intégrer l'image et ajuster le spectre obtenue (cf FIGURE B.2,B.3,B.4) :

- Chargement de l'image au format **.tiff**
- Définition des coordonnées du centre de l'image (par définition de coordonnées de points sur un anneau de diffraction)
- Utilisation et définition du masque pour ne pas intégrer l'image au niveau du "beam-stopper"
- Intégration de l'image
- En utilisant l'assistant d'ajustement multi-pic 2D, on ajuste le spectre avec un polynôme d'ordre 19 afin d'isoler le pic utilisé (celui du milieu) et une fonction Lorentzienne au niveau du pic.
- Optimisation du spectre
- Collecte des résultats

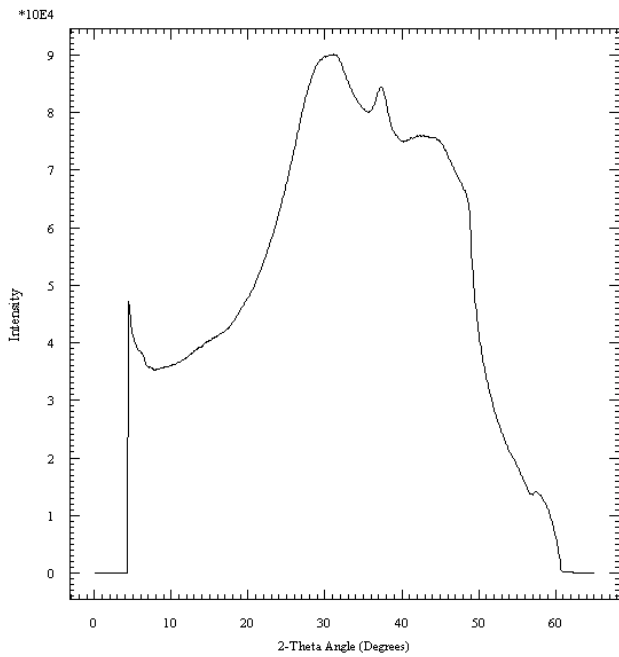


(a) Image .tiff

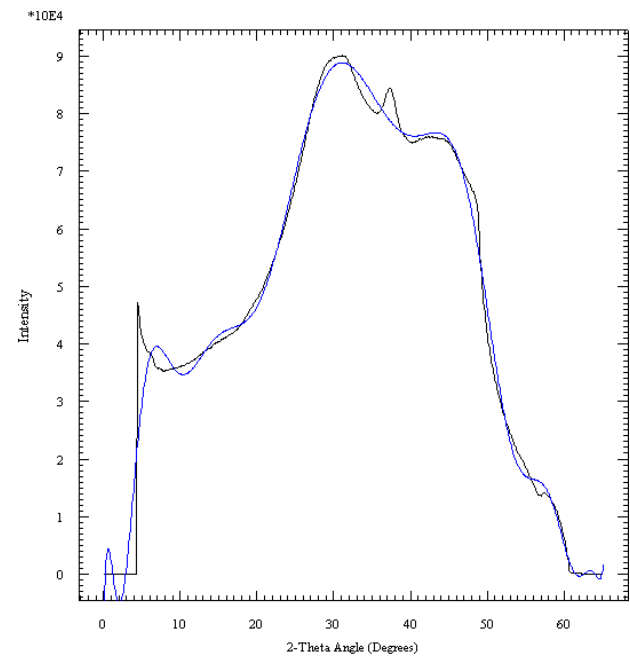


(b) On masque le beam stopper et on définit des points d'un anneau (croix blanches)

FIGURE B.2.



(a) Spectre obtenue après intégration circulaire de l'image



(b) Premier ajustement par un polynôme d'ordre 19

FIGURE B.3.

B.3. Traitement des résultats

On utilise pour cela la théorie de la radiocristallographie, bien décrite par André Guinier [9]. Les trois équations utiles sont :

★ La relation trigonométrique :

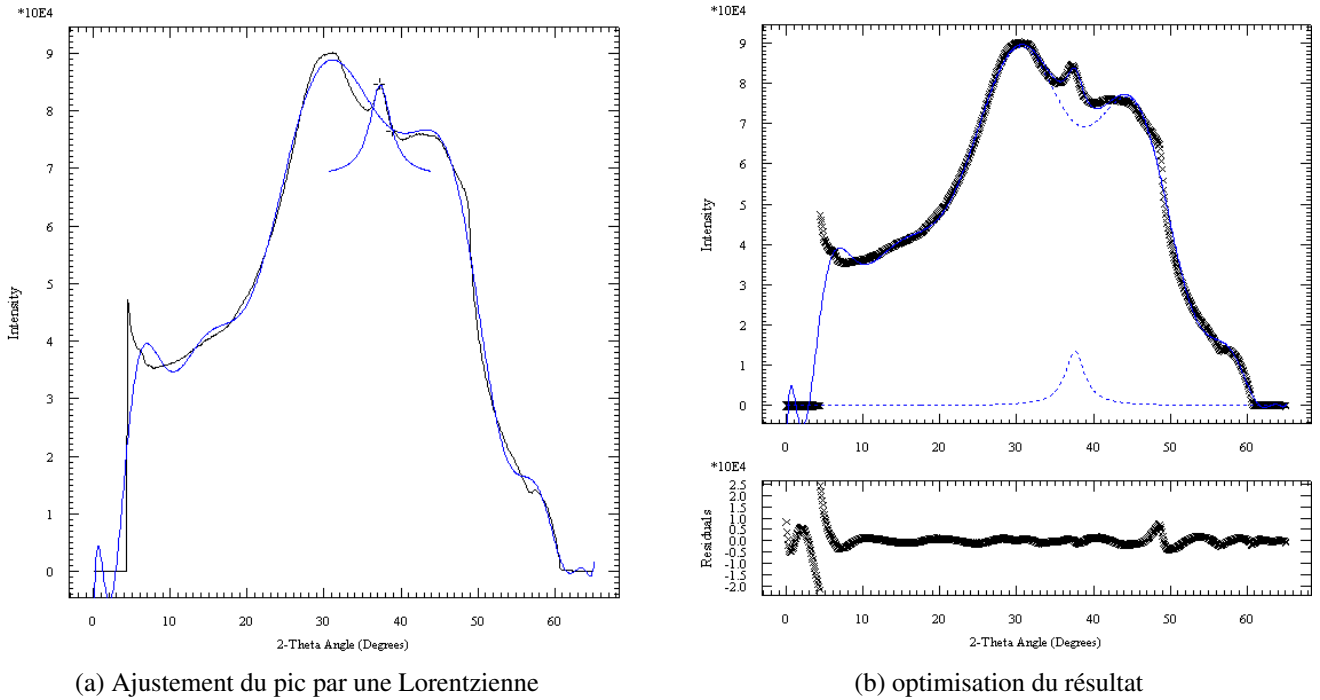


FIGURE B.4.

$$\tan(2\theta) = \frac{R}{\delta} \quad (\text{B.1})$$

où R est le rayon de l'anneau de diffraction, 2θ l'angle de diffraction et δ la distance entre l'échantillon et l'image plate.

★ L'équation de Bragg :

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (\text{B.2})$$

où n est l'ordre de diffraction de l'anneau, λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X et d est la distance entre les plans cristallins

★ L'équation de Scherrer :

$$\Delta 2\theta = \frac{k\lambda}{L\cos(\theta)} \quad (\text{B.3})$$

où $\Delta 2\theta$ est largeur du pic de diffraction, λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X et L la taille du domaine cristallin.

avec $k = 1.00$
 $k = 0.89$

si $\Delta 2\theta$ est la largeur intégrale
 si $\Delta 2\theta$ est la largeur à mi-hauteur d'une Lorentzienne