



HAL
open science

Étude des micro/nano sondes pour la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Mohamad Akel

► **To cite this version:**

Mohamad Akel. Étude des micro/nano sondes pour la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Autre [cond-mat.other]. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2013. Français. NNT : 2013MON20053 . tel-00997531

HAL Id: tel-00997531

<https://theses.hal.science/tel-00997531>

Submitted on 28 May 2014

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivrée par l'Université Montpellier II

Préparée au sein de l'école doctorale **I2S***
Et de l'unité de recherche **UMR 5221**

Spécialité: **Physique**

Présentée par **Mohamad AKEL**

Étude des micro/nano sondes pour
la Résonance Magnétique Nucléaire
(RMN)

Soutenue le 17/12/2013 devant le jury composé de :

Christophe GOZE-BAC	Directeur de Recherche	CNRS	Directeur de thèse
Éric-Laurent NATIVEL	Maître de conférences	Univ. Montpellier II	Co-directeur de thèse
Rubio ANGEL	Professeur	Univ. du Pays Basque	Rapporteur
Fadi BAIDA	Professeur	Univ. de Franche-Comté	Rapporteur
Pascale GALL-BORRUT	Professeur	Univ. Montpellier II	Examineur
Steffen KRÄMER	Ingénieur de Recherche	CNRS	Examineur
Dominique PETIT	Directeur de Recherche	CNRS	Examineur

*[Cette thèse est en collaboration entre le laboratoire de Charles Coulomb
(L2C) et l'Institut d'Électronique du Sud (IES).]*

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire Charles Coulomb (L2C), et l'Institut d'Électronique du Sud (IES) à l'université de Montpellier 2. Je remercie sincèrement les Directeurs de ces deux établissements, Monsieur Jean Louis Sauvajol et Monsieur Alain Foucaran, de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

Les travaux de cette thèse ont été menés au sein de l'équipe Spectroscopie et Imagerie RMN (L2C), sous la direction de Christophe Goze-Bac et Éric Nativel. Je tiens profondément à leur exprimer toute ma reconnaissance pour m'initier au domaine de la recherche, pour m'accueillir et m'encadrer au cours de ces travaux. Leurs conseils, disponibilités, patiences et qualités humaines m'ont été un soutien durant ces trois années. Je leur remercie pour les très bonnes conditions de travail dont j'ai pu bénéficier. Merci pour tous les bons moments.

Je voudrais remercier chaleureusement les rapporteurs de cette thèse M. Fadi Baida et M. Rubio Angel, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Ils ont largement contribué à l'amélioration de la qualité du manuscrit. J'associe à ces remerciements M. Dominique Petit, M. Steffen Krämer pour avoir accepté d'examiner mon travail. Je souhaite témoigner de ma sincère reconnaissance à Madame Pascale Gall-Borrut, présidente du jury, Professeur à l'Université Montpellier 2, qui a contribué pour avoir un financement afin de réaliser ce travail et avec qui j'ai eu la chance de discuter science pendant ces trois années de thèse.

J'ai eu la chance de faire partie d'une équipe formidable et chaleureuse. Mes remerciements vont à Michel Zanca, Christophe Coillot, Éric Alibert, Paul Stein, Pascal Kouyoumdjian, Gill Morrot, Laurent Williame, Stéphane Mottin et surtout mes chers amis El Mohamed et Samir, je vous remercie pour les bons moments qu'on a passé ensemble.

Merci aussi à tout le personnel du Laboratoire : secrétaires (Adoration, Jean-christophe, ...), ingénieurs (Thy, Raymond, ...) et électroniciens (Rémy, ...). Je tenais

à leur dire que j'ai été très sensible à leur gentillesse mais aussi à leur grande disponibilité tout au long de cette thèse.

Ensuite les amis, Bilal, Salwa, Bachar, Moustafa, Mariam, Azzam, Maamoun, Manar, Khaldoun, Khaled et Ahmad, je vous adresse un grand merci pour les merveilleux moments que nous avons passé ensemble en France. Mes sincères remerciements s'adressent également à tous mes amis au Liban : Ghassan, Mohamad Gharib, Jilane, Mohamad et Abdulrahman Zreika, Ragheb, Ahmad Ayoub, Alaa et Houssam Dalal.

Ma famille : mes parents, mes frères (Ghassan et Ayman), mes sœurs (Rana, Hana, Manal et Zakia), mes beau-frères (Mohamad, Amin, Samer et Khaled), ma belle-sœur Badria, mes neveux et mes nièces, je vous dois tout. Je ne trouverai jamais les mots pour exprimer ma gratitude envers vous.

Ma belle-famille, je vous exprime mes sentiments les meilleurs.

Enfin, un mot spécial à mon amour Noura, qui restera à jamais ma plus grande découverte : merci pour tes sacrifices pendant mon séjour en France, tu as tout mon amour et ma tendresse.

Remerciements

À ma famille

*Loin des yeux, loin du coeur, proverbe bien menteur
car malgré la distance c'est à toi que je pense*

À Noura

RÉSUMÉ

Dans ce travail, nous exposons une méthode basée sur la détection localisée en couplage capacitif de la composante électrique du signal RMN via des micro/nano sondes spécifiquement développées.

Dans la première étape de ce travail nous avons utilisé des NEMS à base de nanotube de carbone pour réaliser une détection du signal RMN à l'échelle nanométrique. En effet, grâce à un couplage électromécanique, nous avons caractérisé ces systèmes en émission de champ, déterminé expérimentalement leur fréquence de résonance et montré qu'ils sont capables de détecter un signal radiofréquence. Pour utiliser ces dispositifs en RMN, l'adaptation du champ statique B_0 de l'aimant pour atteindre la valeur de la fréquence de Larmor d'un atome est nécessaire.

L'excitation locale autour de ces systèmes permettra une caractérisation complète et fiable. Pour mettre en place cette excitation localisée, nous avons choisi, dans la deuxième étape de cette thèse, une sonde locale de champ électromagnétique à l'échelle micrométrique. D'abord, nous présentons des simulations autour de la microsonde, décrivant la propagation des champs électrique et magnétique injectée par la microsonde. Nous avons caractérisé la microsonde en mode collection. Nous montrons une décroissance de l'intensité du signal RMN, en fonction de la distance. Nous avons observé et modélisé démontrant ainsi que la microsonde est capable de détecter localement un signal RMN tandis que la bobine capte de façon globale. Nous présentons les premières expériences de l'utilisation de la microsonde en mode émission. Ces mesures nous fournissent un modèle qui décrit une excitation inhomogène, dûe à l'émission locale de la puissance (décroissance exponentielle de la puissance), proche de la microsonde. Une distribution des angles de basculement est répartie d'une façon inhomogène induisant une distribution des intensités du signal RMN autour de la microsonde.

À la fin de cette thèse, nous avons réalisé deux expériences comme applications directes suite des études sur la caractérisation de la microsonde. La première consiste

à imager un volume d'eau placé dans un bain d'huile de silicone. L'image est obtenue en déplaçant mécaniquement la microsonde et en réalisant pour chaque point une mesure de spectroscopie localisée. Dans la deuxième expérience, la microsonde est utilisée pour injecter dans ce volume d'eau des impulsions électromagnétiques et détecte à la suite le signal RMN.

Notre étude sur la caractérisation de l'émission locale par une microsonde et la détection du signal radiofréquence par un NEMS à base de NTC, nous permet de proposer un nouveau type de dispositifs capable de détecter un signal RMN.

Table des matières

Remerciements	II
Résumé	VII
Table des figures	3
Liste des tableaux	7
Introduction Générale	9
Contexte de l'étude	13
1 Notions préliminaires	17
1.1 Résonance Magnétique Nucléaire	18
1.1.1 Principe de la spectroscopie RMN	18
1.1.1.1 Magnétisme nucléaire	18
1.1.1.2 Relaxation magnétique	19
1.1.1.3 Observation du signal RMN	21
1.1.1.4 Déplacement chimique	22
1.1.2 Imagerie par Résonance Magnétique	22
1.1.3 Exemples de Séquences d'imagerie	24
1.1.3.1 Séquence écho de spin	24
1.1.3.2 Séquence écho de gradient	25
1.2 Champ proche électromagnétique	27
1.2.1 Principe du champ proche	27
1.2.1.1 Notion de résolution (domaine optique)	27
1.3 Nanosystèmes électromécaniques	
à base de nanotube de carbone	31
1.3.1 Nanotubes de carbone	31
1.3.1.1 Structure cristalline	32
1.3.1.2 Propriétés électriques	33
1.3.1.3 Propriétés mécaniques	34
2 Caractérisation d'un NEMS à base de nanotube de carbone	37
2.1 Introduction	38
2.2 Émission de champ	38
2.3 Fabrication des dispositifs	40

2.4	Caractérisation d'un NEMS à base de NTC	40
2.4.1	Expérimentation et Résultats	45
2.4.2	Caractérisation du NEMS en émission de champ	45
2.4.3	Détection du signal RF	46
2.5	Conclusion	48
3	Caractérisation de la microsonde pour l'injection Radiofréquence	51
3.1	Introduction	52
3.2	Sondes RMN Classiques	52
3.3	Détection d'un champ électrique	53
54	subsection.3.3.1	
3.3.2	Microsonde	56
3.3.3	Simulations autour d'une microsonde	58
3.3.3.1	Modèle de Fillard	60
3.4	Expérimentation et Résultats	62
3.4.1	Caractérisation de la microsonde en mode détection	62
3.4.1.1	Échantillon ₁ ($E_1, \epsilon_r=2.2$)	62
3.4.1.2	Échantillon ₂ ($E_2, \epsilon_r=78.5$)	66
3.4.1.3	Discussion	68
3.4.2	Caractérisation de la microsonde en mode émission	70
3.4.2.1	Échantillon ₁ ($E_1, \epsilon_r=2.2$)	70
3.4.2.2	Échantillon ₂ ($E_2, \epsilon_r=78.5$)	73
3.4.2.3	Discussion	74
3.5	Conclusion	76
4	Applications et intégration de la microsonde	79
4.1	Introduction	80
4.2	Imagerie avec la microsonde (détection)	80
4.3	Injection et détection par la microsonde	84
4.4	Conclusion	86
	Conclusion générale	88
	Perspectives	92
	Bibliographie	95
	Bibliographie	95
	Publications	103

Table des figures

1.1	Application des impulsions radiofréquences (\vec{B}_1) sur l'aimantation \vec{M} .	20
1.2	Représentation du phénomène de relaxation magnétique : composantes longitudinale et transversale de l'aimantation.	21
1.3	Signal RMN enregistré.	21
1.4	a) L'épaisseur de la coupe est déterminée par l'excitation $\Delta\nu$ et la valeur du gradient G_s , b) le gradient de lecture est donné par la variation du champ magnétique en fonction du vecteur position suivant Ox.	23
1.5	Chronogramme de la séquence d'écho de spin.	24
1.6	Chronogramme de la séquence d'écho de gradient.	25
1.7	Chronogramme de la séquence FLASH 2D.	26
1.8	Figure de diffraction de deux sources ponctuelles dans deux cas $d > \delta$ et $d = \delta$ avec $\delta = 0.61 \frac{\lambda}{n \sin \theta}$ la limite de résolution et d la distance qui les séparent.	28
1.9	Observation au MET de nanotubes de carbone multiparois	32
1.10	Enroulement de feuilles de graphène pour la formation d'un nanotube mono-feuillet (a) et multi-feuillets(b)).	32
1.11	Schéma de principe de l'enroulement d'une feuille de graphène.	33
1.12	Première zone de Brillouin du graphène.	34
2.1	Différentes étapes de la fabrication des NEMS à base de nanotube de carbone	40
2.2	a) Les ondes radiofréquences transmises à une fréquence égale à la fréquence de résonance du nanotube forcent le nanotube polarisé à vibrer. L'émission de champ électronique à partir de l'extrémité du nanotube est utilisée pour détecter les vibrations et également amplifier et démoduler le signal. b) Figure sous MEB d'un NTC avant et après la transmission des ondes radiofréquences	42
2.3	Caractéristiques courant-tension du NTC sous émission de champ. a) Représentation linéaire b) Représentation Fowler-Nordheim	43
2.4	Signal RF détecté par le NEMS à base de NTC, variation de la fréquence de résonance du NTC en fonction de sa tension de polarisation continue V_{DC}	43
2.5	Image du NEMS réalisée avec le microscope électronique à balayage (MEB), le NTC est fixé sur une électrode et libre de l'autre côté.	45

2.6	Une tension de polarisation continue est appliquée entre le nanotube et la contre-électrode, ce qui provoque une émission des électrons à partir de nanotube vers la contre-électrode	45
2.7	Caractéristique courant-tension mesurée et représentation de Fowler-Nordheim ajustée avec une courbe linéaire $f(\frac{1}{V})$	46
2.8	Détection du signal radiofréquence. Mesure de la composante alternative du courant avec un appareil de mesure ultrasensible (Spectromètre RMN).	47
2.9	Détection du signal radiofréquence. Mesure de la composante alternative du courant.	47
2.10	Variation de la fréquence de résonance déterminée à partir de l'équation de l'ajustement en fonction de la tension de polarisation du NTC (V_{DC}).	48
3.1	Présentation d'une boucle de rayon a , parcourue par un courant alternatif d'amplitude I_0 et induisant une tension ξ dans une autre boucle de réception	55
3.2	Schéma du dipôle électrique de longueur l par rapport à un point P.	56
3.3	Différents composants constituant une microsonde à base d'un câble coaxial.	58
3.4	Lignes de champ de la composante électrique E_y émise par la microsonde.	59
3.5	Lignes de champ de la composante électrique E_z émise par la microsonde.	59
3.6	Lignes de champ de la composante magnétique H_x émise par la microsonde.	60
3.7	Modèle de capture de la sonde de type électrique.	60
3.8	a) Échantillon entouré par la bobine de la sonde RMN classique branchée sur la chaîne de transmission et une microsonde, venant du haut de l'aimant 4.7 Teslas, branchée sur la chaîne de réception, b) microsonde placée au milieu de la coupe sélectionnée d'épaisseur $\Delta z = 244 \mu\text{m}$ et entourée par la bobine de la sonde classique.	63
3.9	Images obtenues par la bobine de la sonde RMN classique et la microsonde plongée dans l'échantillon E_1	64
3.10	La discrétisation du rayon de l'image obtenue avec la bobine de la sonde classique, correspondant à un disque de rayon r égal au rayon de l'échantillon.	64
3.11	Décroissance en fonction de la distance des signaux RMN normalisés du proton ^1H de l'échantillon E_1 , détectés avec la bobine et la microsonde.	65
3.12	Décroissance en fonction de la distance du signal RMN du proton ^1H détecté avec la microsonde plongée dans l'échantillon E_1 , et l'ajustement réalisé par l'équation 3.21.	66

3.13	Images obtenues par la bobine de la sonde RMN classique et la microsonde plongée dans l'échantillon E_2	67
3.14	Décroissance en fonction de la distance du signal RMN normalisé du proton ^1H détecté avec la bobine et la microsonde.	67
3.15	Décroissance en fonction de la distance du signal RMN normalisé du proton ^1H détecté avec la microsonde, S est la fonction qui ajuste cette décroissance.	68
3.16	Schéma expérimental de l'injection des impulsions radiofréquences à plusieurs puissances à travers la microsonde plongée dans l'échantillon E_1 et la détection du signal RMN avec la bobine de la sonde classique.	70
3.17	Série d'images faites en fonction de la puissance injectée par la microsonde et le signal RMN détecté avec la bobine de la sonde classique, a) $P_1 = 9$ dBm, b) $P_2 = 12$ dBm, c) $P_3 = 14$ dBm, d) $P_4 = 16$ dBm, e) $P_5 = 17$ dBm.	71
3.18	distribution en fonction de la distance des signaux RMN du proton ^1H dans l'échantillon E_1 détectés avec la bobine et en utilisant la microsonde comme une source des impulsions radiofréquences à plusieurs puissances d'injection, i) $P_1 = 9$ dBm, ii) $P_2 = 12$ dBm, iii) $P_3 = 14$ dBm, iv) $P_4 = 16$ dBm, v) $P_5 = 17$ dBm.	72
3.19	Série d'images faites en fonction de la puissance injectée par la microsonde, a) $P_1 = 6$ dBm, b) $P_2 = 9$ dBm, c) $P_3 = 12$ dBm, d) $P_4 = 14$ dBm, e) $P_5 = 15$ dBm et f) $P_6 = 16$ dBm.	73
3.20	Distribution en fonction de la distance des signaux RMN détectés avec la bobine en fonction de la puissance des impulsions radiofréquences injectées par la microsonde, i) $P_1 = 6$ dBm, ii) $P_2 = 9$ dBm, iii) $P_3 = 12$ dBm, iv) $P_4 = 14$ dBm, v) $P_5 = 15$ dBm et vi) $P_6 = 16$ dBm.	74
3.21	Augmentation de l'intensité du signal RMN détectée par la bobine en fonction de la puissance injectée par la microsonde, pour les deux échantillons, E_1 et E_2	75
3.22	L'augmentation de la zone de capture du signal RMN, taille caractéristique du volume excité δ , en fonction de la puissance injectée par la microsonde.	75
3.23	La variation du premier moment en fonction de la puissance injectée.	76
4.1	Échantillon dont la partie supérieure est pleine d'huile est de diamètre $D=17$ mm et de profondeur $h=5$ mm, la partie inférieure est pleine d'eau et de diamètre $D'=2.5$ mm et de profondeur $h'=6$ mm.	80
4.2	a) Échantillon placé au centre d'un aimant de champ magnétique statique $B_0=4.7$ Teslas, b) échantillon entouré par la bobine de la sonde classique avec une microsonde placée à son centre.	81
4.3	Les spectres d'un signal RMN du proton ^1H pris sur la même échelle, 1 et 3 : microsonde ne détecte que de l'huile, 2 : microsonde détecte l'huile et l'eau.	82

4.4	Scan d'une goutte d'un volume de l'échantillon E_2 plongé dans un volume de l'échantillon E_1 avec un pas de 0.5 mm.	83
4.5	Schéma de la zone de l'image de dimension 2mm*2mm (carré) avec un pas de 0.1 mm.	83
4.6	Scan d'une goutte d'eau dans un bain d'huile.	84
4.7	Schéma expérimental de l'injection des impulsions radiofréquences et la détection du signal RMN avec la microsonde.	85
4.8	Spectre du signal RMN du proton 1H détecté avec la microsonde dont l'âme centrale est plongée dans l'eau d'un échantillon biphasique. . .	85
4.9	a) Schéma expérimental de l'injection des impulsions électromagnétiques par une microsonde et la détection du signal RMN avec un nano-système électromécanique à base de nanotube de carbone, b) NEMS à base de nanotube de carbone polarisé par une tension continue V_{DC}	93

Liste des tableaux

3.1	Les différents paramètres de l'équation 3.21 qui ajuste la décroissance en fonction de la distance du signal RMN détecté avec la microsonde plongée dans l'échantillon E_1	66
3.2	Les différents paramètres de la fonction S	68
3.3	Les maximums de l'intensité de signal RMN détecté par la bobine et la microsonde, provenant des deux échantillons.	68
3.4	Les différentes propriétés des deux échantillons utilisés.	69
3.5	Les différents paramètres des équations 3.26.	72
3.6	Les différents paramètres des fonctions S_1, S_2, S_3, S_4, S_5 , et S_6	74

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est un phénomène physique découvert en 1946 par Purcell et Bloch. Cette technique spectroscopique qui est non-invasive et non-destructive consiste à exploiter les propriétés électroniques, magnétiques et dynamiques intrinsèques des noyaux des atomes qui présentent un magnétisme nucléaire non nul. L'imagerie par Résonance Magnétique (IRM) fondée sur les propriétés magnétiques des noyaux atomiques (principalement du proton ^1H), est une des plus importantes applications de la RMN, de plus c'est une méthode puissante qui permet de fournir des images 2D ou 3D en appliquant des gradients dans les trois directions de l'espace pour sélectionner une région d'intérêt (voxel) à étudier. L'intensité du signal RMN dépend entre autre de la densité des protons et des temps de relaxation magnétique transversale et longitudinale (T_1 et T_2) de la matière étudiée.

D'autre part, la relaxation de l'aimantation des noyaux atomiques génère un champ électromagnétique dont la composante magnétique est détectée via un couplage inductif entre l'échantillon et une antenne dite "sonde RMN". Cependant, la spectroscopie RMN demeure moins sensible en étudiant des échantillons de petites tailles. Plusieurs études ont été réalisées permettant d'optimiser ce couplage, comme par exemple : diminution de la température, adaptation de la taille de la bobine de la sonde avec celle de l'échantillon.

D'autres études plus récentes faites par Prance et Aydin, sont basées sur la détection, par un couplage capacitif, de la composante électrique du champ électromagnétique du signal RMN. Hoult et Kraus, ont décrit les champs électrique et magnétique d'un moment magnétique situé au centre d'une boucle ou d'un dipôle électrique. La composante électrique du champ électromagnétique est composée de deux parties, la première dite "champ proche" et l'autre "champ lointain".

La détection du champ électrique et magnétique est faite dans le cas du champ proche, puisque cette grandeur dépend de la taille du capteur par rapport à la

longueur d'onde. Cette technique a été détaillée dans la thèse de El Mohamed HALIDI, il détecte très localement, avec une microsonde (câble coaxial de taille micrométrique), les ondes évanescentes de la composante électrique du signal RMN confinées à la surface d'un échantillon placé dans un champ magnétique statique.

De nouveaux types de détecteurs des signaux RMN sont envisagés dans ce manuscrit, basés sur les nano-systèmes électromécaniques (en anglais : NanoElectroMechanical System, NEMS) à base de nanotube de carbone (NTC). Grâce au couplage entre les propriétés électrique et mécanique exceptionnelles, les NEMS à base de nanotube de carbone ont été présentés par A. Zettl en 2007, comme des Nanotubes Radios, capables de détecter des ondes radiofréquences.

La fréquence de résonance du NEMS peut être calculée en fonction de ses dimensions (rayon et longueur) et son module d'Young. Pour utiliser ce détecteur, nous avons besoin de le caractériser, c'est-à-dire, déterminer à la fois sa fréquence de résonance et sa tension de polarisation. Cette dernière fournit à ce capteur une hypersensibilité de fonctionnement.

Afin de caractériser notre NEMS en détecteur nous utiliserons une microsonde pour réaliser une injection locale du champ électromagnétique, d'où un travail de caractérisation de la microsonde nécessaire en émission et détection.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous allons présenter brièvement, le principe de la spectroscopie et de l'imagerie RMN avec les différents types de séquences utilisées dans ce travail. Ensuite, nous allons exposer le principe du champ proche électromagnétique en expliquant les différents types de propagation des ondes (évanescence et progressive). Dans la dernière partie de ce chapitre, nous allons décrire les NEMS à base de NTC, leur structure cristalline, leur propriétés électrique et mécanique.

Nous allons expliquer, dans le deuxième chapitre, l'émission de champ électronique de type de Fowler-Nordheim. Ce phénomène permet d'obtenir les caractéristiques des nanotubes de carbone (module d'Young et le travail de sortie). Après, nous allons décrire, selon l'équipe de Zettl, les étapes de la fabrication des NEMS à base de nanotube de carbone. Ensuite, nous reproduirons la méthode de caractérisation des NEMS proposée par l'équipe de Berkeley, sur leurs propres échantillons. Nous démontrerons la capacité de ces NEMS à détecter un signal radiofréquence via un banc expérimental que nous avons développé et mis au point au laboratoire. Une conclusion des résultats sera présentée, à la fin de ce chapitre.

Dans le troisième chapitre, nous allons caractériser, en modes émission et/ou réception, la microsonde qui se présente sous forme d'un câble coaxial de taille micrométrique. D'abord, nous allons présenter brièvement le fonctionnement des antennes classiques. Ensuite, nous expliquerons la possibilité de détecter en champ

proche électromagnétique, la composante électrique du signal RMN. Nous exposerons une étude théorique, faite par *Éric Nativel*, identifiant les différentes composantes du champ proche électromagnétique émis par la microsonde. Dans la partie expérimentation et résultats, nous allons présenter la caractérisation de la microsonde en mode de détection. Nous montrerons par la suite, la différence entre la sonde classique et la microsonde et tracerons la décroissance en fonction de la distance, du signal RMN, obtenu pour chaque capteur. Ceci permettra d'étudier l'injection des ondes électromagnétiques via la microsonde dans l'échantillon. Les caractérisations sur les deux types d'antennes, sont obtenues pour deux types d'échantillon : huile de silicone et eau+gadolinium et permettent de comparer le fonctionnement de la microsonde et l'antenne classique.

Dans le dernier chapitre, nous allons présenter deux applications avec la microsonde. La première, nous allons imager en détection locale, une goutte d'eau plongée dans un bain d'huile. Et nous allons démontrer que la microsonde est capable de remplacer la sonde RMN classique, d'injecter des impulsions électromagnétiques et de détecter le signal RMN.

Enfin, nous terminerons ce manuscrit avec une conclusion générale, y compris des perspectives envisagées.

CONTEXTE DE L'ÉTUDE

La sonde RMN joue un rôle très important dans la technique RMN. À travers cette sonde, des impulsions électromagnétiques, sont injectées pour exciter l'aimantation des noyaux atomiques polarisée sous l'effet d'un champ magnétique statique. Durant le phénomène de la relaxation magnétique de l'aimantation de ces noyaux, plusieurs types d'antennes (bobine, antenne de surface,...) peuvent être utilisées pour mesurer le courant électrique induit par cette aimantation, ce courant électrique est connu par le signal RMN. Dans notre cas nous utilisons une sonde qui travaille selon deux modes : émission et détection.

Cet instrument donne des informations globales provenant de tout l'échantillon. Cependant, la spectroscopie RMN demeure moins sensible en étudiant des échantillons de petites tailles par rapport à la taille de la bobine de la sonde. Plusieurs études ont été faites pour minimiser ce problème. La première repose sur l'adaptation de la taille de l'antenne à celle de l'échantillon pour optimiser le facteur de remplissage [63, 64, 65, 66, 67, 68, 69]. Alors que la deuxième est basée sur la spectroscopie localisée, on peut détecter localement un signal RMN avec des séquences (STEAM et PRESS [63]) permettant d'exciter un petit volume d'échantillon.

Une approche totalement différente montre que le phénomène de la RMN n'est pas purement inductif. Et, l'antenne classique est une des façons de détecter les signaux issus de la résonance magnétique nucléaire [70]. Prance et Aydin ont suggéré une technique basée sur la détection en couplage capacitif de la composante électrique du signal RMN, à travers un EPS (Electric Potential Sensor) [73, 74, 75]. Ce genre de détection présente plusieurs avantages sur la détection en couplage inductif, comme par exemple la résolution spatiale. De plus, ce capteur est un composant qui n'a pas besoin d'être accordé à une fréquence particulière (principalement autour de fréquence de Larmor), ce qui lui permet d'être utilisé pour la majorité des noyaux.

D. Hoult a réalisé une nouvelle étude, décrivant l'origine du signal RMN [72], ce dernier est dû à l'émission des ondes radiofréquences d'un échantillon placé sous un

champ magnétique statique. De plus, il a supposé que la détection du signal RMN se déroule dans la zone de champ proche puisque la taille des échantillons utilisés, ainsi que la sonde, ainsi que la distance sonde/échantillon, sont plus petites que la longueur d'onde. Pour démontrer cette hypothèse, il a pris une bobine sous forme d'une boucle constituée d'une seule spire, de rayon a , parcouru par un courant alternatif et induisant une tension dans une bobine de réception[78]. Il a calculé partant des équations de Maxwell, le champ magnétique et le champ électrique d'un point P placé à une distance r du centre de la boucle d'émission. En fonction du rayon de la boucle de réception et la position du point P, il a démontré la composition du champ électrique en le divisant en deux parties, champ proche et champ lointain. Nous nous intéresserons à travailler particulièrement au domaine du champ proche[78, 79], domaine où les ondes évanescences sont dominantes. La détection de ces ondes qui restent confinées à la surface de l'objet étudié, permet d'améliorer la résolution spatiale et franchir le critère de Rayleigh [9, 10, 11, 12].

Une autre approche concernant la résolution spatiale est décrite par Kraus, qui a calculé, pour un dipôle électrique, le champ électrique à un point P situé à la distance r [81]. La longueur l de ce dipôle est inférieure à la longueur d'onde, et son diamètre d est négligeable devant l ($d \ll l$). Après calculs, le champ électromagnétique est donné sous forme de trois expressions E_r, E_θ , et B_ϕ et les autres composantes E_ϕ , B_r et B_θ sont nulles. Ce type de capteurs ressemble à la microsonde en mode d'émission. Dans le chapitre 3, une démonstration des équations du champ électromagnétique, dans le cas d'un dipôle électrique, sera détaillée.

Les nanotubes de carbone découverts par S. Iijima [19], synthétisés par la méthode de l'arc électrique [21, 22], sont sous forme de feuilles de graphène enroulées sur elles-mêmes. On peut distinguer deux types de nanotube : mono-feuillets et multi-feuillets [23]. Les nanotubes de carbone ont des propriétés électriques, où ils peuvent être métalliques ou semi-conducteurs [24, 25, 26, 27]. De plus, ils possèdent des propriétés mécaniques exceptionnelles, où le module de Young est une de ses grandeurs la plus importante et qui est mesurée par plusieurs méthodes [30, 31, 32, 33]. Nous nous sommes intéressés à l'étude du P. Poncharal[34]. Dont il a mesuré le module de Young du nanotube de carbone placé dans un MET, en l'excitant avec un champ électrostatique. En faisant varier la fréquence du champ, l'amplitude de l'oscillation augmente jusqu'à atteindre la résonance. Parmi ses autres qualités, les NTC présentent une flexibilité extraordinaire (mouvement oscillatoire) malgré leur grande rigidité [35, 36].

En 2007, l'équipe du Pr. A. Zettl a fabriqué un dispositif [54] capable de détecter un champ radiofréquence [18]. Ce dispositif est le nano-système électromécanique (NEMS) à base de nanotube de carbone. Pour réaliser cette détection du champ électromagnétique, on a besoin de caractériser ce dispositif sous émission de champ. Cette dernière est un phénomène physique qui consiste à extraire des électrons d'un matériau

L'objectif de cette thèse, c'est de caractériser le NEMS à base de NTC, pour qu'il soit capable de détecter un signal RMN (onde électromagnétique). Nous allons utiliser la microsonde en mode d'émission, comme source d'ondes électromagnétiques. Cette sonde est capable d'exciter les spins d'un échantillon. Durant le phénomène de relaxation l'aimantation des spins nucléaires précessent en émettant à l'autour un champ électromagnétique. Le NEMS à base de NTC, qui se trouve à une distance très petite de l'échantillon, va réagir en présence de ce champ électromagnétique et détecter le signal RMN. Cette expérience sera réalisée, en tenant compte de toutes les conditions imposées, comme par exemple : la distance microsonde-NEMS, la puissance injectée par la microsonde et l'adaptation de la fréquence des ondes injectées avec celle du nanotube de carbone et la fréquence de Larmor.

Pour réaliser l'objectif énoncé ci-dessus, nous allons caractériser la microsonde selon deux modes : mode de détection et mode d'émission. Dans le premier mode nous allons étudier la zone de détection en champ proche électromagnétique de la microsonde, en fonction de la distance d'un signal RMN. Ensuite, nous allons présenter le fonctionnement de la microsonde en mode d'émission. Cette étude nous sert à décrire l'injection des ondes électromagnétiques autour de la microsonde, qui provoque une distribution inhomogène des angles de basculement de l'aimantation des spins, en fonction de la distance. En guise d'application directe aux études précédentes, nous imagerons avec la microsonde, une petite goutte d'eau immergée dans un bain d'huile échantillon, en utilisant la spectroscopie localisée, sans intervenir les gradients. Nous utiliserons la microsonde dans les deux modes, pour exciter avec des impulsions électromagnétiques les noyaux de la matière étudiée et détecter le signal RMN, dû à la relaxation magnétique de ces noyaux.

CHAPITRE 1

NOTIONS PRÉLIMINAIRES

Sommaire

1.1	Résonance Magnétique Nucléaire	18
1.1.1	Principe de la spectroscopie RMN	18
1.1.2	Imagerie par Résonance Magnétique	22
1.1.3	Exemples de Séquences d'imagerie	24
1.2	Champ proche électromagnétique	27
1.2.1	Principe du champ proche	27
1.3	Nanosystèmes électromécaniques	
	à base de nanotube de carbone	31
1.3.1	Nanotubes de carbone	31

1.1 Résonance Magnétique Nucléaire

La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), découverte par Bloch [1] et Purcell [2] en 1946, est une méthode particulièrement intéressante puisqu'elle permet d'étudier les molécules sans perturber leur environnement. Cette technique exploite les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques, elle est utilisée par plusieurs disciplines : physique, chimie, biologie, agronomie,...

La première image réalisée en 1973 par P. Lauterbur [3], était le premier pas sur le chemin de la découverte de l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM). Cette dernière qui est basée sur le principe de la RMN, consiste à avoir une visualisation des perturbations d'aimantation d'un échantillon.

Dans cette section, le principe de la RMN est présenté. D'abord, nous commençons par les propriétés magnétiques des atomes, passant par l'aimantation des spins nucléaires d'un atome plongé dans un champ magnétique statique et son énergie d'absorption due à la résonance causée par une onde électromagnétique de fréquence dite fréquence de Larmor ν_0 . Enfin, nous expliquerons la formation de l'image IRM.

1.1.1 Principe de la spectroscopie RMN

1.1.1.1 Magnétisme nucléaire

il est un fait connu que, parmi les différents noyaux atomiques, une centaine isotopes possèdent un moment cinétique intrinsèque, appelé spin et s'écrit sous forme "I". Les noyaux atomiques, ^1H par exemple, de moment cinétique $I_H = 1/2$ placés dans un champ magnétique constant \vec{B}_0 ont des propriétés magnétiques, qui produisent un vecteur aimantation macroscopique \vec{M} de même sens que le champ appliqué. Cette aimantation résultante de différentes orientations des spins, qui sont quantifiées par le nombre quantique magnétique m, par rapport au champ B_0 . Ainsi que d'après l'équation de Boltzmann et à l'équilibre thermique, leurs niveaux d'énergie sont proportionnels au facteur $e^{\frac{-E_m}{k_B T}}$. L'aimantation macroscopique résultante de ces N spins est donnée par [4] :

$$M = N\gamma\hbar \frac{\sum_{m=-I}^I m e^{\frac{-E_m}{k_B T}}}{\sum_{m=-I}^I e^{\frac{-E_m}{k_B T}}} \quad (1.1)$$

E_m est l'énergie magnétique Joule, k_B est la constante de Boltzmann $1,23 \cdot 10^{-23} \text{ K}^{-1}$, T est la température absolue K, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ est la constante de Plank et γ est le rapport gyromagnétique [5]. Dans le cas des expériences classiques de la RMN du proton ($I = \frac{1}{2}$), nous avons la relation $E_m \ll k_B T$, alors que l'aimantation donnée par l'équation 1.2 peut être simplifiée par :

$$M = N\gamma^2\hbar^2 \frac{B_0}{4K_B T} \quad (1.2)$$

De l'équation précédente, on peut conclure que la sensibilité de la technique RMN peut être améliorée en augmentant l'amplitude du champ magnétique ou le nombre des spins N , ou bien en diminuant la température.

Comme toute particule, un noyau possède une charge et une masse, un moment cinétique et un moment magnétique. Ces deux derniers sont colinéaires et proportionnels entre eux et caractérisent le mouvement de rotation du noyau.

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad (1.3)$$

Le moment magnétique d'une population des noyaux plongés dans un champ magnétique \vec{B}_0 provoque un couple de forces $\vec{\Gamma}$ [5, 6] :

$$\vec{\Gamma} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}_0 \quad (1.4)$$

Et d'après la loi fondamentale de la dynamique, on peut écrire :

$$\frac{d\vec{I}}{dt} = \vec{\Gamma} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}_0 \quad (1.5)$$

Alors que d'après l'équation 1.3 on peut écrire la relation suivante :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \wedge \vec{B}_0 \quad (1.6)$$

D'après l'équation précédente, les noyaux animés de leur mouvement de spin ayant un moment magnétique $\vec{\mu}$, se comportent comme des gyroscopes lorsqu'ils sont plongés dans un champ magnétique \vec{B}_0 . Dans ce cas le moment cinétique \vec{I} subit une rotation autour de la direction du champ magnétique à une vitesse angulaire ω_0 dite "vitesse angulaire de Larmor", et le mouvement de rotation des moments magnétiques est dit "mouvement de précession de Larmor". D'où :

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (1.7)$$

1.1.1.2 Relaxation magnétique

Pour avoir le phénomène de relaxation, on se met à perturber le vecteur aimantation \vec{M} en envoyant des impulsions radiofréquences de fréquence ν , assimilable à une induction magnétique \vec{B}_1 tournant autour de l'axe qui porte le champ magnétique statique \vec{B}_0 . Cette impulsion de courte durée, permet de basculer l'aimantation globale d'un angle θ proportionnel à l'amplitude B_1 de l'induction magnétique et à sa durée τ , d'où :

$$\theta = \gamma \tau B_1 \quad (1.8)$$

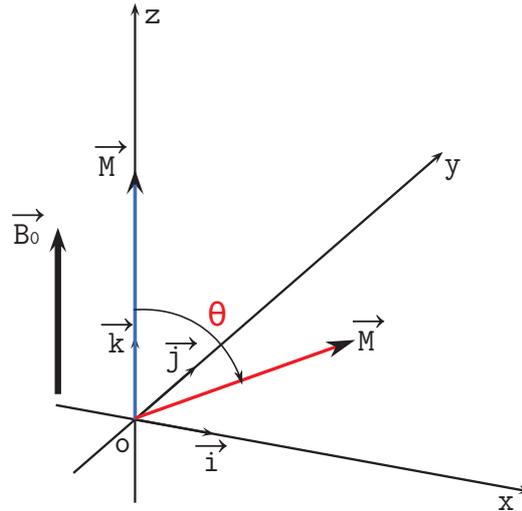


FIGURE 1.1 – Application des impulsions radiofréquences (\vec{B}_1) sur l'aimantation \vec{M} .

Si $\nu = \nu_0$, on est dans le phénomène de la "résonance magnétique nucléaire", où ν_0 est la fréquence de précession de Larmor : $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$. Ces impulsions qui peuvent être transmises à travers une bobine émettrice, provoquent une transition des noyaux d'un niveau énergétique vers l'autre. À cause de cette perturbation, \vec{M} étant polarisé par \vec{B}_0 suivant Oz, bascule et diminue de sa valeur initiale M_z , alors qu'apparaît en même temps une aimantation M_{xy} dans le plan xOy. Nous pouvons dire que les noyaux se trouvent dans une position énergétique défavorable après l'absorption de l'énergie fournie par les ondes électromagnétiques. Une fois, ces impulsions terminées, les spins précessent à la fréquence ν_0 et la composante M_z retourne vers sa valeur initiale suivant Oz.

C'est ce mouvement de retour à l'équilibre qu'on appelle Relaxation. Cette dernière se fait selon deux types :

Relaxation longitudinale

Après avoir excité les moments magnétiques des noyaux vers le plan xOy, la composante M_z vaut 0. Donc ce type de relaxation explique le retour de M_z vers l'état d'équilibre suivant Oz. Cette croissance est faite avec une constante de temps T_1 appelée : temps de relaxation longitudinale. Alors l'expression de l'aimantation est sous la forme :

$$M_z = M_0(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (1.9)$$

Relaxation transversale

Durant la relaxation des noyaux, M_{xy} tend à diminuer vers une valeur nulle dans le plan xy. Ce retour se fait avec une constante de temps notée T_2 : temps de relaxation transversale. On peut écrire l'aimantation sous la forme :

$$M_{xy} = M_0 e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (1.10)$$

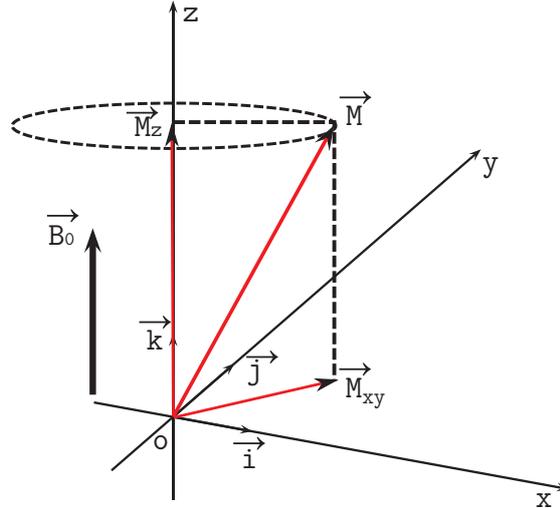


FIGURE 1.2 – Représentation du phénomène de relaxation magnétique : composantes longitudinale et transversale de l'aimantation.

1.1.1.3 Observation du signal RMN

La relaxation de l'aimantation est due à la présence du champ magnétique statique. Donc les moments magnétiques exercent un mouvement oscillant, ce qui induit dans la bobine de réception une variation de flux proportionnelle à l'aimantation transversale M_{xy} . Cette bobine a un double fonctionnement, après l'émission de l'onde radiofréquence ν_0 , elle peut jouer le rôle d'un récepteur pour effectuer la mesure du signal RMN.

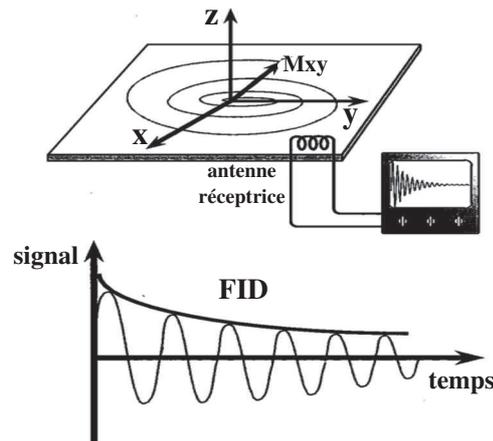


FIGURE 1.3 – Signal RMN enregistré.

Ce signal appelé Signal d'Induction Libre (SIL) ou bien Free Induction Decay (FID), correspond à la force électromotrice induite dans la bobine. Il présente une décroissance exponentielle au cours du temps dont la vitesse est directement liée à T_2 .

La transformée de Fourier de ce signal nous fournit un spectre, image des propriétés physico-chimiques de l'échantillon étudié.

1.1.1.4 Déplacement chimique

Au début de cette section, on a vu que la vitesse angulaire de Larmor ω_0 dépend de l'intensité du champ magnétique \vec{B}_0 et du noyau considéré, ce qui donne l'expression de la fréquence de Larmor :

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0. \quad (1.11)$$

Le signal RMN d'un noyau est caractérisé par une deuxième fréquence appelée fréquence effective ν_{eff} , provoquée par un champ magnétique B_{eff} . Cet effet provient des électrons entourant le noyau étudié qui créent un champ magnétique supplémentaire B_{induit} interagissant avec le champ B_0 . Alors le champ ressenti par le noyau se modifie grâce à ces perturbations, donnant un champ B_{eff} qui est inférieur à B_0 et ceci est traduit par l'expression suivante :

$$B_{eff} = B_0(1 - \sigma) \quad (1.12)$$

où σ est la constante d'écran dépendant de l'environnement électronique du noyau.

D'après les deux équations précédentes, on peut tirer l'expression de la fréquence de résonance effective qu'elle peut s'écrire comme suit :

$$\nu_{eff} = \frac{\gamma}{2\pi}(1 - \sigma)B_0 \quad (1.13)$$

Cette différence entre les fréquences de résonance (ν_{eff} et ν_0) due à la densité électronique au voisinage du noyau, provoque un effet appelé un déplacement chimique δ . Cette grandeur exprimée en parties par million (ppm) peut être donnée par la relation suivante :

$$\delta = \frac{\nu - \nu^{TMS}}{\nu^{TMS}} 10^6 \quad (1.14)$$

où ν^{TMS} est la fréquence de résonance des protons de la molécule TetraMethyl Silane (TMS), cette substance est prise comme référence pour les noyaux 1H , ^{13}C et ^{29}Si , dont le déplacement chimique vaut $\delta=0$.

1.1.2 Imagerie par Résonance Magnétique

Un échantillon peut être imagé à partir d'un signal RMN local (IRM). Puisque la fréquence de précession dépend du champ magnétique local provenant de l'échantillon, l'aimantation en IRM est réalisée en faisant varier spatialement le champ magnétique (\vec{B}_0) à chaque endroit de l'espace à imager. Ensuite, les signaux détectés sont discriminés en fonction de leur fréquence de résonance suivant leur emplacement d'émission. Pour former l'image IRM, on doit appliquer trois types de gradients orthogonaux et linéaires :

- le gradient de sélection de coupe (Gs)
- le gradient de codage de phase (Gp)
- le gradient de lecture (Gr)

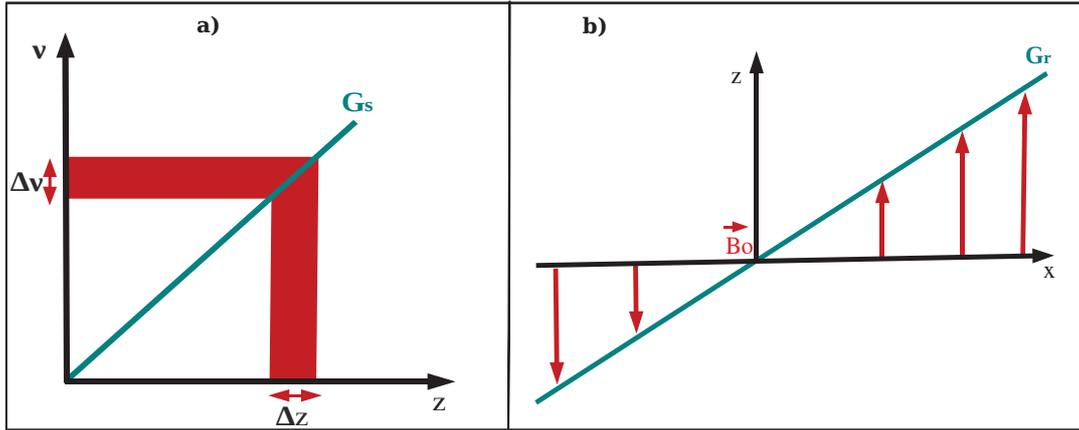


FIGURE 1.4 – a) L'épaisseur de la coupe est déterminée par l'excitation $\Delta\nu$ et la valeur du gradient G_s , b) le gradient de lecture est donné par la variation du champ magnétique en fonction du vecteur position suivant Ox .

Le gradient de sélection de coupe permet de sélectionner un plan, dit plan de coupe. Ce gradient s'ajoute au champ \vec{B}_0 , ce qui permet de différencier les spins des atomes d'un plan selon leur fréquence. Ces spins vont basculer dans le plan transversal à cause d'une excitation RF dite sélective avec une fréquence correspondante à celle des atomes de la coupe sélectionnée. L'épaisseur de cette coupe peut être écrite sous la forme suivante :

$$\Delta z = \frac{2\pi\Delta\nu}{\gamma G_s} \quad (1.15)$$

où γ est le rapport gyromagnétique.

Les gradients de codage de phase et de lecture permettent de discriminer, selon leur position dans le plan xy , les spins précessants dans le plan d'intérêt. En appliquant le premier selon l'axe Oy , les spins se déphasent à cause de l'accroissement de leur fréquence de précession selon leur position suivant cette direction. Quand le gradient de phase s'arrête, les spins restent déphasés. Pour réaliser le codage selon l'axe Ox , on applique le gradient de lecture. Ce gradient fait varier l'amplitude B_0 tout le long de l'axe Ox et permet de faire précesser les spins à différentes fréquences selon leur position.

L'application de deux gradients (phase et lecture) conduit à un codage spatial de l'information. Les données obtenues qui sont analysées dans le domaine fréquentiel reconstituent ce qui est appelé l'espace de Fourier ou espace k . Ce dernier définit alors une image complexe notée par :

$$S(n, m) = \iint A(x, y) e^{i\Phi(x, y, n, m)} dx dy \quad (1.16)$$

où n et m sont les positions dans l'espace k , (x,y) est la position dans le domaine spatial, A le module et Φ la phase. L'image IRM est obtenue par :

$$I(x, y) = E(x, y, z) = \sum_{n=-\frac{N_x}{2}}^{\frac{N_x}{2}-1} \sum_{m=-\frac{N_y}{2}}^{\frac{N_y}{2}-1} S(n, m) e^{-i\Phi(x,y,n,m)} \quad (1.17)$$

où N_x et N_y sont les nombres de points des gradients de lecture et de phase.

1.1.3 Exemples de Séquences d'imagerie

La séquence d'imagerie est un chronogramme décrivant la chronologie des impulsions radiofréquences et des gradients permettant la localisation. Différentes séquences d'imagerie ont été développées afin de couvrir le large champ d'application de l'IRM. Nous citons dans cette partie deux séquences de base, que je vais utiliser par la suite : la séquence écho de spin et la séquence écho de gradient.

1.1.3.1 Séquence écho de spin

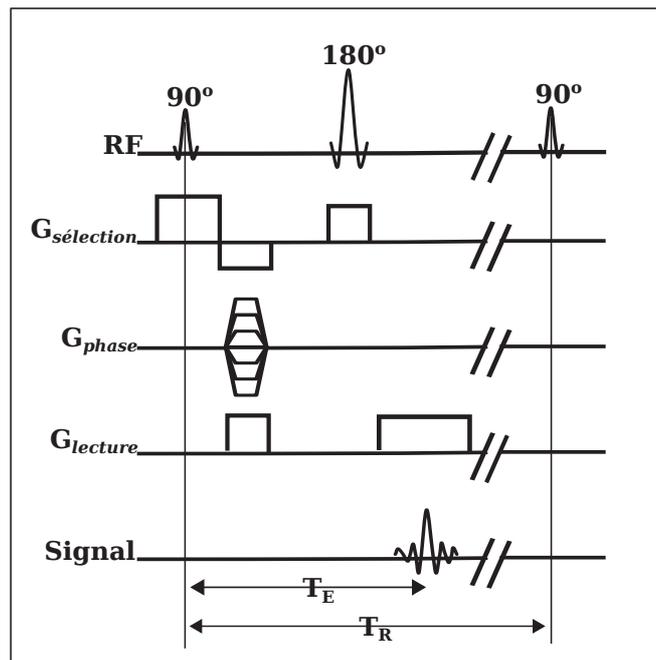


FIGURE 1.5 – Chronogramme de la séquence d'écho de spin.

Cette séquence consiste à appliquer deux impulsions RF successives. Elle permet d'obtenir un écho de spin insensible aux inhomogénéités du champ magnétique. Au moment d'une application d'une impulsion RF (B_1), dont l'angle de basculement est $\theta=90^\circ$ et du gradient de sélection de coupe, tous les spins de la tranche sélectionnées sont basculés. À l'arrêt de cette excitation, l'aimantation basculée revient à son état d'équilibre thermique, sous l'influence des phénomènes de relaxation que nous avons

déjà décrit. Pour coder chaque point du plan on réalise simultanément un gradient de phase à différentes amplitudes et un gradient de lecture de préphasage. $\frac{T_E}{2}$ (T_E = temps d'écho) plus tard, les spins se déphasent. L'application d'un second pulse RF ($\theta=180^\circ$) permet d'inverser dans le plan transverse les phases des spins où ils se refocalisent partiellement au temps T_E , et dont les contributions au signal de RMN s'ajoutent pour former l'écho. Cette deuxième impulsion permet de s'affranchir du déphasage dû aux inhomogénéités constantes $\gamma\Delta B_0$ de B_0 . À l'instant T_E l'amplitude du signal est donc :

$$s(t) = M_{xy} e^{-\frac{T_E}{T_2}} \quad (1.18)$$

Pour accélérer une acquisition d'une image, on peut supprimer les impulsions d'angle 180° . Le signal est alors obtenu sous la forme d'un écho de gradient.

1.1.3.2 Séquence écho de gradient

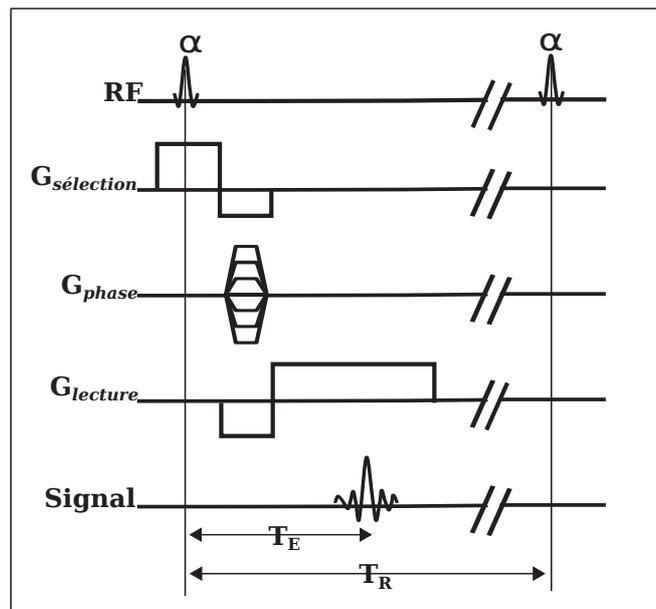


FIGURE 1.6 – Chronogramme de la séquence d'écho de gradient.

On peut distinguer la séquence d'écho de gradient de la séquence écho de spin, par l'application d'une impulsion RF en général inférieure à 90° et par l'absence d'un autre pulse de refocalisation de 180° . La sélection de la coupe se fait par l'application d'un pulse de sélection et d'un gradient de sélection. Ce dernier est inversé pour rephaser tous les spins de la coupe excitée. Ensuite, un gradient de phase est appliqué, dans le même intervalle de temps pour coder chaque point de la coupe sélectionnée. Après un gradient de lecture de déphasage est appliqué simultanément, le premier lobe de ce gradient permet d'accélérer le déphasage de l'aimantation

transversale et le deuxième lobe permet un réphasage partiel des spins pour un temps de répétition T_R et un temps de relaxation T_1 donnés. Des gradients supplémentaires sont réalisés après l'acquisition de l'écho de gradient afin de détruire l'aimantation transversale résiduelle.

L'expression du signal RMN obtenue d'après l'utilisation de la séquence écho de gradient est donnée par [7] :

$$S = M_0 \times \frac{(1 - e^{-\frac{T_R}{T_1}})}{1 - e^{-\frac{T_R}{T_1}} \cos\theta} \sin\theta \quad (1.19)$$

avec θ est l'angle de bascule, T_1 et T_R sont respectivement les temps de relaxation longitudinale et le temps de répétition entre deux impulsions consécutives.

En répétant cet enchaînement, il existe un angle de bascule optimal permettant d'obtenir un maximum de signal. La relation entre l'angle de bascule optimal et le T_R suit la formule de l'angle de Ernst [8] :

$$\cos\theta_E = e^{-\frac{T_R}{T_1}} \quad (1.20)$$

Avec cet angle de basculement, nous appliquons une séquence FLASH 2D : c'est une séquence d'écho de gradient avec destruction de l'aimantation transversale résiduelle. Cette séquence permet d'avoir des images rapides pour des temps d'acquisitions courts. Grâce aux faibles angles de bascule, le T_R peut être fortement réduit par rapport à une séquence d'écho de spin.

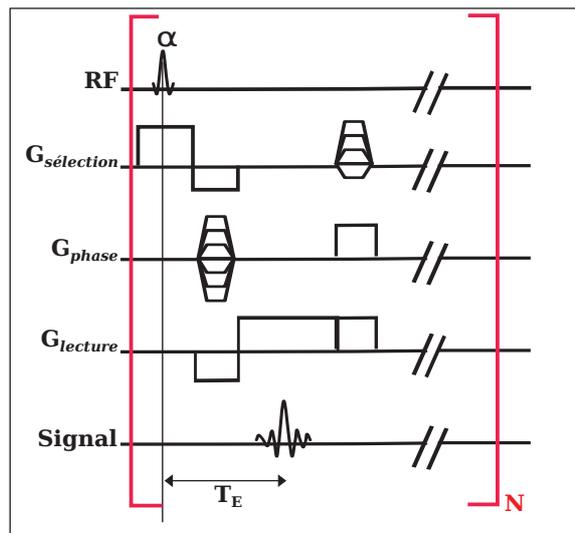


FIGURE 1.7 – Chronogramme de la séquence FLASH 2D.

1.2 Champ proche électromagnétique

La spectroscopie et imagerie RMN consiste à utiliser des sondes, des échantillons et les distances antenne/échantillon de dimensions largement sub-longueur d'onde. Ceci nous conduit à se placer dans la zone de champ proche électromagnétique du phénomène. À partir des travaux établis en optique sur le champ proche, nous allons exprimer cette conséquence pour l'IRM/RMN.

À cause de la nature ondulatoire de la lumière, une limite fondamentale de résolution est identifiée par Abbe en 1873 [9]. Cette limite montre une incapacité à étudier des objets de taille inférieure à la demi-longueur d'onde. Rayleigh a reformulé cette limite [10] en montrant que deux sources de lumière monochromatiques ponctuelles distantes de \mathbf{d} peuvent être discernées distinctement par un microscope optique si et seulement si, \mathbf{d} est supérieure à

$$\delta = 0.61 \frac{\lambda}{n \sin \theta} \quad (1.21)$$

où λ est la longueur d'onde, $n \sin \theta$ caractérise l'ouverture numérique du microscope.

Plusieurs méthodes basées sur la microscopie optique ont été proposées pour dépasser la limite de résolution, et étudier des objets de taille sub-longueur d'onde.

La microscopie en champ proche qui est une technique locale surfacique et non volumique, permet d'obtenir des résolutions inférieures à la longueur d'onde. Elle consiste à imager localement, à travers une sonde, le champ électromagnétique diffusé par l'objet.

Dans le paragraphe suivant, nous allons expliquer le principe du champ proche électromagnétique.

1.2.1 Principe du champ proche

Le champ diffracté par un objet éclairé par une onde électromagnétique de longueur d'onde λ , est composé de deux types d'ondes :

- les ondes progressives (ou radiatives) associées aux larges détails de l'objet
- les ondes évanescentes (ou non-radiatives) associées aux plus petits détails de l'objet

On définit le champ proche comme étant une zone où les ondes évanescentes sont dominantes et restent confinées à la surface de l'objet, tandis que le champ lointain est la zone des ondes progressives qui peuvent se déplacer loin de la surface de l'objet.

1.2.1.1 Notion de résolution (domaine optique)

Dans l'introduction de cette section, nous avons vu que la microscopie optique classique possède une limite de résolution, exprimée par le critère de Rayleigh.

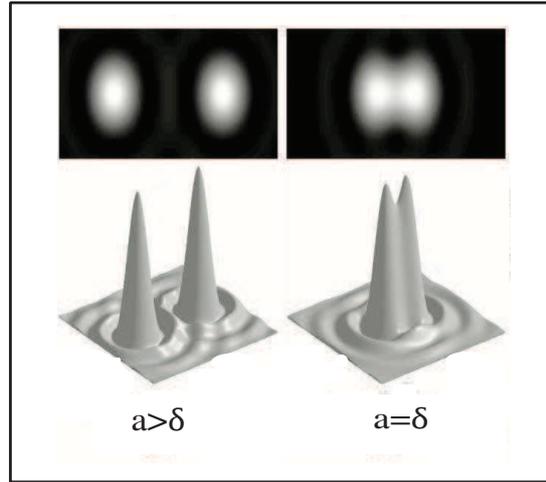


FIGURE 1.8 – Figure de diffraction de deux sources ponctuelles dans deux cas $d > \delta$ et $d = \delta$ avec $\delta = 0.61 \frac{\lambda}{n \sin \theta}$ la limite de résolution et d la distance qui les séparent.

D'après celui-ci, il existe une distance minimale que l'on ne peut pas atteindre pour séparer deux sources lumineuses distinctes. Pour améliorer la résolution, on peut modifier un des trois paramètres :

- Réduire la longueur d'onde d'excitation
- Augmenter l'indice de réfraction
- Augmenter l'ouverture numérique du microscope

E. Synge [11] a exposé, en 1928, une idée permettant de franchir la limite de résolution (ou limite de diffraction). Cette idée consiste à éclairer localement, à travers une fente de dimension sub-longueur d'onde, un échantillon placé à une distance inférieure à la longueur d'onde. J.J Greffet [12], a proposé une approche théorique sur le champ proche et il a montré comment la limite de résolution peut être outrepassée.

Considérons un objet situé dans le plan $z=0$ éclairé par une onde électromagnétique monochromatique de pulsation ω issue de la partie du plan $z < 0$ et se propageant dans le vide suivant le sens $z > 0$. On suppose que le champ électrique est connu dans le plan de l'objet, il faut chercher le champ en un point z quelconque au delà de l'objet ($z > 0$), que l'on note :

$$E(x, y, z, t) = E(x, y, z) e^{-i\omega t} \quad (1.22)$$

La propagation de ce champ est traitée en théorie de la diffraction par utilisation du principe de Huyghens-Fresnel, qui repose sur une décomposition en ondes sphériques du champ diffracté. En plus, ce champ est une solution de l'équation d'Helmholtz [13, 14], tirée des équations de Maxwell :

$$\nabla^2 E - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0 \quad (1.23)$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide.

Une solution de cette équation est donnée par l'expression de diffraction de Sommerfeld pour $z=cte>0$, sous la forme suivante :

$$E(x, y, z) = \iint_{-\infty}^{+\infty} F(\alpha, \beta, z) e^{i(\alpha x + \beta y)} d\alpha d\beta. \quad (1.24)$$

où F est la transformée de Fourier du champ E . En reportant (1.18) dans (1.17), on obtient :

$$\frac{\partial^2 F(\alpha, \beta, z)}{\partial z^2} + \gamma^2 F(\alpha, \beta, z) = 0, \quad (1.25)$$

avec :

$$\gamma^2 = \frac{\omega^2}{c^2} - \alpha^2 - \beta^2. \quad (1.26)$$

La solution générale de l'équation différentielle (1.19) s'écrit sous forme :

$$F(\alpha, \beta, z) = A(\alpha, \beta) e^{i\gamma z} + B(\alpha, \beta) e^{-i\gamma z}. \quad (1.27)$$

Puisque le champ électrique se propage dans le sens $z>0$, alors que le terme $B(\alpha, \beta)$ est nul et donc la constante $A(\alpha, \beta)$ est la transformée de Fourier du champ électrique dans le plan de l'objet $z=0$, d'où on peut l'écrire sous la forme suivante :

$$E(x, y, 0) = \iint_{-\infty}^{+\infty} A(\alpha, \beta) e^{i(\alpha x + \beta y)} d\alpha d\beta. \quad (1.28)$$

Finalement, l'expression du champ électrique diffracté et supposé connu en $z=0$, se propageant dans le demi-espace $z>0$, s'écrit sous forme :

$$E(x, y, z) = \iint_{-\infty}^{+\infty} F(\alpha, \beta, 0) e^{i(\alpha x + \beta y + \gamma z)} d\alpha d\beta. \quad (1.29)$$

Ainsi, ce champ peut s'exprimer comme une superposition d'ondes planes ayant chacune une amplitude $F(\alpha, \beta, 0)$ et un vecteur d'onde $\vec{k}=(\alpha, \beta, \gamma)$ dont les composantes satisfont la loi de dispersion dans le vide.

En fait, cette propagation est conditionnée par la valeur des fréquences spatiales α et β dans le plan de l'objet xOy , et γ étant une fonction liée à ces dernières (voir équation 1.20), on peut obtenir deux types de propagation selon γ :

- γ est réel : on a affaire à des ondes planes homogènes (ou ondes de basses fréquences spatiales) se propageant, sans atténuation, dans le sens $z>0$.

$$\alpha^2 + \beta^2 \leq \frac{\omega^2}{c^2} = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2. \quad (1.30)$$

- γ est imaginaire pur : on a affaire à des ondes planes inhomogènes (ou ondes de hautes fréquences spatiales) qui s'atténuent exponentiellement selon z , et se propagent sans atténuation suivant (x, y) . Elles sont également appelées ondes évanescentes.

$$\alpha^2 + \beta^2 > \frac{\omega^2}{c^2} = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2. \quad (1.31)$$

Les ondes du premier type, sont détectables à des distances grandes par rapport à la longueur d'onde. On parle de la zone des ondes progressives, c'est la zone du champ lointain. Par contre, les ondes de l'autre type ne peuvent être collectées qu'en deçà d'une longueur d'onde, égale à γ^{-1} . Cette longueur détermine la zone du champ proche.

Un objet quelconque génère les deux types d'ondes. Les ondes progressives peuvent être collectées en champ lointain, à des distances grandes devant la longueur d'onde, c'est ce qu'on appelle détection en microscopie classique. En diminuant cette distance inférieure à $\frac{\lambda}{2\pi}$, on s'approche de la limite de résolution, où ces ondes peuvent contenir des informations et leur amplitude n'est pas négligeable devant celles des ondes progressives. Ces ondes doivent être collectées localement, en utilisant un détecteur "sonde" situé à une distance inférieure à la longueur d'onde.

Les dispositifs en champ proche peuvent être classés selon leur mode de fonctionnement en deux catégories :

- dispositif fonctionnant en mode émission
- dispositif fonctionnant en mode de détection.

Le principe de fonctionnement des deux dispositifs est le même, il suffit d'inverser les rôles de l'objet et de la sonde pour passer de l'un à l'autre. En mode de détection [15], les ondes évanescentes confinées à la surface de l'objet sont transformées en ondes progressives par la sonde, et réciproquement les ondes évanescentes émises par la sonde se transforment par diffraction sur l'objet en ondes progressives [16]. La résolution des dispositifs en champ proche dépend de la distance sonde/objet et de la taille de la sonde par rapport à l'objet.

Le champ électrique varie en fonction d'une exponentielle décroissante en fonction de la distance ($e^{-\gamma z}$), en champ proche, pour de petits objets diffractants (γ est imaginaire).

1.3 Nanosystèmes électromécaniques à base de nanotube de carbone

Depuis un certain nombre d'années, les nanomatériaux apparaissent dans divers applications électroniques notamment dans le domaine hyperfréquence. Les nanotubes de carbone (NTC), nano-feuilles de verres, nano particules métalliques, etc..., font partie des nanomatériaux.

Les NEMS (NanoSystèmes ÉlectroMécaniques ou Nano ElectroMechanical Systems) sont réalisés à partir d'éléments de taille nanométrique (pont, poutre, etc...). Ils permettent d'obtenir un degré de miniaturisation, une puissance consommée, une rapidité de fonctionnement inégale et une durée de vie remarquable. Grâce à la combinaison de propriétés exceptionnelles telles que, très petite dimension, unidimensionnalité, faible masse, rigidité exceptionnelle, flexibilité, conductivité électrique, stabilité chimique, les NTC sont de très bon candidats pour les NEMS [17].

Les NEMS sont spécifiés comme tout système ayant au moins une dimension nanométrique, pour lequel il existe un couplage électromécanique qui peut être dû à l'actionnement d'un élément mécanique par une excitation électrostatique. De plus, l'adjonction de NTC aux NEMS leur donnent une excellente durée de vie et une capacité à détecter une onde radiofréquence (RF) [18], puisque les NTC réagissent en présence d'un champ électromagnétique.

Dans cette section, nous débuterons par une introduction générale sur les NTC et la description de leur structure cristalline. Ensuite, nous décrirons leur propriétés électrique et mécanique.

1.3.1 Nanotubes de carbone

La découverte des nanotubes de carbone est principalement attribuée à Sumio Iijima en 1991[19]. À l'aide d'un microscope électronique à transmission (MET) haute résolution, Iijima a synthétisé une suite de fullerènes par la méthode de l'arc électrique[20, 21, 22] (figure 1.12). Il a identifié des tubes de quelques nanomètres de diamètre, constitués de plusieurs parois de carbone graphitique. Pour avoir un NTC monoparois, il faut ajouter des catalyseurs métalliques dans les électrodes de carbone entre lesquelles se produit l'arc électrique.

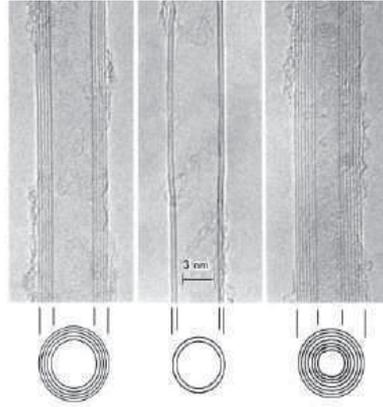


FIGURE 1.9 – Observation au MET de nanotubes de carbone multiparois[19].

Le NTC est constitué d'une ou de plusieurs feuilles de graphène enroulées sur elles-mêmes. Alors on identifie deux types de nanotube : le premier résulte d'un enroulement d'une seule feuille de graphène, on le nomme nanotube mono-feuillet (Single wall carbon Nanotube : SWCNT). Dans le deuxième type, plusieurs feuilles de graphène enroulées sur elles-mêmes, donnent un nanotube multi-feuillets (Multi Wall Carbon Nanotube : MWCNT)[23] (figure 1.13).

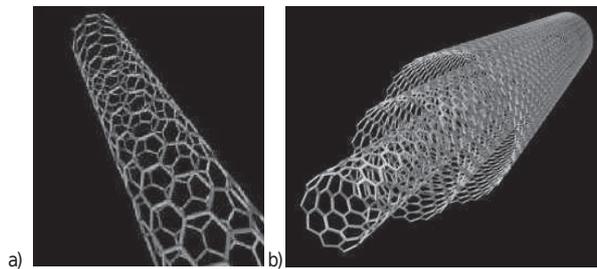


FIGURE 1.10 – Enroulement de feuilles de graphène pour la formation d'un nanotube mono-feuillet (a) et multi-feuillets(b)).

1.3.1.1 Structure cristalline

Pour décrire la structure géométrique des NTC, on choisit le cas d'un SWCNT. La feuille de graphène (ou bien plan de graphène) est le seul élément qui constitue le SWCNT, elle possède une structure dite "nid d'abeille" qui est formée d'une chaîne hexagonale de carbone (benzène). \vec{a}_1 et \vec{a}_2 sont les vecteurs de base du plan de graphène, m et n sont les indices d'Hamada qui déterminent les propriétés géométriques du nanotube [24], le vecteur chiral (ou vecteur d'enroulement) \vec{C}_h est le vecteur qui relie deux positions cristallographiquement équivalentes du feuillet de graphène, et \vec{T} est le vecteur de translation perpendiculaire à \vec{C}_h et parallèle à l'axe d'enroulement.

$$\vec{C}_h = m.\vec{a}_1 + n.\vec{a}_2 \quad (1.32)$$

Les nanotubes sont classifiés en trois catégories selon la valeur du couple (n,m) :

- nanotubes "Armchairs" ou "achiraux" : $n=m$,
- nanotubes "Zig-zags" : $n=0$,
- nanotubes "Chiraux" : $n \neq m \neq 0$.

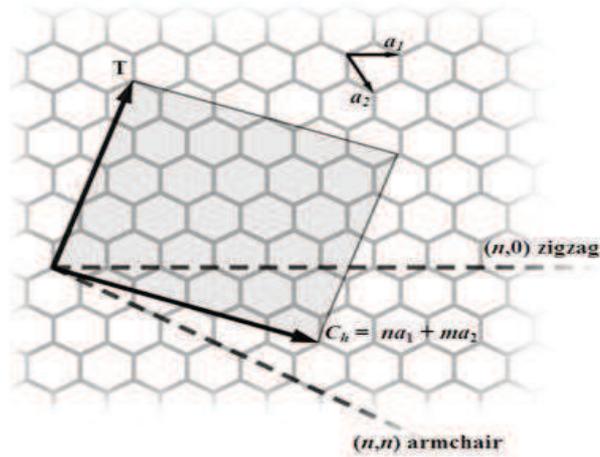


FIGURE 1.11 – Schéma de principe de l'enroulement d'une feuille de graphène.

Ces différentes catégories de nanotubes présentent plusieurs propriétés (électriques, mécaniques, et thermiques), qui seront développées dans les parties suivantes.

1.3.1.2 Propriétés électriques

Comme nous avons vu précédemment, la structure cristalline du nanotube de carbone est déduite de celle du graphène. Alors nous pouvons suivre le même raisonnement pour introduire les propriétés électriques des NTC.

D'abord, la structure de bande du graphène est divisée par le niveau de Fermi ($E_F = 0$) en deux bandes : bande de valence et bande de conduction correspondant respectivement aux énergies négatives et positives. En six points ces deux bandes se touchent (figure 1.15). C'est ce qu'on appelle "première zone de Brillouin".

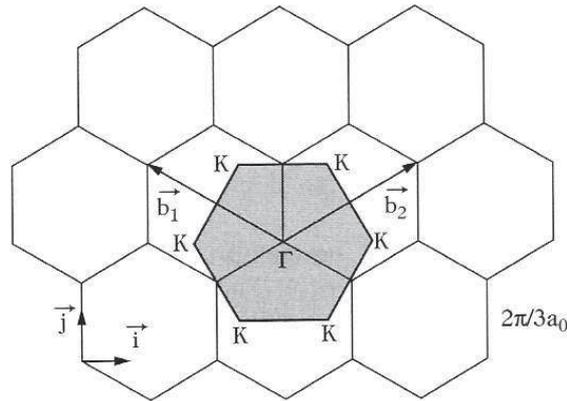


FIGURE 1.12 – Première zone de Brillouin du graphène.

Le vecteur de chiralité \vec{C}_h joue un rôle très important pour présenter les propriétés électriques d'un nanotube monoparois et surtout les indices d'Hamada (m,n) , à travers la relation $m-n$ [25] :

- $m-n=3p$: SWCNT est métallique,
- $m-n \neq 3p$: SWCNT est semi-conducteur. Avec $p \in \mathbf{Z}$.

Les nanotubes de type Armchair ($m=n$) sont tous métalliques, et les autres types (Zig-zag et chiral) peuvent être semi-conducteurs ou métalliques. En leur appliquant un courant électrique, les nanotubes métalliques absorbent une densité de courant très élevée de l'ordre de 10^9 A.cm^{-2} [25]. Les nanotubes semi-conducteurs correspondent à des fils unidimensionnels dans lesquels les électrons se propagent sans dispersion provoquant leur propre mobilité balistique. Cette qualité leur confère une place importante dans la réalisation des transistors à grande fréquence de fonctionnement.

Le MWCNT a beaucoup plus de probabilité d'être métallique [26, 27]. Une fois ce nanotube multiparois est polarisé par une tension électrique, seule la couche externe se met en contact avec les réservoirs d'électrons. Alors il se comporte comme un nanotube monoparois de gros diamètre et peut être facilement connecté, mais sa résistance mécanique devient faible devant celle du SWCNT [28, 29].

1.3.1.3 Propriétés mécaniques

Plusieurs études expérimentales ont été faites pour décrire les propriétés mécaniques exceptionnelles des nanotubes de carbone. Une de ces études consiste à estimer expérimentalement le module de Young en mesurant l'amplitude de vibration thermique des MWCNT par microscopie électronique à transmission (MET) [30]. Une autre étude plus récente a permis de mesurer le module d'Young à l'aide d'un microscope à force atomique [31]. Deux autres faites plus tard, sur des NTC synthétisés par deux méthodes différentes : ablation laser et CVD (Chemical Vapor

Deposition), la première consiste à exciter des faisceaux de SWCNT par un champ électrique [32] et la deuxième s'appuie sur l'observation des MWCNT par microscopie optique [33].

Poncharal et al. [34] ont réalisé une étude basée sur des MWCNT synthétisés par arc électrique, résonants à cause d'une excitation électrostatique. Cela a permis de mesurer le module d'Young à partir de la fréquence de résonance du NTC dans un MET, fixé par une seule extrémité, et il est mis en mouvement grâce à un champ électrique appliqué entre deux électrodes en or où l'une d'entre elles maintient le nanotube. Pour une amplitude du champ statique le NTC fléchit et lorsque l'amplitude du champ électrique devient alternatif le nanotube est mis en mouvement oscillatoire. En faisant varier la fréquence du champ, l'amplitude de l'oscillation augmente jusqu'à atteindre la résonance.

Parmi les autres qualités les NTC présentent, une flexibilité extraordinaire (mouvement oscillatoire), malgré leur grande rigidité [35, 36].

CHAPITRE 2

CARACTÉRISATION D'UN NEMS À BASE DE NANOTUBE DE CARBONE

Sommaire

2.1	Introduction	38
2.2	Émission de champ	38
2.3	Fabrication des dispositifs	40
2.4	Caractérisation d'un NEMS à base de NTC	40
2.4.1	Expérimentation et Résultats	45
2.4.2	Caractérisation du NEMS en émission de champ	45
2.4.3	Détection du signal RF	46
2.5	Conclusion	48

2.1 Introduction

Les NEMS à base de NTC sont des dispositifs qui présentent des propriétés intéressantes comme un couplage électromécanique : une excitation électrique permet de créer une excitation mécanique (vibration du nanotube) que l'on souhaite mettre à profit ici dans le cadre de la RMN.

Dans ce type de systèmes, les nanotubes utilisés sont multifeuillets, synthétisés par arc électrique, fixés à une extrémité et libre de l'autre côté. Le NTC est mis en mouvement par un champ électrique appliqué entre deux électrodes en or, l'une de ces électrodes maintient le NTC par son extrémité. En appliquant ce champ statique le NTC fléchit (se comporte comme une poutre) et commence à émettre des électrons par sa deuxième extrémité libre. Nous observons alors un phénomène appelé "émission de champ".

Ce phénomène est un processus quantique résultant de la nature ondulatoire des électrons. Lorsque le champ électrique est alternatif le nanotube est mis en mouvement oscillatoire. En balayant la fréquence du champ à la résonance mécanique du NTC, l'amplitude de l'oscillation du nanotube augmente.

Dans ce chapitre, nous allons présenter le phénomène de l'émission de champ, ensuite nous décrirons les étapes de la technologie des NEMS, et nous présenterons les différentes procédures suivies pour caractériser ces systèmes sous l'effet de l'émission de champ et déterminer leur fréquence de résonance. Enfin, nous introduirons un nouveau type de sondes RMN qui est de taille nanométrique et qui détecte, en champ proche, un signal RMN.

2.2 Émission de champ

Le phénomène d'émission de champ a été observé pour la première fois au début du XX^e siècle. Il consiste à extraire des électrons d'un matériau sous l'application d'un fort champ électrique sans apport d'énergie thermique [37]. En 1928, R.H. Fowler and L.W. Nordheim ont présenté un modèle théorique pour estimer la densité de courant électronique d'une surface métallique soumise à un champ électrique [38, 39, 40]. On utilise ce modèle pour décrire le comportement d'un matériau en émission de champ comme par exemple le nanotube de carbone.

Depuis leur découverte, l'émission de champ des nanotubes de carbone a été très étudiée [41, 42, 43, 44]. En effet, leurs formes géométriques et leurs propriétés telles qu'une forte conductivité électrique, une grande stabilité thermique et une haute résistance mécanique font de ce matériau un émetteur de champ idéal [45, 46, 47].

Pour extraire les électrons d'un solide métallique, nous pouvons suivre deux méthodes différentes. La première consiste à chauffer le solide à température élevée

(émission thermoélectronique) et la deuxième méthode repose sur l'application d'un champ électrique suffisamment élevé pour extraire les électrons, c'est l'émission de champ à laquelle nous nous adressons.

L'application de la théorie de Fowler-Nordheim [48], montre que l'émission de champ n'a pas besoin d'énergie supplémentaire (type radiative ou thermique) pour maintenir le processus d'émission électronique par effet tunnel à travers la barrière de potentiel du vide. De plus, en présence d'un très grand réservoir d'électrons proche du niveau de Fermi d'un métal, on peut calculer la densité de courant maximale, dans la limite où la largeur de barrière de potentiel du vide vaut 1 (la barrière est éliminée par l'application du champ électrique). La valeur maximale de la densité de courant J_{FNmax} peut être donnée par l'équation suivante [49] :

$$J_{FNmax} = \frac{\pi em E_F^2}{h^3}, \quad (2.1)$$

m et e sont respectivement la masse et la charge de l'électrons, h la constante de Planck et E_F est l'énergie de Fermi. I_{FN} est la valeur de l'intensité de courant mesurée, elle vaut :

$$I_{FN} = A J_{FN}, \quad (2.2)$$

où A est la surface émissive de l'émetteur.

Pour avoir la valeur du champ électrique appliqué, il existe une deuxième grandeur physique mesurable, c'est la tension V, où $E=\beta V$ et β est le facteur d'amplification de champ. Par conséquent, il est utile de tracer la courbe expérimentale de Fowler-Nordheim, elle est présentée par l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{I_{FN}}{V^2}\right) = \ln\left(\frac{Ae^2\beta^2}{16\pi^2\hbar\phi t^2(y)}\right) - \frac{4\sqrt{2m}\phi^{3/2}}{3\hbar e^{-1/2}\beta} \frac{1}{V} = \alpha_0 + \alpha_{FN} \frac{1}{V} \quad (2.3)$$

avec α_{FN} le coefficient directeur d'une fonction linéaire. Ainsi, ce coefficient ne dépend que du facteur amplification β et de travail de sortie ϕ . Expérimentalement, on peut accéder au travail de sortie d'un matériau d'après les courbes I-V en représentation de Fowler-Nordheim. Alors, il suffit de calculer le facteur d'amplification.

Il existe une relation entre le champ électrique appliqué à l'extrémité de la pointe de l'émetteur et le facteur d'amplification :

$$E = \beta V = \gamma F = \gamma \frac{V}{d} \quad (2.4)$$

où F est le champ électrique uniforme, β et γ sont deux facteurs qui amplifient le champ E, de plus ils ne dépendent que de la géométrie de l'émetteur (longueur, rayon de courbure et la forme du substrat sur lequel il repose)[50, 51, 52]. D'après cette équation, nous constatons que le facteur β est de dimension $[L]^{-1}$.

2.3 Fabrication des dispositifs

On peut obtenir deux types de NEMS à base de NTC. Le premier est basé sur un nanotube de carbone suspendu et fixé entre deux électrodes de contact (doubly clamped)[53]. Pour le deuxième type de NEMS, le NTC est fixé par une seule extrémité et libre de l'autre (singly clamped)[18].

Dans cette partie, nous allons décrire la fabrication des dispositifs du second type. Cette technique a été développée en 2006 par le groupe de Zettl au Laboratoire de Berkeley, avec lequel nous collaborons sur ce projet.

La fabrication des NEMS à base de NTC multiparois est facilitée par une nouvelle méthode d'orientation des nanotubes [54].

La figure suivante révèle les différentes étapes de fabrication. Dans une première étape, un substrat Si couvert de SiO_2 est recouvert par une couche de résine (souvent PMMA). Dans une seconde étape, des motifs sont gravés dans la résine par lithographie électronique (ebeam). Ensuite, la solution de nanotubes de carbone synthétisés par la méthode de l'arc électrique est dispersée sur la surface suivant la même direction des motifs, dont les nanotubes y sont orientés. De nouveau, la lithographie électronique est utilisée pour déposer des contacts métalliques (Ti/Au) d'épaisseur 50 nm. Ces contacts résistent au passage d'un courant continu jusqu'à 1.5 mA. Finalement, une solution d'acide hydrofluorique (HF) grave la couche SiO_2 pour faire laisser les nanotubes suspendus.

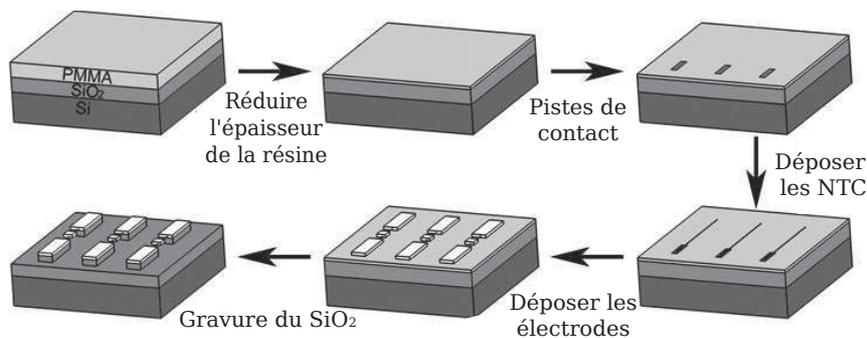


FIGURE 2.1 – Différentes étapes de la fabrication des NEMS à base de nanotube de carbone [54].

2.4 Caractérisation d'un NEMS à base de NTC

Dans cette section, nous allons exposer une étude réalisée par plusieurs laboratoires [55, 56, 57] sur le NEMS à base de NTC, décrivant la caractérisation de ce

dispositif sous émission de champ.

Le nanotube de carbone qui possède des propriétés électriques (métalliques ou semi-conducteurs), peut être polarisé par une tension continue d'où une amplification de champ électrique se présente ($E = \beta V$) et un courant électrique est mesuré en représentation de la théorie de Fowler-Nordheim. Ensuite l'application du champ électrique statique conduit à mettre le nanotube en mouvement mécanique, dont il atteint la résonance mécanique en appliquant, en permanence un champ alternatif de fréquence égale à la fréquence de résonance mécanique du nanotube [58]. Cette dernière peut être calculée en fonction des dimensions du nanotube de carbone à travers la relation suivante [59] :

$$F_0 = \frac{0.56}{L^2} \sqrt{\frac{YI}{\rho A}} \quad (2.5)$$

où A et L sont respectivement l'aire d'une coupe transversale et la longueur du NTC, ρ est la masse volumique du graphite, Y est le module de Young est estimé en considérant le NTC comme une poutre encastree à sa base et libre de son extrémité [60], et I le moment d'inertie du NTC qui peut être donné par :

$$I = \frac{\pi}{4}(r_0^4 - r_i^4) \quad (2.6)$$

r_0 et r_i sont les rayons externes et internes du NTC pris comme un cylindre creux.

À partir du couplage entre les propriétés électrique et mécanique d'un NTC, K. Jensen et al. du groupe de Zettl[18], ont montré que les quatre composants essentiels d'une radio (antenne, filtre, amplificateur, et démodulateur) peuvent être mis en œuvre avec un seul nanotube de carbone. Ils ont réussi à fabriquer une radio de dimension nanométrique. Le montage, de la figure suivante, présente une nano-radio qui correspond à celui que nous avons utilisé par la caractérisation d'un NEMS à base de NTC sous émission de champ.

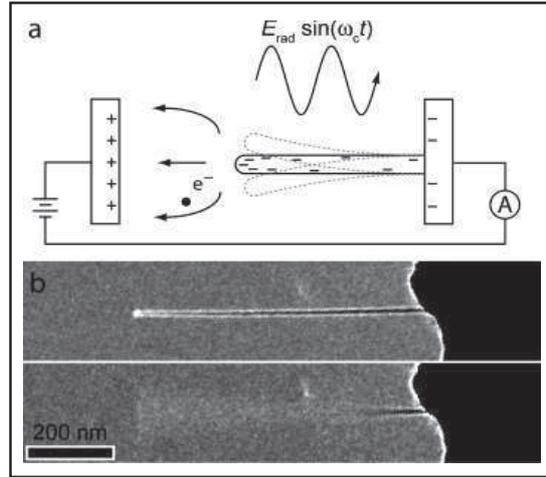


FIGURE 2.2 – a) Les ondes radiofréquences transmises à une fréquence égale à la fréquence de résonance du nanotube forcent le nanotube polarisé à vibrer. L'émission de champ électronique à partir de l'extrémité du nanotube est utilisée pour détecter les vibrations et également amplifier et démoduler le signal. b) Figure sous MEB d'un NTC avant et après la transmission des ondes radiofréquences [18].

Ce type d'expérience sert à mesurer les dimensions des nanotubes et les grandeurs physiques déjà calculées par la théorie. Par exemple, on peut estimer la longueur d'un nanotube à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB).

Pour fonctionner, le dispositif doit être sous vide secondaire à $\approx 10^{-7}$ mbar. On applique une tension continue négative à travers l'électrode qui porte le NTC. Les électrons se déplacent le long du NTC et ils sont éjectés par son autre extrémité libre vers la contre-électrode. On trace la caractéristique courant-tension (Figure 2.3), on constate que cette dernière suit l'équation de Fowler-Nordheim suivante [61] :

$$I(V) = A(\beta V)^2 e^{-\frac{B\phi^{3/2}}{\beta V}} \quad (2.7)$$

où A et B sont des Constantes, ϕ est le travail de sortie, β est le facteur d'amplification.

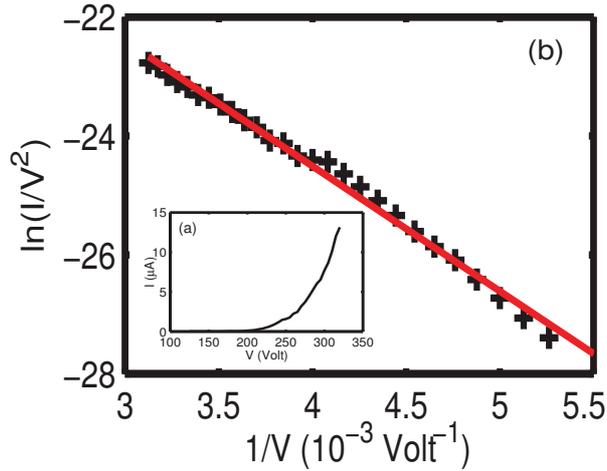


FIGURE 2.3 – Caractéristiques courant-tension du NTC sous émission de champ. a) Représentation linéaire b) Représentation Fowler-Nordheim [55].

La fréquence de résonance du NTC peut être déterminée en appliquant une tension alternative suffisante au NEMS dont le NTC est toujours polarisé par une tension continue négative. D'où on peut détecter un signal radiofréquence (courant alternatif) avec le NEMS (nano-radio [18]). Ce signal, présenté dans la figure suivante, admet un maximum à la fréquence de résonance mécanique du NTC, puis on montre qu'elle augmente linéairement en fonction de sa tension de polarisation [18, 62].

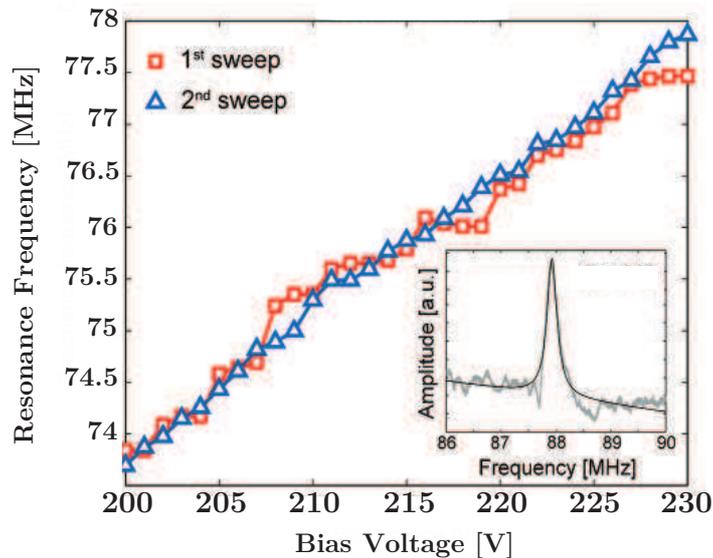


FIGURE 2.4 – Signal RF détecté par le NEMS à base de NTC, variation de la fréquence de résonance du NTC en fonction de sa tension de polarisation continue V_{DC} [18].

Dans le paragraphe suivant, nous allons reproduire ces méthodes de caractérisation de NEMS à base de NTC. Nous allons caractériser le dispositif que nous avons reçu du groupe du Pr. A. Zettl en émission de champ et déterminer expérimentalement sa fréquence de résonance en mesurant le courant alternatif détecté par le NTC. Cette caractérisation nous servira à l'utiliser comme une nano-antenne pour détecter un signal RMN, puisque ce dernier est sous forme d'une onde électromagnétique.

2.4.1 Expérimentation et Résultats

Le NEMS à base du NTC que nous avons reçu du groupe Zettl est présenté (figure 2.5). Le NTC est de longueur $L \simeq 500$ nm, et son rayon est $r \simeq 8$ nm.

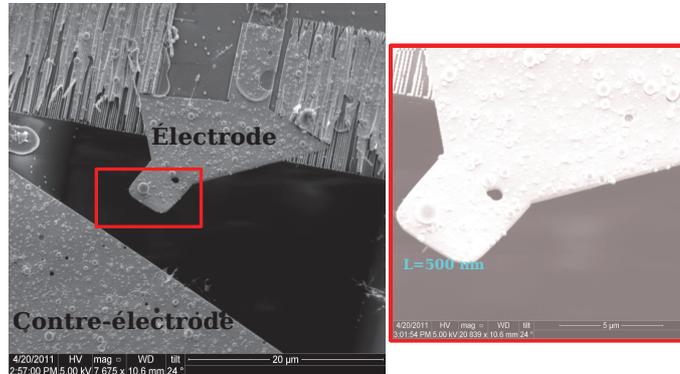


FIGURE 2.5 – Image du NEMS réalisée avec le microscope électronique à balayage (MEB), le NTC est fixé sur une électrode et libre de l'autre côté.

2.4.2 Caractérisation du NEMS en émission de champ

Afin de limiter la présence d'adsorbats à la surface émettrice du nanotube, le système est mis sous vide secondaire à environ 10^{-7} mbar. Ensuite nous avons appliqué une tension continue négative sur l'électrode du côté nanotube, pour extraire les électrons et une autre positive sur la contre-électrode. Le NTC est branché en série avec un pico-ampèremètre afin de mesurer le courant d'émission de champ. La source de tension est constituée par une série de batteries pour assurer la stabilité de la tension continue appliquée.

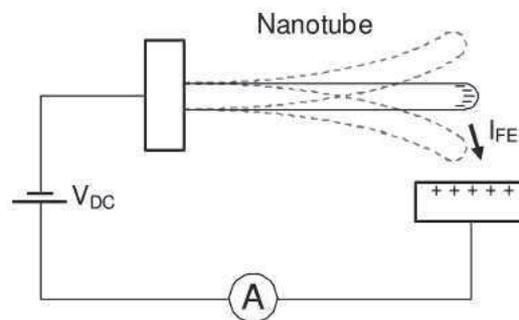


FIGURE 2.6 – Une tension de polarisation continue est appliquée entre le nanotube et la contre-électrode, ce qui provoque une émission des électrons à partir de nanotube vers la contre-électrode [55]. Un pico-ampèremètre est utilisé pour mesurer le courant continu d'émission de champ.

Cette expérience est une application du phénomène d'émission de champ, modèle de Fowler-Nordheim. Nous souhaitons reproduire l'expérience présentée dans le paragraphe précédent (voir figure 2.3), en traçant la courbe caractéristique U-I et en l'ajustant par le modèle $f(\frac{1}{V}) = \ln(\frac{I}{V^2})$.

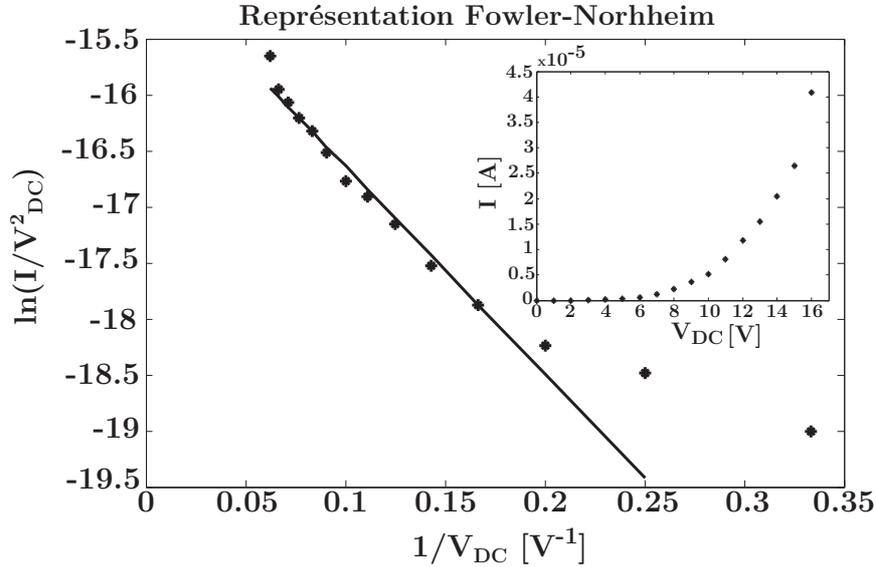


FIGURE 2.7 – Caractéristique courant-tension mesurée et représentation de Fowler-Nordheim ajustée avec une courbe linéaire $f(\frac{1}{V})$.

Nous avons ajusté la représentation de Fowler-Nordheim avec une droite d'équation : $f(\frac{1}{V}) = -18.57 * (\frac{1}{V_{DC}}) - 14.78$ (voir équations 2.3 et 2.7). De plus, pour les valeurs $\frac{1}{V_{DC}}$ supérieur à 0.15, nous avons une déviation, celle ci est probablement dûe aux adsorbats localisés sur la surface émettrice du NTC, ou bien lorsque de petites tensions sont appliquées, il y a peu d'électrons éjectés par la pointe du NTC et par conséquent, nous mesurons de plus petites valeurs de courants.

2.4.3 Détection du signal RF

Une fois le NEMS caractérisé sous émission de champ, intéressons nous à la détermination expérimentale de la fréquence de résonance du NEMS. Pour accomplir cette mesure, nous avons utilisé le montage expérimental de la figure 2.8, en introduisant une source d'ondes électromagnétiques au niveau du NTC.

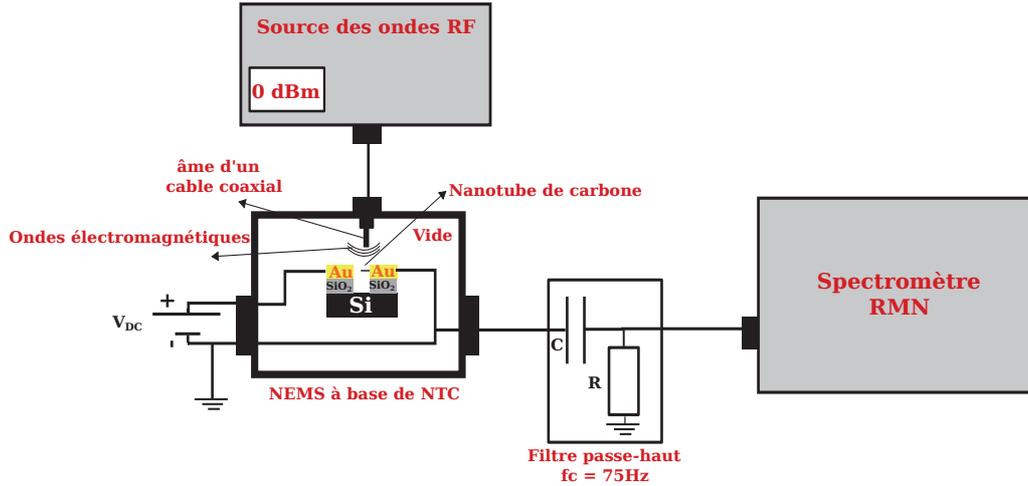


FIGURE 2.8 – Détection du signal radiofréquence. Mesure de la composante alternative du courant avec un appareil de mesure ultrasensible (Spectromètre RMN).

Une étude dans la gamme de fréquence (85 ... 105 MHz) a été réalisée sur quatre séries de mesure, à des tensions de polarisation de 0, 3, 7, et 10 volt du NTC. La série correspondante à la tension $V_{DC}=0$ volt, est prise comme mesure de référence. Avant le spectromètre RMN qui est un appareil de mesure pour faibles courants, nous avons intégré un filtre passe-haut de fréquence de coupure $f_c=75$ Hz pour éliminer la composante continue du courant électrique.

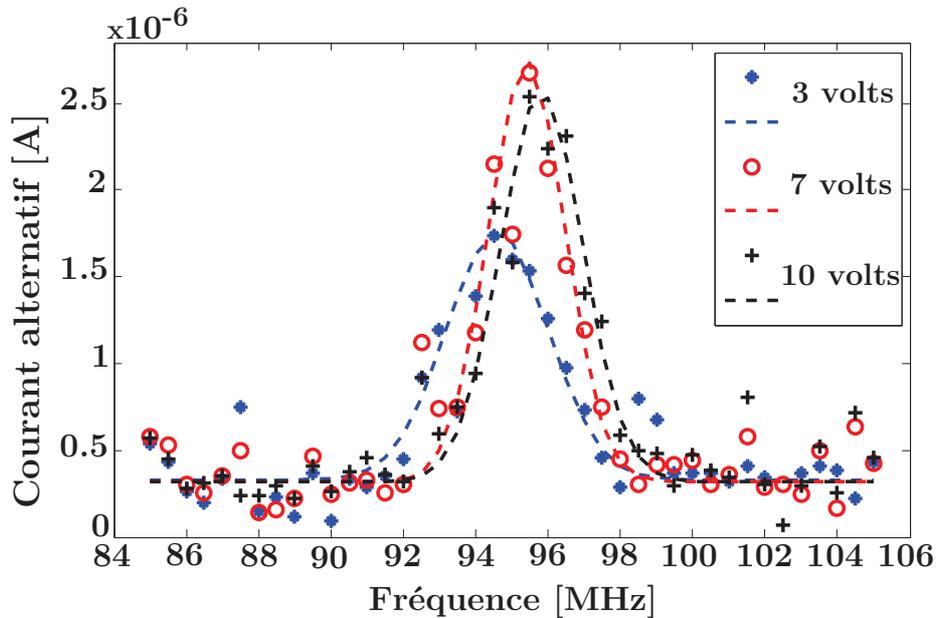


FIGURE 2.9 – Détection du signal radiofréquence. Mesure de la composante alternative du courant.

Sur la figure ci-dessus, le courant alternatif mesuré par le spectromètre RMN correspond au signal RF détecté par le NEMS. Pour chaque valeur de la fréquence d'excitation, nous obtenons un signal sans accumulation de mesures. Cette série d'expériences pour une tension de polarisation donnée est ensuite modélisée par une fonction gaussienne autour de la fréquence de résonance du NTC. Nous constatons que la largeur à mi-hauteur de la résonance est égale à 2 MHz. De plus, nous remarquons que le maximum du signal de chaque courbe correspond à la valeur de fréquence de résonance, et que les bruits obtenus décrivent une distribution gaussienne. Nous constatons que le NTC résonne à une fréquence f aux alentours de 95 MHz, ce qui correspond à la valeur de la fréquence calculée précédemment ($f \simeq 100$ MHz). Ainsi, le NTC est ajustable en fréquence de résonance en changeant sa tension de polarisation (voir figure 2.10). Ceci est dû à l'augmentation de la fréquence de résonance en fonction de la tension continue V_{DC} , qui est liée à la variation de la force électrostatique en fonction du nombre des électrons accumulés à la pointe du NTC et avant d'être éjectés vers la contre-électrode [34].

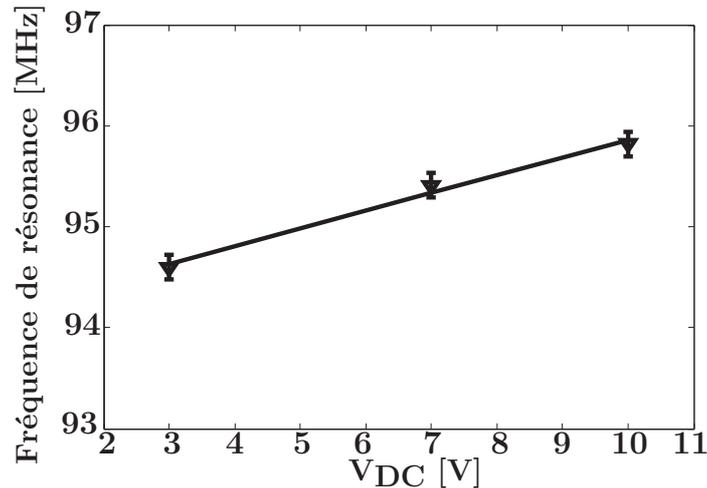


FIGURE 2.10 – Variation de la fréquence de résonance déterminée à partir de l'équation de l'ajustement en fonction de la tension de polarisation du NTC (V_{DC}).

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons rappelé le phénomène de l'émission de champ, en se basant sur le modèle de Fowler-Nordheim. Après une étude bibliographique sur la caractérisation du NEMS à base de NTC, nous avons décrit et caractérisé les dispositifs réalisés par l'équipe du Pr. A. Zettl sous émission de champ et sur l'estimation de sa fréquence de résonance. Le NTC qui devient un détecteur de signal radiofréquence, nous autorise à l'utiliser dans le domaine de la spectroscopie RMN. Pour utiliser le dispositif que nous avons caractérisé en RMN, résonant à une fréquence égale à 95 MHz, il nous faudra adapter la valeur du champ magnétique statique B_0 pour avoir

une amplitude $B_0 = 2.2$ Teslas (voir équation 1.3) afin d'atteindre la valeur de la fréquence de Larmor du noyaux étudié.

CHAPITRE 3

CARACTÉRISATION DE LA MICROSONDE POUR L'INJECTION RADIOFRÉQUENCE

Sommaire

3.1	Introduction	52
3.2	Sondes RMN Classiques	52
3.3	Détection d'un champ électrique	53
3.3.2	Microsonde	56
3.3.3	Simulations autour d'une microsonde	58
3.4	Expérimentation et Résultats	62
3.4.1	Caractérisation de la microsonde en mode détection . . .	62
3.4.2	Caractérisation de la microsonde en mode émission . . .	70
3.5	Conclusion	76

3.1 Introduction

La spectroscopie RMN classique consiste à détecter un signal sous forme d'onde électromagnétique provenant d'un échantillon placé sous un champ magnétique statique \vec{B}_0 . Dans notre travail, nous avons utilisé une sonde dite "sonde RMN classique", fonctionnant selon deux modes : injection et détection. Elle est capable de détecter la composante magnétique du champ électromagnétique, et se trouve sous la forme d'une bobine autour de l'échantillon.

Dans cette thèse, nous nous intéressons à la composante électrique de ce champ électromagnétique, et allons détecter un signal RMN à travers un NEMS à base de NTC qui réagit mécaniquement en présence d'un champ électrique.

Pour réaliser notre but, nous allons utiliser une microsonde qui est sous forme d'un câble coaxial, de dimensions micrométriques comme une source locale d'ondes électromagnétiques en champ proche permettant de caractériser ces nano-systèmes et d'exciter localement un échantillon placé sous un champ magnétique statique \vec{B}_0 . Cette étude nous impose de caractériser la microsonde en mode d'émission pour la RMN. Et, pour mieux comprendre le fonctionnement de cette sonde, nous allons la caractériser en mode de collection, et appliquer par effet réciproque ce modèle sur la caractérisation de la sonde en mode émission.

Dans ce chapitre, nous allons présenter brièvement le fonctionnement des sondes classiques, ensuite nous décrirons les microsondes utilisées pour notre objectif. Enfin, nous exposerons les procédures de la caractérisation de cette microsonde et identifierons son fonctionnement dans les deux modes : émission et détection.

3.2 Sondes RMN Classiques

Une sonde RMN classique sert à émettre et/ou recevoir un champ magnétique en champ proche puisque la taille de l'échantillon étudié (0.1-3 cm), la distance sonde-échantillon (0.1-3 cm) et la dimension de la sonde (3cm*3cm) sont plus petites que la longueur d'onde (1.5 m). Une sonde émet d'une façon homogène et dans tout le volume utile de l'échantillon, une onde électromagnétique B_1 à une pulsation ω_0 . Durant le phénomène de relaxation, une autre sonde ou bien la même détecte la force électromotrice (FEM) induite par l'aimantation tournante M .

Cette FEM correspond au signal RMN mesuré, il s'écrit sous la forme (Loi de Lorentz-Faraday) :

$$e = -\frac{d\phi}{dt} \quad (3.1)$$

où ϕ est le flux magnétique.

La sonde RMN peut être modélisée comme un système formé de trois composants électroniques de base R,L,C pour former un système résonant, qui peut être adapté à la fréquence de résonance de chaque type d'atome. On peut étudier des échantillons en utilisant des bobines qui peuvent être de plusieurs tailles (jusqu'à des tailles micrométriques : $100\mu\text{m}$) afin de collecter des informations globales provenant de toutes les parties de l'échantillon. En présence des gradients, on peut identifier l'origine du signal et donc faire de la spectroscopie localisée.

Pour détecter localement un signal RMN avec une sonde classique, plusieurs techniques peuvent être utilisées. Par exemple, l'application de gradients ($G_{\text{sélection}}$, G_{lecture} et G_{phase}), permet de sélectionner un petit volume (voxel) d'un échantillon (ex : STEAM et PRESS [63]). Cette méthode représente plusieurs inconvénients, comme par exemple : une faible sensibilité de la sonde classique pour des petits échantillons ou bien des petits volumes sélectionnés, une désadaptation de la géométrie de l'antenne par rapport à la taille de l'échantillon et une puissance des gradients qui limite la résolution spatiale. Les sondes RMN sont réalisées à partir d'éléments inductifs tels que des bobines ou des boucles.

Plusieurs études ont été proposées pour améliorer la sensibilité des sondes en RMN. On adapte la taille et la géométrie de l'antenne réceptrice en fonction de l'échantillon étudié pour avoir un meilleur coefficient de remplissage et aussi améliorer le rapport signal-sur-bruit [64, 65]. Ces études montrent que le rapport signal sur bruit $\frac{S}{N}$ augmente en diminuant le diamètre de la bobine de l'antenne tout en maintenant une bonne résolution spectrale [66, 67, 68]. Ceci nécessite de faire varier les formes géométriques pour les bobines des antennes[69, 70]. Cependant, il y a le problème, du niveau de signal qui diminue, dû à l'encombrement de la position de la sonde autour de l'échantillon.

3.3 Détection d'un champ électrique

Une étude concernant la mesure des moments magnétiques des noyaux est réalisée par I. I. Rabi, et appelée "Molecular Beam Magnetic Resonance" [71]. De plus E. Purcel et F. Bloch ont étudié la résonance magnétique des atomes et des molécules dans les solides et les liquides, en se basant sur le phénomène d'induction nucléaire. Une sonde classique à base de bobine d'éléments inductifs est une des façons de détecter les signaux de résonance magnétique nucléaire.

Par contre, D. I. Hoult et B. Bhakar ont démontré que le phénomène de la RMN n'est pas purement inductif [72], et qu'un système d'éléments capacitifs peut être utilisé dans la RMN, avec une efficacité égale du système utilisé dans le cas habituel. Dans la mesure où le signal RMN correspond à l'émission d'ondes électromagnétiques, Prance et al. ont proposé une nouvelle méthode pour la détection d'un signal RMN. Ils ont utilisé un capteur EPS (Electric Potential Sensor) [73], qui

détecte via un couplage capacitif la composante électrique du champ électromagnétique provenant de la relaxation des spins [74, 75]. Ce système de couplage capacitif possède plusieurs avantages : capture à large bande déterminée par l'amplificateur (l'EPS n'a pas besoin d'être accordé à la fréquence de Larmor), meilleure résolution spatiale, réduction du problème de couplage des antennes. Des expériences RMN réalisées, montrent la capacité de cette technique à détecter un signal provenant d'échantillons liquide et solide [73, 76, 77].

Dans notre cas, nous avons utilisé une microsonde constituée d'un câble coaxial, correspondant à la fois à un système de réception et/ou à une source d'ondes électromagnétiques. Ce dispositif est capable de détecter et d'émettre en champ proche, des ondes évanescentes (voir chapitre 1) permettant ainsi la conception d'un autre outil propre à faire de la spectroscopie localisée. À noter aussi que cette microsonde ne nécessite pas d'être accordée à la fréquence de Larmor, c'est une sonde qui peut être potentiellement utilisée pour plusieurs noyaux. Malgré ses avantages, la microsonde présente aussi certains inconvénients comme la fragilité mécanique.

3.3.1 Approche de D. Hoult pour une détection d'un champ proche électrique [72, 78, 79]

D. Hoult a proposé une étude décrivant la détection en champ proche de la composante électrique d'un signal RMN. Dans son expérience, il a utilisé une bobine sous forme d'une boucle, de rayon a , parcouru par un courant alternatif et induisant une tension dans une bobine de réception[72].

D'après les équations de Maxwell, on fait apparaître le champ magnétique, le champ électrique et le potentiel vecteur d'un point P donné dans l'espace et placé à une distance r du centre de boucle émettrice :

$$\vec{B} = r \vec{\otimes} \vec{A}; \quad r \vec{\otimes} \vec{E} = \frac{-d\vec{B}}{dt} \quad (3.2)$$

avec \vec{B} , \vec{E} et \vec{A} respectivement le champ magnétique, le champ électrique et le potentiel vecteur. Ce dernier est lié à un courant alternatif d'amplitude I_0 :

$$d\vec{A} = \mu_0 I_0 \frac{d\vec{s}}{4\pi R} e^{i\omega[t-\frac{R}{c}]} \quad (3.3)$$

avec ω la fréquence angulaire du courant, $d\vec{s}$ un élément du courant à un point Q, R la distance entre Q et le point P, $\mu_0 = 4 \pi 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$ et c sont respectivement la perméabilité et la célérité de la lumière dans le vide.

Alors que le champ électrique dynamique associé à un élément du courant ds est donné par l'équation suivante :

$$d\vec{E} = \frac{-d\vec{A}}{dt} = -i\omega\mu_0 I_0 \frac{d\vec{s}}{4\pi R} e^{i\omega[t-\frac{R}{c}]} \quad (3.4)$$

où $d\vec{E}$ et $d\vec{s}$ sont parallèles.

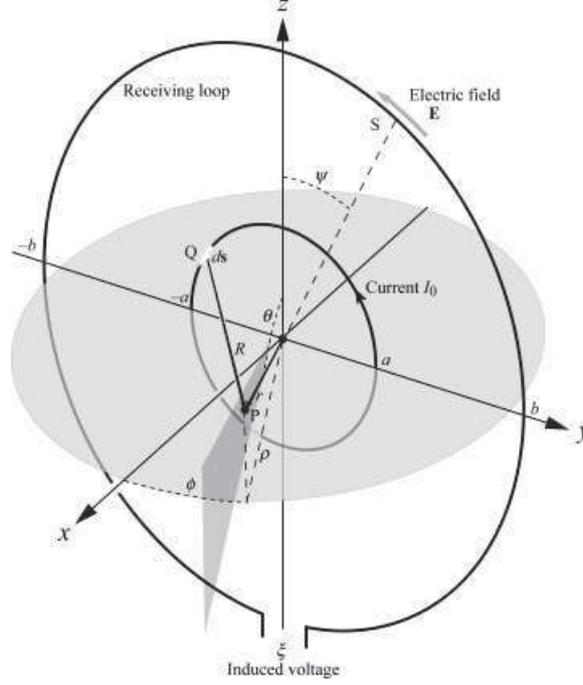


FIGURE 3.1 – Présentation d'une boucle de rayon a , parcourue par un courant alternatif d'amplitude I_0 et induisant une tension ξ dans une autre boucle de réception[72].

Si le rayon a de la boucle (source) est à la fois inférieur à la longueur d'onde λ et r (distance entre le centre de la bobine et P), on peut écrire l'expression du champ électrique d'un moment magnétique oscillatoire m_x comme suivant :

$$\vec{E}_{m_x} = [E_r, E_\theta, E_\phi]_{m_x} = i \frac{\mu_0 m_x}{4\pi r^2} (\omega + i \frac{r}{c} \omega^2) e^{i\omega[t - \frac{R}{c}]} \times [0, \sin\phi, \cos\theta \cos\phi] \quad (3.5)$$

Alors que l'expression qui conduit au champ électrique \vec{E} dû à la précession du moment magnétique nucléaire \vec{m} et de la tension traversant la bobine de réception est :

$$\vec{E} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi r^3} \right) r \times \left(\frac{\partial[\vec{m}]}{\partial t} + \frac{r}{c} \frac{\partial^2[\vec{m}]}{\partial^2 t} \right) \quad (3.6)$$

avec $[\vec{m}] = \vec{m} e^{(i\omega[t - \frac{r}{c}]})$ et \vec{m} étant un vecteur moment magnétique.

Pour le champ proche résultant de la précession positive, il faut inclure le champ électrostatique associé aux charges nucléaires q :

$$\vec{E} = [E_r, E_\theta, E_\phi] = \left[\frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2}, 0, 0 \right] + i \left(\frac{\mu_0 m_x}{4\pi r^2} \right) (\omega + i \frac{r}{c} \omega^2) e^{i\omega[t - \frac{R}{c}]} \times [0, \sin\phi, \cos\theta \cos\phi] \quad (3.7)$$

D'après cette équation, on peut identifier les deux composantes (lointain et proche) du champ électrique :

$$\vec{E}^{lointain} = [E_r, E_\theta, E_\phi]^{lointain} = \left(\frac{\mu_0 m_x}{4\pi c r^2}\omega^2\right)e^{i\omega[t-\frac{R}{c}]} \times [0, -e^{-i\phi}, i\cos\theta e^{-i\phi}] \quad (3.8)$$

$$\vec{E}^{proche} = [E_r, E_\theta, E_\phi]^{proche} = \left(\frac{\mu_0 m_x}{4\pi r^2}\omega\right)e^{i\omega[t-\frac{R}{c}]} \times [0, -e^{-i\phi}, i\cos\theta e^{-i\phi}] \quad (3.9)$$

Si le rayon de la boucle de réception est inférieur à la longueur d'onde λ , le signal détecté par la bobine correspond au champ proche électrique. Ce dernier est une expression de la loi d'induction de Faraday, dont on trouve une dépendance linéaire en fréquence et inverse du carré de la distance ($\frac{1}{r^2}$) [78].

3.3.2 Microsonde

En raison de leur simplicité de fabrication, les microsondes réalisées à partir d'un câble coaxial semi-rigide [80] font partie des sondes les plus utilisées. Ces sondes sont considérées comme une chaîne des dipôles électriques, dont chacun est traversé par un courant I , de longueur l inférieure à la longueur d'onde et de diamètre d négligeable devant l [81].

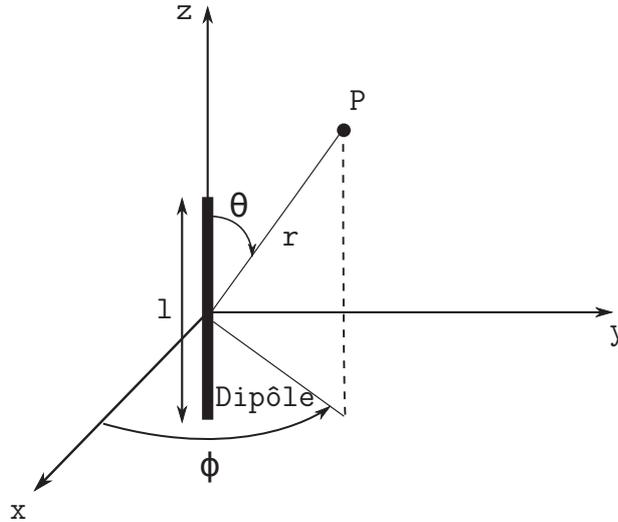


FIGURE 3.2 – Schéma du dipôle électrique de longueur l par rapport à un point P .

E_r , E_θ , E_ϕ sont les composantes du champ électrique à un point P placé à une distance r . D'après les équations de Maxwell de la loi de Faraday, l'expression du champ électrique est donnée par l'équation suivante :

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}V - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad (3.10)$$

V et \vec{A} sont le potentiel scalaire électrique et potentiel vecteur. Et le champ magnétique est donné par :

$$\vec{B} = -\frac{1}{\mu_0} \vec{\nabla} V \times \vec{A} \quad (3.11)$$

où μ_0 est la perméabilité dans le vide. À partir des retards des potentiels V et \vec{A} , les champs électrique et magnétique s'écrivent sous la forme suivante :

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}[V] - \frac{\partial[\vec{A}]}{\partial t} = -\vec{\nabla}[V] - i\omega[\vec{A}] \quad (3.12)$$

et

$$\vec{B} = -\frac{1}{\mu_0} \nabla \times [\vec{A}] \quad (3.13)$$

avec $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$ est la perméabilité magnétique du vide.

$[V] = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \frac{\rho_0 e^{i\omega(t-\frac{r}{c})}}{r} dv$ dépend des charges et $[\vec{A}] = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_V \frac{\vec{J}_0 e^{i\omega(t-\frac{r}{c})}}{r} dv$ dépend du courant.

Pour la détermination du champ électrique au point P quelconque de l'espace, nous nous positionnons dans un cas particulier où la distance, entre P et le dipôle, est r , et la longueur d'onde λ , sont toutes les deux largement supérieures à la longueur l du dipôle ($r \gg l$ et $\lambda \gg l$).

On peut écrire les composantes E_r et E_θ qui représentent le champ électrique global (proche et lointain) en un point donné.

$$E_r = \frac{I_0 l e^{i(\omega t - \beta r)} \cos\theta}{2\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r^2 c} + \frac{1}{i\omega r^3} \right) \quad (3.14)$$

et

$$E_\theta = \frac{I_0 l e^{i(\omega t - \beta r)} \sin\theta}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{i\omega}{rc^2} + \frac{1}{r^2 c} + \frac{1}{i\omega r^3} \right) \quad (3.15)$$

À noter que la composante E_ϕ est nulle car le potentiel scalaire est indépendant de ϕ . Bien que les composantes B_r , B_θ soient nulles, la seule composante du champ magnétique à ce point donné est B_ϕ :

$$B_\phi = |\vec{B}| = \frac{I_0 l e^{i(\omega t - \beta r)} \sin\theta}{4\pi} \left(\frac{i\omega}{rc} + \frac{1}{r^2} \right) \quad (3.16)$$

Dans le cas du champ lointain la composante E_r peut être négligeable, donc E_θ et B_ϕ sont alors représentées par :

$$E_\theta = \frac{i\omega I_0 l e^{i(\omega t - \beta r)} \sin\theta}{4\pi\epsilon_0 r c^2} \quad (3.17)$$

et

$$B_\phi = \frac{i\omega I_0 l e^{i(\omega t - \beta r)} \sin\theta}{4\pi\epsilon_0 r c} \quad (3.18)$$

3.3.3 Simulations autour d'une microsonde

La microsonde qui est réalisée à partir d'un câble coaxial, est composée : d'une gaine, d'une âme extérieure métallique, d'un isolant (diélectrique) et d'un brin conducteur interne (âme centrale) qui est la partie active de la microsonde. Ces câbles sont utilisés du fait de leurs faibles pertes dans le domaine de fréquences considéré en RMN.

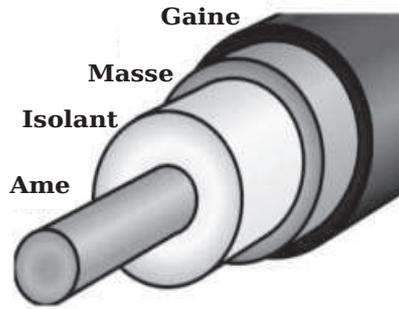


FIGURE 3.3 – Différents composants constituant une microsonde à base d'un câble coaxial.

La microsonde utilisée en RMN est adaptée à une impédance de 50Ω sur l'une de ses extrémités. Cette impédance dépend du rapport suivant [82] :

$$Z_c = \frac{138}{\sqrt{\epsilon_r}} \log\left(\frac{D}{d}\right) \quad (3.19)$$

où D et d sont les diamètres extérieurs de l'isolant et de l'âme et ϵ_r est la permittivité relative du diélectrique qui est de 2.1. Alors que sur l'autre extrémité on fait apparaître l'âme centrale. L'impédance caractéristique vue de ce côté est très élevée, elle est de l'ordre de la dizaine de kOhm voire du MOhm. Alors ce câble peut être pris comme un circuit ouvert.

La géométrie de cette microsonde joue un rôle très important par rapport à la détection et la transmission des différentes composantes des champs électrique et magnétique. Pour décrire l'émission du champ électromagnétique à travers la microsonde, une simulation a été réalisée par Éric Nativel à ses dimensions. La propagation de ces ondes est réalisée dans le vide et à une fréquence $f = 200 \text{ MHz}$. Les dimensions de cette microsonde sont les suivantes :

- diamètre de l'âme extérieure vaut $584 \pm 25.4 \mu\text{m}$.
- diamètre de l'isolant constitué d'un diélectrique est égale à $419 \mu\text{m}$.
- diamètre de l'âme centrale constituée d'un matériau de type SPCW est de $127 \pm 12.7 \mu\text{m}$.
- longueur de l'âme centrale ($L=1\text{mm}$).

Dans les trois figures suivantes, nous présentons les trois composantes (E_y , E_z , H_x) du champ électromagnétique émis par la microsonde.

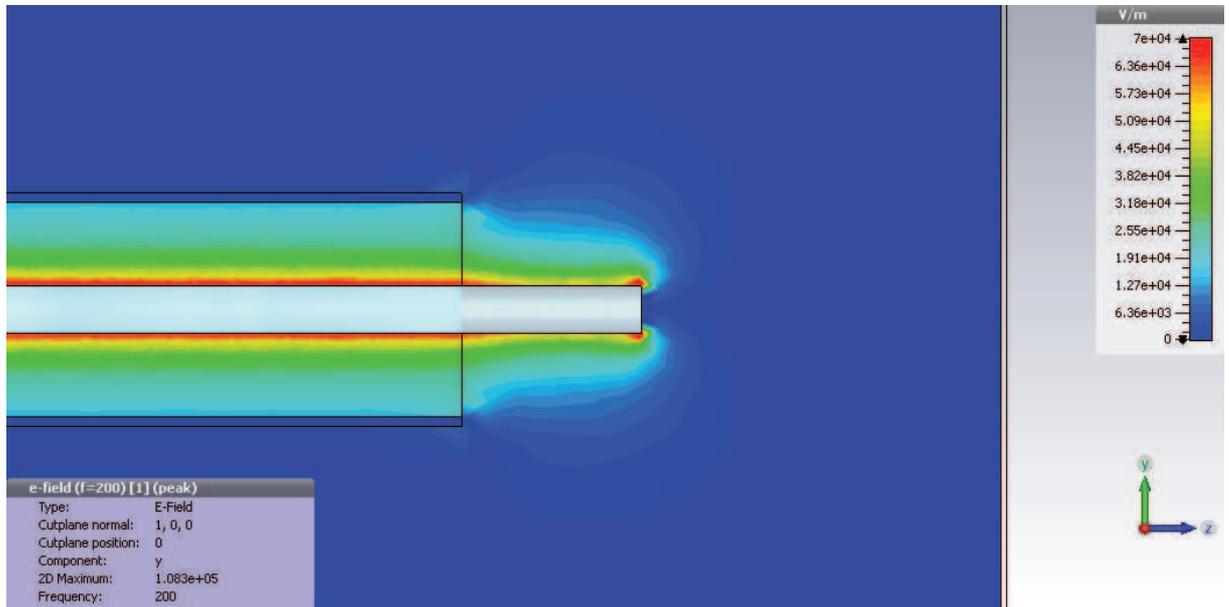


FIGURE 3.4 – Lignes de champ de la composante électrique E_y émise par la microsonde.

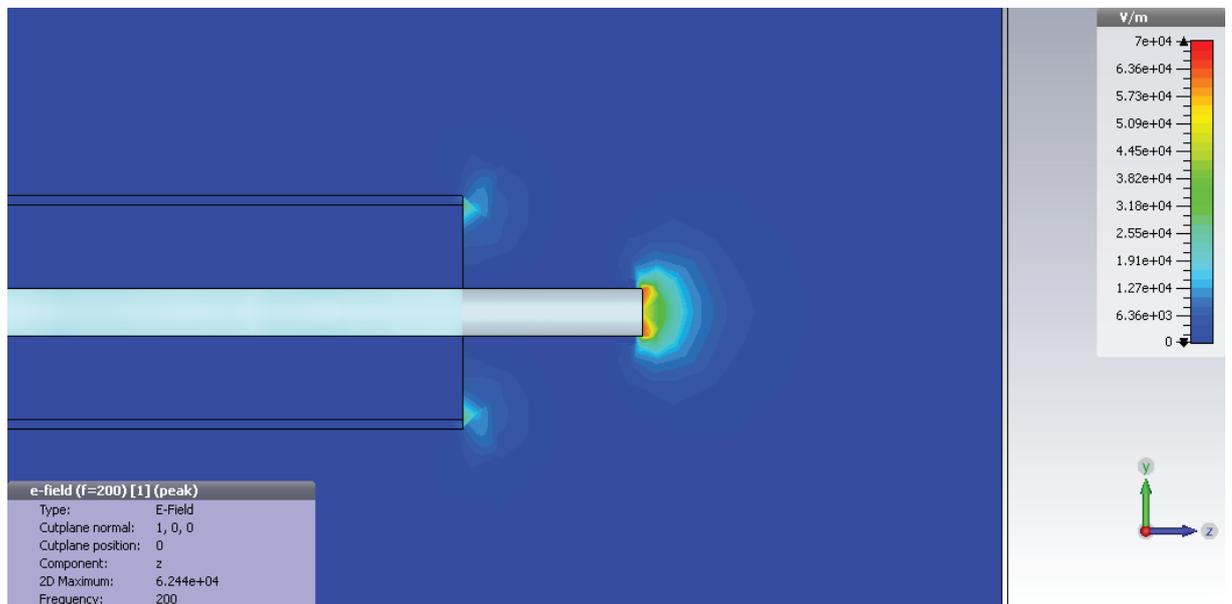


FIGURE 3.5 – Lignes de champ de la composante électrique E_z émise par la microsonde.

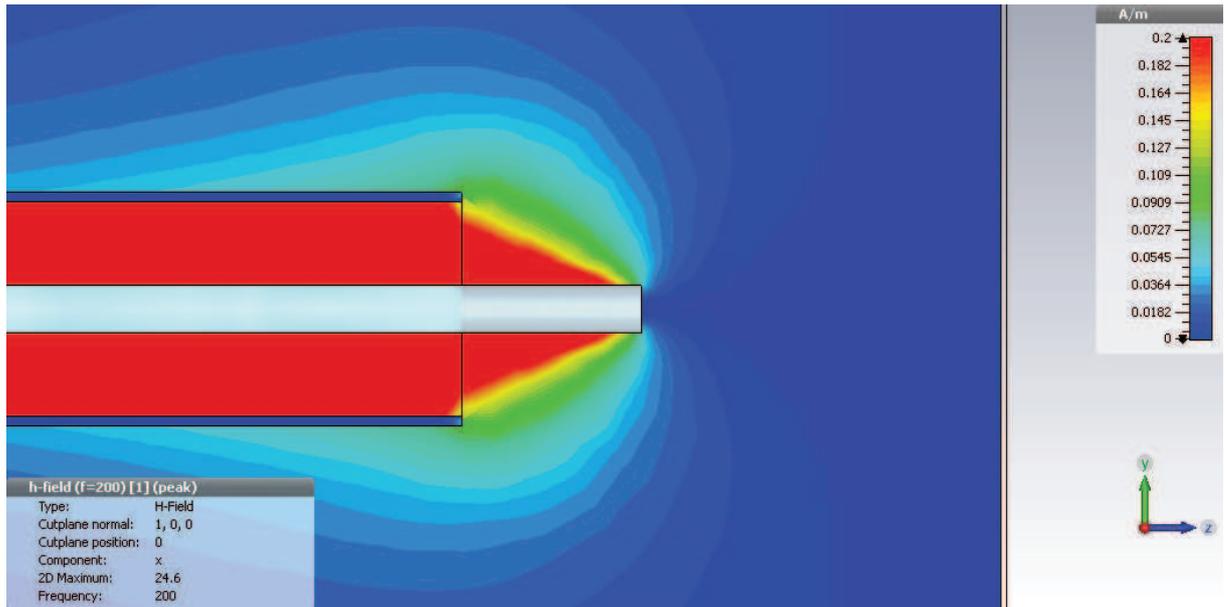


FIGURE 3.6 – Lignes de champ de la composante magnétique H_x émise par la microsonde.

Nous remarquons d'après les figures précédentes que cette microsonde émet plus de champ électrique que de champ magnétique, puisque le maximum d'amplitude du champ électrique ($E = 10^4 \text{ V.m}^{-1}$) est très important devant le maximum d'amplitude du champ magnétique ($H = 0.2 \text{ A.m}^{-1}$).

3.3.3.1 Modèle de Fillard

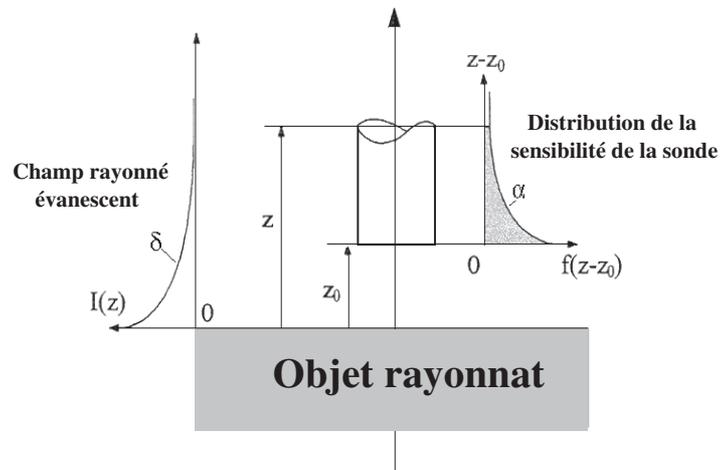


FIGURE 3.7 – Modèle de capture de la sonde de type électrique.

Le modèle de J.P. Fillard est un modèle qui décrit le phénomène de capture des ondes électromagnétiques par des sondes de champ proche dans le domaine optique. La distribution de la sensibilité de cette sonde suit, tout le long de sa surface latérale, une décroissance exponentielle ($e^{-\frac{z-z_0}{\alpha}}$) [83, 84], avec α est un facteur lié aux caractéristiques géométriques de la sonde. Lorsque cette dernière est placée dans le plus proche voisinage d'un objet rayonnant, elle est plus sensible au champ proche électromagnétique émis par l'objet, et elle décrit une fonction $f(z-z_0)$ dépendante d'une distance z à celle-ci :

$$f(z - z_0) = \frac{1}{\alpha} e^{-\frac{z - z_0}{\alpha}} \quad (3.20)$$

3.4 Expérimentation et Résultats

Dans cette section nous allons présenter les différentes procédures pour caractériser expérimentalement la microsonde en deux modes : détection et émission. Pour réaliser ceci nous avons utilisé pour notre étude deux types d'échantillons. L'échantillon₁ est le polydiméthylsiloxane $\text{CH}_3[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (permittivité électrique : $\varepsilon_r=2.2$) et l'échantillon₂ dont la permittivité électrique vaut $\varepsilon_r=78.5$, est sous forme d'un mélange d'eau et gadolinium (Gd). Le support de ces échantillons est un tube de diamètre 23.5mm, placé dans un aimant supraconducteur vertical de champ magnétique statique $B_0 = 4.7$ Teslas, entouré par la bobine de la sonde RMN au centre des gradients (G_s , G_r et G_p), dont la fréquence de Larmor du proton ^1H correspondante vaut $f_0 = 200$ MHz.

3.4.1 Caractérisation de la microsonde en mode détection

Le mode de détection nous sert à déterminer la zone d'influence et la distribution de la fonction de capture de la microsonde, d'où nous allons appliquer, par effet réciproque, le modèle de détection pour caractériser la microsonde en mode injection (voir section 3.4.2).

3.4.1.1 Échantillon₁ (\mathbf{E}_1 , $\varepsilon_r=2.2$)

Nous avons réalisé une série d'images grâce à la sonde classique d'une coupe d'épaisseur $\Delta z = 244\mu\text{m}$ (voir équation 1.10), sélectionnée avec les gradients et en plaçant la microsonde au centre de la coupe. Nous avons mis en œuvre le montage de la figure suivante, en branchant la microsonde sur la chaîne de réception, pour détecter localement la composante électrique du signal RMN, et obtenir une image de la coupe sélectionnée.

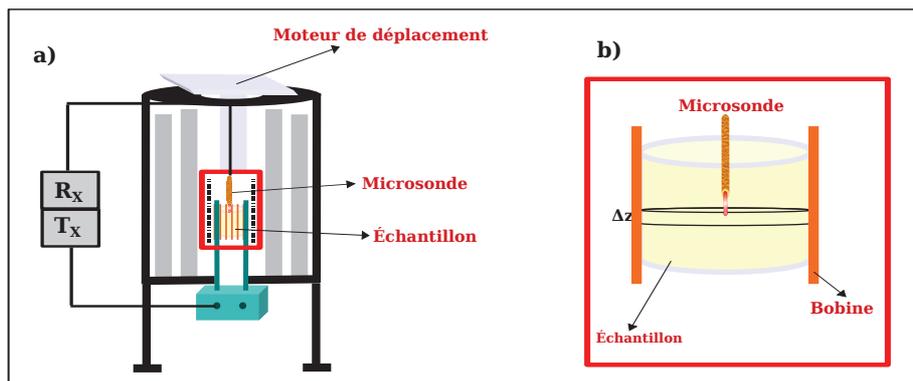


FIGURE 3.8 – a) Échantillon entouré par la bobine de la sonde RMN classique branchée sur la chaîne de transmission et une microsonde, venant du haut de l'aimant 4.7 Teslas, branchée sur la chaîne de réception, b) microsonde placée au milieu de la coupe sélectionnée d'épaisseur $\Delta z = 244 \mu\text{m}$ et entourée par la bobine de la sonde classique.

Dans cette figure, nous avons utilisé une sonde RMN classique à base de bobine branchée à une chaîne d'émission T_X , une microsonde branchée à la chaîne de réception R_X et fixée sur un moteur de déplacement qui sert à positionner la microsonde dans l'échantillon. La figure 3.8-b, nous montre que la microsonde est placée au centre de la coupe sélectionnée, et que l'échantillon est entouré par la bobine de la sonde classique.

Nous avons appliqué une séquence flash, en sélectionnant avec les gradients magnétiques une coupe de diamètre égal à celui du pot et d'épaisseur $\Delta z = 244 \mu\text{m}$. Le temps de répétition T_R est égal à 100 ms. Pour l'expérience réalisée avec la sonde classique, nous avons accumulé 16 mesures tandis que l'autre faite avec la microsonde, nous avons réalisé 2048 mesures.

Dans la figure suivante, nous montrons les images, de la coupe sélectionnée, obtenues avec la bobine et la microsonde.

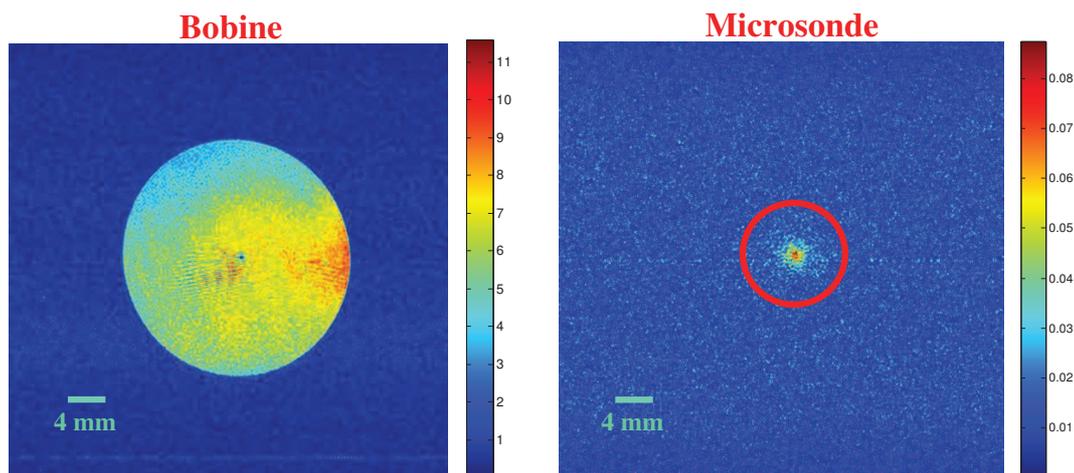


FIGURE 3.9 – Images obtenues par la bobine de la sonde RMN classique et la microsonde plongée dans l'échantillon E_1 .

Nous constatons qu'avec la bobine nous obtenons un disque homogène correspondant au diamètre de l'échantillon dans la coupe sélectionnée. L'image obtenue avec la microsonde nous montre une surintensité de signal autour d'elle, ensuite ce dernier décroît en fonction de la distance jusqu'à la frontière de l'échantillon. Pour apprécier la zone de capture du signal détecté en champ proche nous avons tracé cette décroissance en fonction de la distance. Nous avons considéré l'image obtenue avec la bobine comme un disque de rayon r égal au rayon du pot. Ensuite nous avons calculé la moyenne des rayons discrétisés autour du centre de disque (figure 3.10).

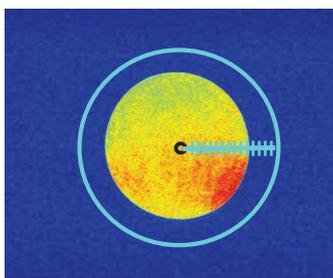


FIGURE 3.10 – La discrétisation du rayon de l'image obtenue avec la bobine de la sonde classique, correspondant à un disque de rayon r égal au rayon de l'échantillon.

En prenant le centre du disque comme point de référence ($d=0$), nous avons tracé la décroissance du signal RMN en fonction de la distance, pour l'image obtenue avec la bobine et l'image obtenue avec la microsonde. Et pour comparer le domaine de détection de chaque capteur (bobine et microsonde), nous avons normalisé les signaux obtenus avec la bobine et la microsonde en divisant respectivement chacun par son propre maximum ($S_{max}^{(bobine)}(E_1)=4.3537$ et $S_{max}^{(microsonde)}(E_1)=0.1627$).

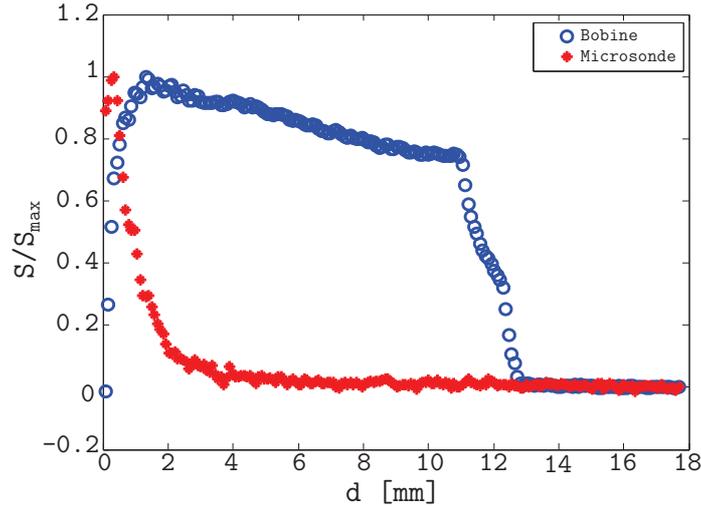


FIGURE 3.11 – Décroissance en fonction de la distance des signaux RMN normalisés du proton ^1H de l'échantillon E_1 , détectés avec la bobine et la microsonde.

Nous remarquons d'après la figure 3.11 que l'intensité du signal RMN détecté par la bobine décrit le profil du disque obtenu dans la figure 3.9 et après la valeur $d=11.5\text{mm}$ correspondant au rayon de l'échantillon, l'intensité du signal devient nulle. Tandis que la détection avec la microsonde nous fournit un maximum du signal à $d=0.4\text{mm}$ et après cette distance nous obtenons une décroissance exponentielle du signal.

Nous avons décrit cette dernière explicitement en l'ajustant avec une équation composée de deux termes conformément à la théorie du champ proche exposée précédemment (équation 3.20). Le premier correspond à une décroissance exponentielle de l'intensité du signal détecté en champ proche (ondes évanescentes), le deuxième présente une décroissance hyperbolique correspondante au signal détecté en champ proche propagatif. D'où l'équation est écrite sous la forme suivante :

$$S = S_0 e^{-\frac{d}{\delta}} + K \frac{1}{d^2} + C \quad (3.21)$$

avec I_0 la valeur maximale du signal, δ est une constante liée à la taille caractéristique du volume excité et la sensibilité de la microsonde, K est une constante dépendant du champ électrique lointain, C est la constante correspondante au fond continu du signal. Pour vérifier la correspondance de cette équation avec nos résultats nous allons tracer son allure dans la figure suivante.

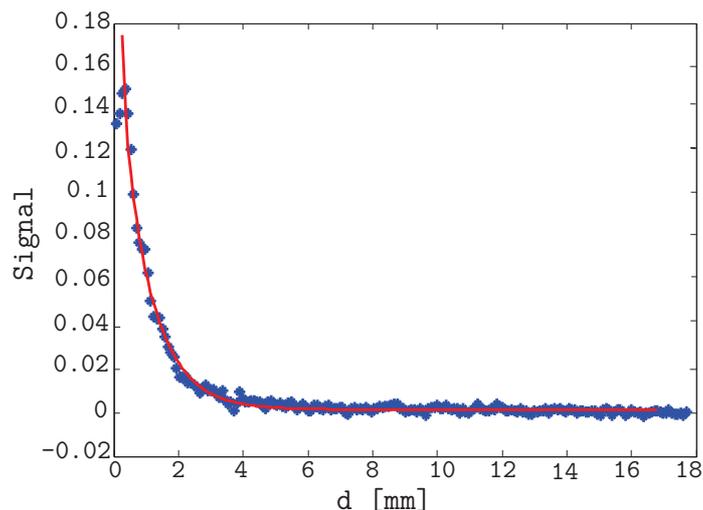


FIGURE 3.12 – Décroissance en fonction de la distance du signal RMN du proton ^1H détecté avec la microsonde plongée dans l'échantillon E_1 , et l'ajustement réalisé par l'équation 3.21.

Dans cette figure, nous avons tracé la décroissance, en fonction de la distance, du signal RMN détecté avec la microsonde, de plus nous avons ajusté avec l'équation 3.21. Dans le tableau suivant nous allons montrer les différents paramètres utilisés dans cette équation.

Expériences	S_0	δ	K	C
Détection avec microsonde	0.1989	1.75	0.001	0.0017

TABLE 3.1 – Les différents paramètres de l'équation 3.21 qui ajuste la décroissance en fonction de la distance du signal RMN détecté avec la microsonde plongée dans l'échantillon E_1 .

Ainsi, la bobine nous donne une information globale de tout le volume excité, tandis que la microsonde nous fournit une information localisée dans la zone de capture.

3.4.1.2 Échantillon₂ (E_2 , $\varepsilon_r=78.5$)

Après toutes les études vues dans le paragraphe précédent et faites sur l'échantillon₁ (E_1) dont la permittivité électrique vaut 2.1, nous avons décidé de les reproduire cette fois-ci en utilisant l'échantillon₂ (E_2) de permittivité $\varepsilon_r=78.5$. Le but de cette expérience est de présenter l'influence de la permittivité électrique sur l'intensité du signal RMN. Ce dernier est sous forme d'un flux magnétique induit pour une détection avec la bobine et un flux électrique induit pour une détection avec la microsonde.

L'expérience de la figure 3.8 est réalisée pour obtenir deux images de l'échantillon E_2 avec les deux mêmes capteurs déjà utilisés, la bobine de la sonde classique et la microsonde.

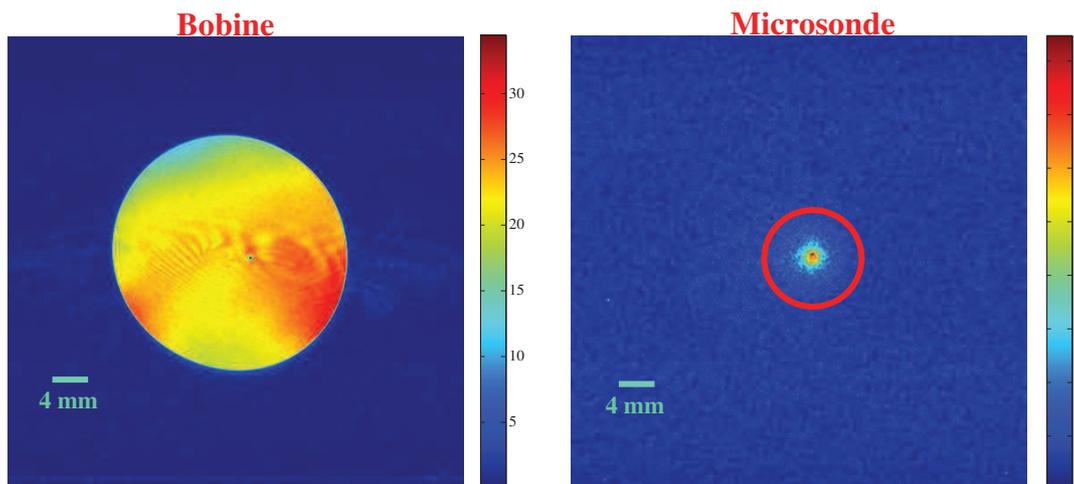


FIGURE 3.13 – Images obtenues par la bobine de la sonde RMN classique et la microsonde plongée dans l'échantillon E_2 .

Pour tracer la décroissance du signal RMN du proton ^1H de l'échantillon E_2 , il suffit d'utiliser la même méthode de calcul présentée dans le paragraphe précédent figure 3.10, et normaliser les signaux obtenus avec leur propre valeur maximale ($S_{max}^{(bobine)}(E_2)=17.6881$ et $S_{max}^{(microsonde)}(E_2)=4.0873$). Dans la figure suivante nous traçons cette décroissance pour identifier la zone de détection de chaque capteur.

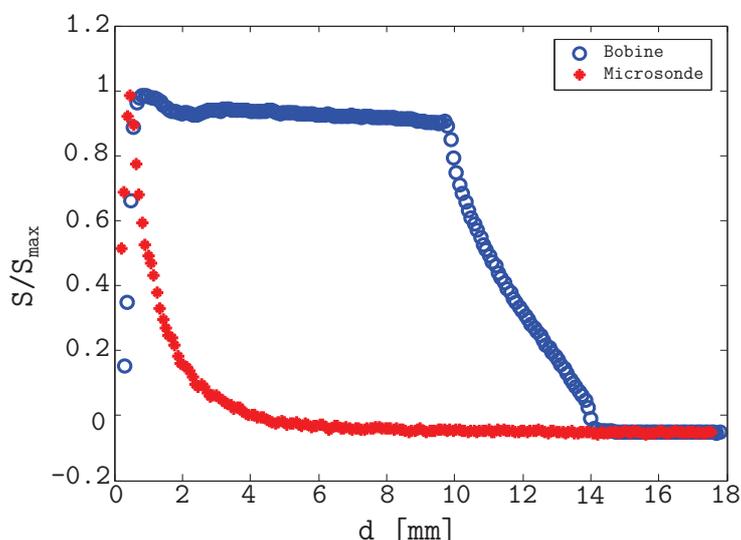


FIGURE 3.14 – Décroissance en fonction de la distance du signal RMN normalisé du proton ^1H détecté avec la bobine et la microsonde.

Dans cette figure, nous avons tracé la décroissance en fonction de la distance, du signal RMN détecté pour la bobine et la microsonde. Nous avons remarqué que les 63 % du signal détecté avec la microsonde, correspondent à une distance $d=0.7\text{mm}$, tandis qu'avec la bobine, le signal est quasiment constant jusqu'à la fin de l'échan-

tillon. D'où, nous constatons que la bobine détecte d'une façon globale, et que la microsonde collecte un maximum du signal autour d'elle.

Après nous avons ajusté la décroissance dûe à la microsonde avec la même fonction S de l'équation 3.21, dont ses paramètres sont présentés dans le tableau 3.2.

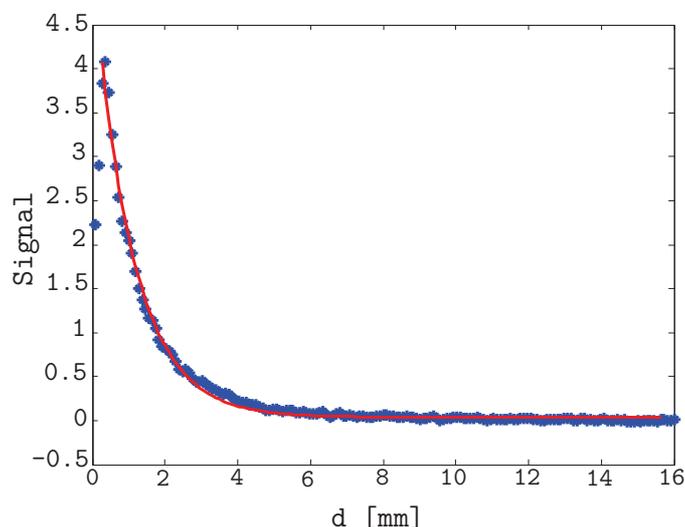


FIGURE 3.15 – Décroissance en fonction de la distance du signal RMN normalisé du proton ^1H détecté avec la microsonde, S est la fonction qui ajuste cette décroissance.

Expériences	S_0	δ	K	C
Détection avec microsonde	5.15	2.17	0.0039	0.04

TABLE 3.2 – Les différents paramètres de la fonction S .

3.4.1.3 Discussion

D'après les figures 3.9 et 3.13, nous avons remarqué la différence entre les intensités de signal détectées par la bobine et la microsonde. En traçant la décroissance du signal en fonction de la distance, nous avons tiré le maximum de l'intensité du signal collectée par ces deux capteurs. Dans le tableau suivant nous présentons ces valeurs en fonction pour chaque échantillon étudié.

Capteur	$S_{max}(E_2)$	$S_{max}(E_1)$
Bobine	17.6881	4.3537
Microsonde	4.0873	0.1627

TABLE 3.3 – Les maximums de l'intensité de signal RMN détecté par la bobine et la microsonde, provenant des deux échantillons.

Nous avons pris en compte la différence entre les signaux RMN, en fonction de l'échantillon étudié, collectés par les deux capteurs.

β_1 est le rapport entre les signaux détectés par la bobine provenant des deux échantillons ($\beta_1 = \frac{S_{max}^{bobine}(E_1)}{S_{max}^{bobine}(E_2)}$). D'où $\beta_1 = 4.06$

β_2 est le rapport correspondant aux signaux détectés par la microsonde provenant des deux échantillons ($\beta_2 = \frac{S_{max}^{microsonde}(E_1)}{S_{max}^{microsonde}(E_2)}$). D'où $\beta_2 = 25.12$

Cette différence de signal est due à plusieurs facteurs, le premier est lié à la densité de proton, le deuxième est dû au temps de la relaxation longitudinale T_1 et le troisième est lié à la permittivité électrique, puisque nous avons utilisé deux échantillons différents. Dans le tableau suivant, nous représentons les différentes propriétés de chaque échantillon :

Échantillon	Masse molaire	nbr de mol	pourcentage ^1H	nbr de noyaux	T_1
Échantillon ₁	0.074 Kg.mol ⁻¹	1.38.10 ⁻¹⁶	8.16	6.81.10 ⁹	550 ms
Échantillon ₂	0.018 Kg.mol ⁻¹	6.62.10 ⁻⁸	11.19	3.98.10 ¹⁴	160 ms

TABLE 3.4 – Les différentes propriétés des deux échantillons utilisés.

Les expériences sont réalisées avec la séquence flash, le signal RMN obtenu s'écrit en fonction de l'angle de basculement des spins nucléaires du proton [7] (voir équation 1.19). Pour obtenir un maximum de signal, nous avons choisi comme angle de basculement, l'angle d'Ernst correspondant à chaque échantillon. D'où $\theta_E^{(E_2)} = 57.6^\circ$ et $\theta_E^{(E_1)} = 33.6^\circ$. T_R vaut 100 ms et les valeurs de T_1 sont présentées dans le tableau 3.4. D'après l'équation 1.19, nous pouvons calculer le signal RMN provenant de chaque échantillon, d'où $S^{(E_2)} = 20.61$ et $S^{(E_1)} = 5.15$ et le rapport déduit de ces deux valeurs $r_1 = \frac{S^{(E_2)}}{S^{(E_1)}} = 4.002$. Ce facteur qui est lié, à la fois, à la densité de proton (S_0) et au temps de la relaxation T_1 des deux échantillons, vérifie la valeur expérimentale du rapport β_1 .

Le rapport β_2 est dû aux facteurs : densité du proton, temps de relaxation T_1 et un troisième facteur lié à la permittivité électrique de chaque échantillon. Nous connaissons le rapport lié aux deux premiers facteurs ($r_1 = 4.002$), et nous pouvons déterminer le troisième d'après la densité de flux électrique \vec{D} , d'où nous l'écrivons comme suit :

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (3.22)$$

ε qui est la permittivité électrique dépend d'un milieu à un autre, et $\varepsilon_r^{(E_1)} = 2.2$ et $\varepsilon_r^{(E_2)} = 78.5$. L'indice de réfraction d'un milieu peut être écrit sous la forme suivante

$$n = \sqrt{\varepsilon} \quad (3.23)$$

Puisque nous détectons un courant induit, nous pouvons dire que $I \propto E^2$, ensuite nous savons que le champ électrique ne varie pas d'un milieu à un autre, alors nous pouvons déduire, de l'expression du flux électrique, le rapport $r_2 = \sqrt{\frac{\varepsilon(E_2)}{\varepsilon(E_1)}} = \sqrt{\frac{78.5}{2.2}} = 5.97$. D'où nous reproduisons la valeur théorique du rapport β_2 , $\beta_2' = r_1 * r_2 = 4.002 * 5.973 = 23.9$.

En conclusion, nous avons réussi à détecter localement le signal RMN avec la microsonde, et que la zone de capture ne change pas d'un milieu étudié à un autre, puisque nous avons obtenu la même valeur de la constante δ dans les deux types d'échantillon (voir tableaux 3.1 et 3.2). Ensuite, nous avons démontré que la sensibilité de la microsonde est meilleure dans les milieux où la permittivité électrique est plus grande, ceci est lié à l'impédance de la microsonde qui est inversement proportionnelle à ε (voir équation 3.19). Alors nous avons conclu que le signal détecté avec la microsonde dépend de la densité du flux électrique puisque \vec{D} est proportionnel à la permittivité électrique ε (équation 3.22).

3.4.2 Caractérisation de la microsonde en mode émission

Dans une deuxième étape nous avons caractérisé notre microsonde en mode émission. Pour les mêmes échantillons, la microsonde est centrée dans une coupe d'épaisseur $\Delta z = 244 \mu\text{m}$. Pour l'injection des ondes électromagnétiques à travers la microsonde, nous avons échangé les rôles de la bobine et la microsonde, c'est-à-dire, les ondes électromagnétiques sont émises par la microsonde et le signal RMN est détecté par la bobine de l'antenne classique.

3.4.2.1 Échantillon₁ (E_1 , $\varepsilon_r = 2.2$)

Une série d'images est réalisée avec la séquence Flash 2D, correspondant à des puissances (9, 12, 15, 16, 17 dBm) des ondes électromagnétiques envoyée par la microsonde vers l'échantillon.

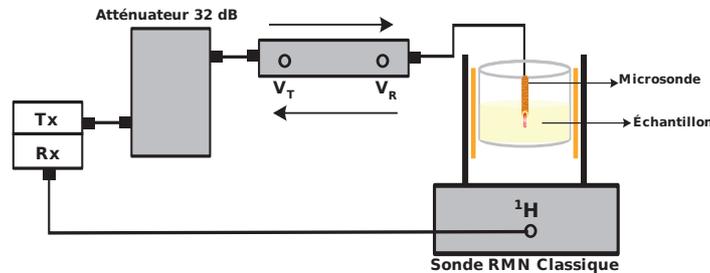


FIGURE 3.16 – Schéma expérimental de l'injection des impulsions radiofréquences à plusieurs puissances à travers la microsonde plongée dans l'échantillon E_1 et la détection du signal RMN avec la bobine de la sonde classique.

Dans le schéma expérimental de la figure précédente : T_X et R_X correspondent aux chaînes de transmission et de réception, un atténuateur de 32 dB diminue les puissances délivrées par l'amplificateur de la chaîne de transmission et celles des ondes réfléchies, V_T et V_R sont respectivement les tensions caractéristiques des amplitudes des ondes électromagnétiques transmises et réfléchies. Une série d'expériences a été réalisée en changeant la valeur de la puissance qui est calculée par la différence

des amplitudes mesurées V_T et V_R et avec les mêmes paramètres expérimentaux (nombre de scans=2048, $T_R=100$ ms).

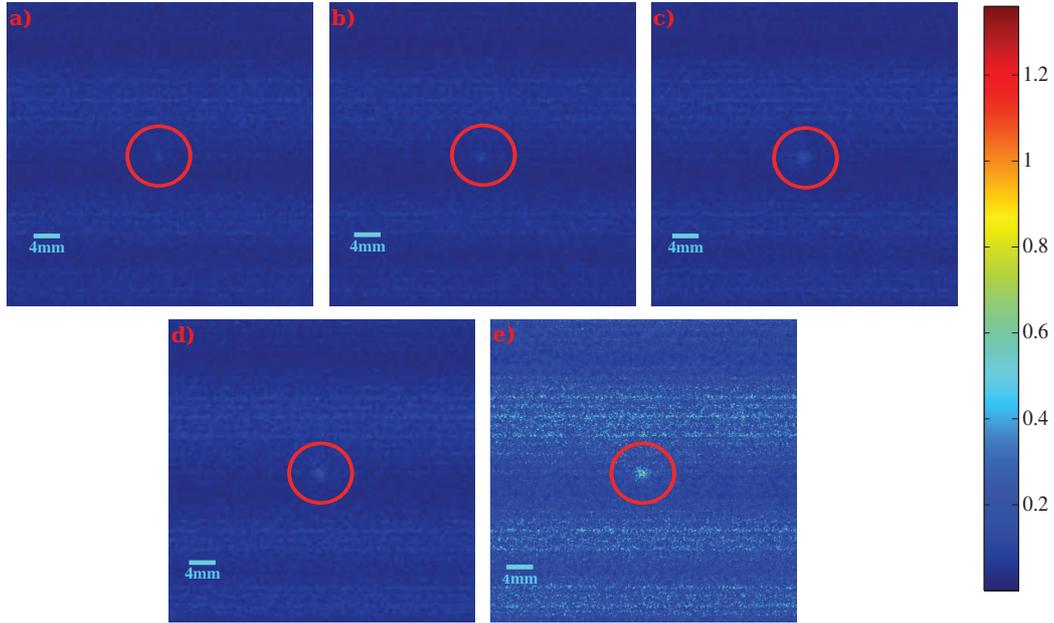


FIGURE 3.17 – Série d'images faites en fonction de la puissance injectée par la microsonde et le signal RMN détecté avec la bobine de la sonde classique, a) $P_1 = 9$ dBm, b) $P_2 = 12$ dBm, c) $P_3 = 14$ dBm, d) $P_4 = 16$ dBm, e) $P_5 = 17$ dBm.

Dans cette figure, nous remarquons que l'intensité du signal augmente en fonction de la puissance injectée par la microsonde, et que cette dernière est capable d'exciter les spins nucléaires d'une façon inhomogène autour d'elle.

Le signal RMN obtenu en appliquant une séquence flash est donné sous forme d'une équation en fonction de l'angle de basculement des spins θ (voir équation 1.19).

Puisque l'angle de basculement des spins nucléaires est calculé d'après la relation :

$$\theta = \tau\gamma B_1 \quad (3.24)$$

où γ et τ sont respectivement le rapport gyromagnétique et la durée d'impulsion. Et puisque B_1 , l'intensité du champ magnétique induit est proportionnel à la racine carrée de la puissance ou à l'intensité du courant induit $\sqrt{P} \propto I$ (principe de réciprocité). Nous avons écrit l'expression de θ en fonction de la distance en s'inspirant de l'équation utilisée précédemment pour ajuster la décroissance du signal RMN détectée en mode de collection par la microsonde (voir équation 3.21),

$$\theta = \theta_0 \left(e^{-\frac{d}{\delta}} + K \frac{1}{d^2} \right) \quad (3.25)$$

avec θ_0 la valeur maximale de l'angle de basculement.

D'où l'équation globale du signal RMN en fonction de la distance se met sous la forme

$$S = M_0 \frac{(1 - e^{-\frac{T_R}{T_1}}) \sin(\theta_0(e^{-\frac{d}{\delta}} + K \frac{1}{d^2}))}{1 - e^{-\frac{T_R}{T_1}} \cos(\theta_0(e^{-\frac{d}{\delta}} + K \frac{1}{d^2}))} \quad (3.26)$$

Avec cette équation, nous avons ajusté la distribution, en fonction de la distance, du signal RMN détecté par la bobine.

Les paramètres utilisés dans l'équation 3.26, sont exposés dans le tableau suivant :

Expériences	M_0	θ_0	δ	K	V_T (Volts)	V_R (Volts)
Injection P ₁	0.109	4.81	0.66	0.75	8.93	7.1
Injection P ₂	0.156	19.47	0.725	0.17	12.62	10.02
Injection P ₃	0.227	19.98	1.12	0.11	15.89	12.62
Injection P ₄	0.284	8.5	1.27	0.29	20	15.89
Injection P ₅	0.729	17.2	0.978	0.103	22.4	17.83

TABLE 3.5 – Les différents paramètres des équations 3.26.

V_T , V_R sont respectivement les valeurs de l'amplitude des ondes électromagnétiques transmises et réfléchies par la microsonde, la puissance injectée par la microsonde est déterminée à travers la valeur de ces amplitudes.

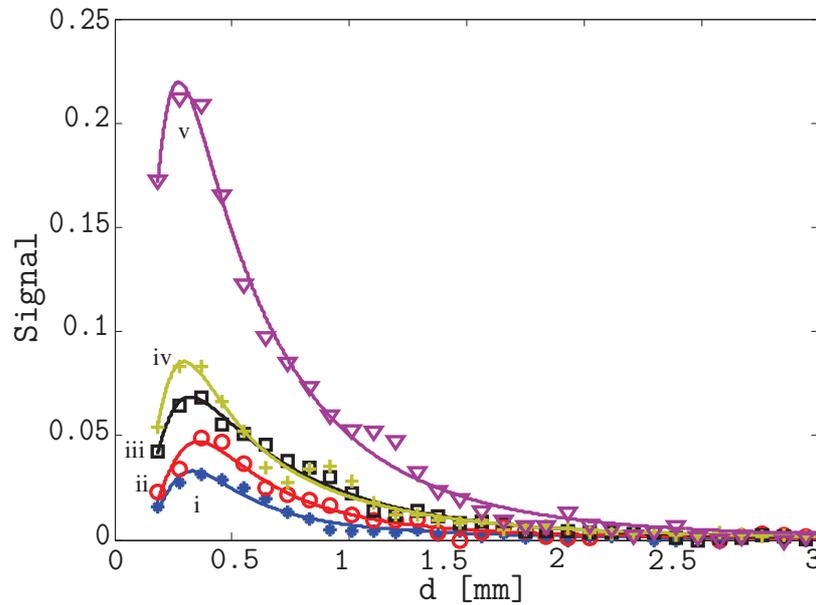


FIGURE 3.18 – distribution en fonction de la distance des signaux RMN du proton ^1H dans l'échantillon E_1 détectés avec la bobine et en utilisant la microsonde comme une source des impulsions radiofréquences à plusieurs puissances d'injection, i) P₁ = 9 dBm, ii) P₂ = 12 dBm, iii) P₃ = 14 dBm, iv) P₄ = 16 dBm, v) P₅ = 17 dBm.

La figure 3.18 représente le signal RMN détecté avec la bobine en fonction de la distance. Les ondes électromagnétiques injectées par cette microsonde basculent les angles des spins nucléaires d'une façon inhomogène autour d'elle. L'effet de cette injection induit une distribution des intensités du signal RMN, en fonction de la distance autour de la microsonde. Cette distribution des intensités est bien ajustée avec la fonction I de l'équation 3.26

3.4.2.2 Échantillon₂ (E_2 , $\epsilon_r=78.5$)

Dans une deuxième étape nous avons reproduit la caractérisation de la microsonde en mode d'émission avec l'échantillon E_2 ($\epsilon_r=78.5$). Les mêmes conditions faites avec l'échantillon E_1 sont reprises dans notre cas. Nous avons injecté des impulsions radiofréquences dans l'échantillon à travers la microsonde et récupéré avec la bobine le signal RMN venant de la coupe sélectionnée ($\Delta z=244 \mu\text{m}$). Donc le même schéma expérimental de la figure 3.16 est utilisé pour obtenir une série d'images correspond chacune à une puissance (9, 12, 15, 16, 17 dBm) des impulsions d'ondes électromagnétiques.

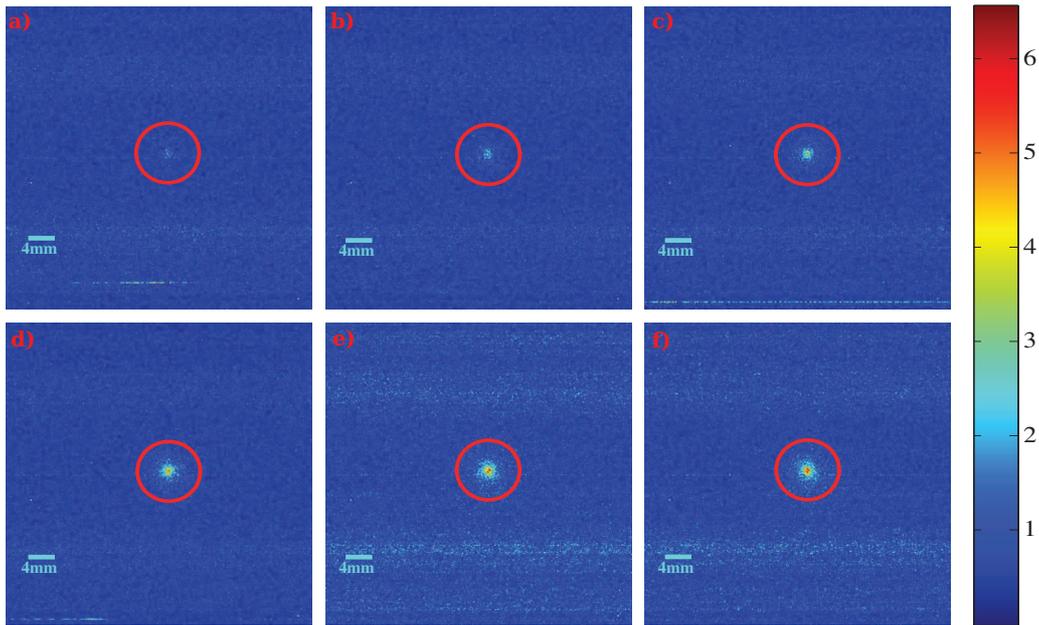
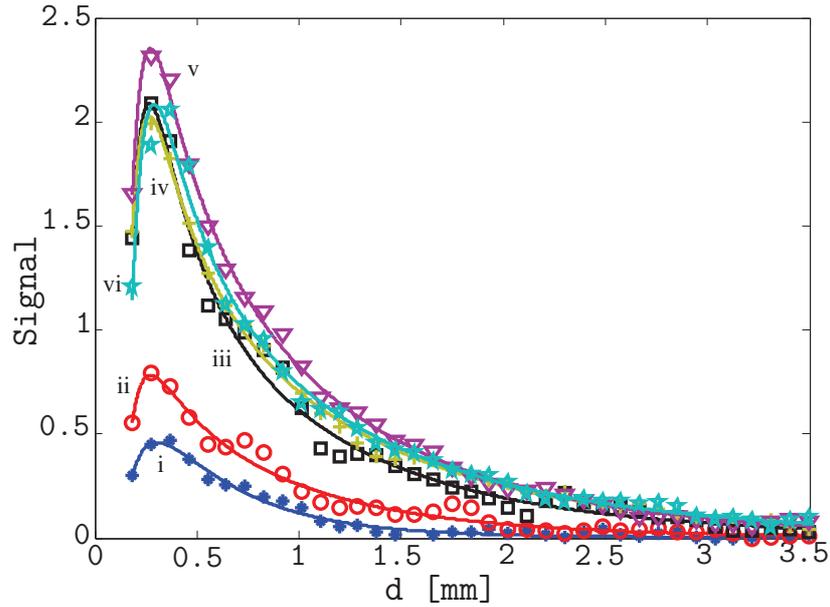


FIGURE 3.19 – Série d'images faites en fonction de la puissance injectée par la microsonde, a) $P_1 = 6$ dBm, b) $P_2 = 9$ dBm, c) $P_3 = 12$ dBm, d) $P_4 = 14$ dBm, e) $P_5 = 15$ dBm et f) $P_6 = 16$ dBm.

Nous avons utilisé l'équation 3.26 pour ajuster la distribution, en fonction de la distance, du signal RMN détecté par la bobine, dont les paramètres correspondant à chaque expérience sont présentés, en fonction de la puissance injectée, dans le tableau suivant :

Expériences	M_0	θ_0	δ	K	V_T (Volts)	V_R (Volts)
Injection P ₁	0.835	69.73	0.826	0.032	6.32	5.02
Injection P ₂	1.423	30.32	1.48	0.091	8.93	7.1
Injection P ₃	3.79	18.85	1.85	0.164	12.62	10.02
Injection P ₄	3.68	21.78	2.09	0.133	15.89	12.62
Injection P ₅	4.28	25	1.85	0.116	17.8	14.16
Injection P ₆	3.78	20.32	2.13	0.176	20	15.89

 TABLE 3.6 – Les différents paramètres des fonctions S₁, S₂, S₃, S₄, S₅, et S₆.

 FIGURE 3.20 – Distribution en fonction de la distance des signaux RMN détectés avec la bobine en fonction de la puissance des impulsions radiofréquences injectées par la microsonde, i) P₁ = 6 dBm, ii) P₂ = 9 dBm, iii) P₃ = 12 dBm, iv) P₄ = 14 dBm, v) P₅ = 15 dBm et vi) P₆ = 16 dBm.

3.4.2.3 Discussion

Dans cette section nous allons interpréter les résultats obtenus dans la section précédente, nous commençons avec la variation du signal RMN détecté par la bobine en fonction de la puissance injectée par la microsonde.

Nous avons tracé le maximum des signaux, tirés des équations d'ajustement, détectés avec la bobine en fonction des puissances injectées par la microsonde (voir figure 3.21). Nous remarquons que ces deux courbes suivent une croissance en fonction de la puissance.

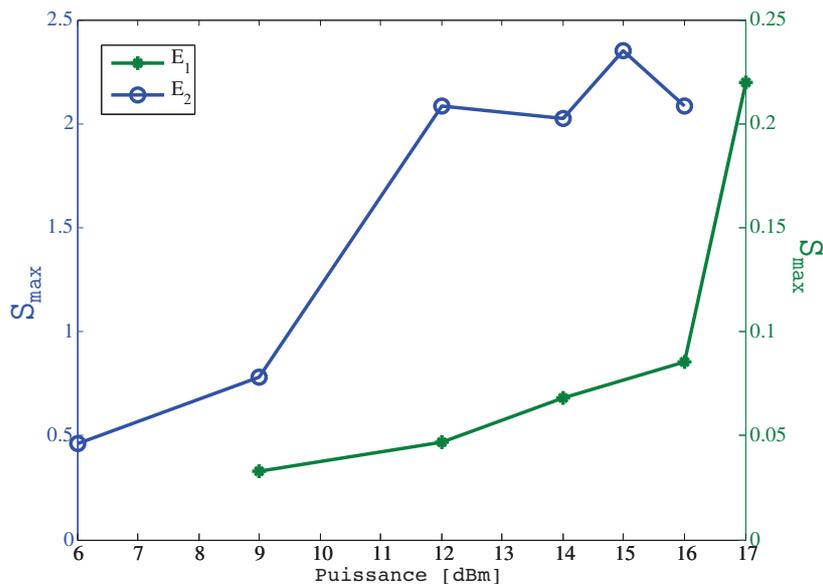


FIGURE 3.21 – Augmentation de l'intensité du signal RMN détectée par la bobine en fonction de la puissance injectée par la microsonde, pour les deux échantillons, E_1 et E_2 .

D'autre part, dans les figures 3.17 et 3.19, nous avons vu que la zone d'excitation de chaque image augmente en fonction de la puissance injectée. Ce qui nous permet de constater que la taille du volume excité, de chaque échantillon, augmente aussi.

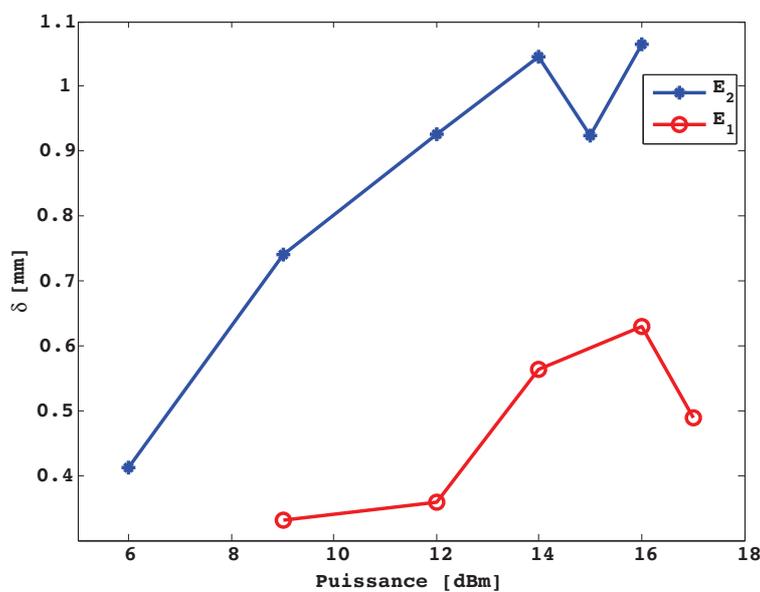


FIGURE 3.22 – L'augmentation de la zone de capture du signal RMN, taille caractéristique du volume excité δ , en fonction de la puissance injectée par la microsonde.

Dans la figure 3.23, nous constatons que dans l'échantillon E_2 , nous avons une augmentation du premier moment [d] en fonction de la puissance injectée par la microsonde. Ce qui nous permet de dire que plus on injecte de la puissance plus on excite loin de la microsonde. Bien sûr cette argumentation est valable jusqu'à une valeur de puissance, comme le montre la deuxième courbe de cette figure correspondante à l'échantillon E_1 . Dans cette courbe nous avons obtenu une augmentation de [d] en fonction de la puissance jusqu'à la puissance $P_3=14$ dBm, au delà de cette valeur [d] diminue, car pour cette valeur nous excitons des noyaux au delà des angles θ_{Ernst} plus grands. Cette augmentation des angles provoque une diminution de l'intensité du signal.

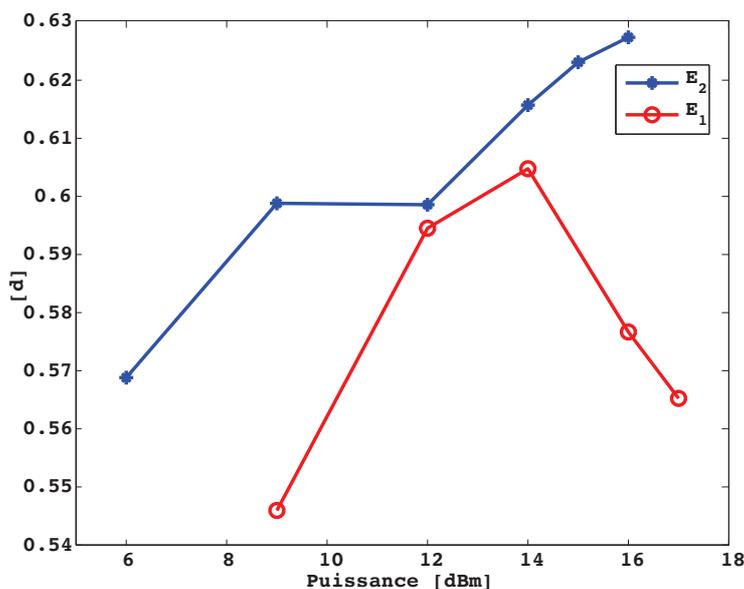


FIGURE 3.23 – La variation du premier moment en fonction de la puissance injectée.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé la microsonde selon deux modes : émission et réception.

D'abord nous avons présenté les inconvénients, dûs à la grande taille de la bobine par rapport aux petits échantillons, de la sonde RMN classique lors d'une spectroscopie localisée.

Dans une deuxième étape, nous avons exposé les capteurs de champ électrique, qui sont capables de détecter localement la composante électrique d'un signal RMN. Nous avons appliqué le modèle de Kraus, puisqu'il correspond à la microsonde utilisée dans la partie expérimentation de ce travail.

Une simulation a été réalisée sur la microsonde, concernant l'émission du champ proche électromagnétique (E_y , E_z et H_x) émis par la microsonde dans l'huile de sil-

icone.

Nous avons commencé la partie expérimentation avec la caractérisation de la microsonde en mode réception. D'abord, nous avons utilisé deux types d'échantillon (E_1 et E_2) pour identifier l'effet de la permittivité électrique sur l'intensité du signal RMN. Les images obtenues avec la bobine de la sonde classique et la microsonde sont réalisées avec la séquence flash. La décroissance, en fonction de la distance, de l'intensité du signal RMN du proton détecté avec la microsonde montre que cette dernière est capable à détecter localement tandis que la bobine capte d'une façon globale. En plus, nous avons déterminé les facteurs multiplicatifs entre les intensités des signaux RMN détectées avec la bobine et la microsonde, en fonction de la matière de l'échantillon étudié.

La deuxième étape de la partie expérimentation, consiste à caractériser la microsonde en mode émission. Nous avons injecté, des impulsions radiofréquences de différentes puissance par la microsonde et la détection du signal RMN a été réalisée avec la bobine. L'injection des impulsions radiofréquences avec la microsonde apporte une excitation locale des noyaux des atomes considérés. Une distribution des angles de basculement et d'intensité de signal est traduite par une décroissance exponentielle en fonction de la distance. D'autre part, nous avons obtenu une augmentation de cette intensité en fonction de la puissance injectée. Nous avons observé une augmentation, en fonction de la puissance injectée, du premier moment, jusqu'à atteindre une valeur correspondante à l'angle d'Ernst.

CHAPITRE 4

APPLICATIONS ET INTÉGRATION DE LA MICROSONDE

Sommaire

4.1	Introduction	80
4.2	Imagerie avec la microsonde (détection)	80
4.3	Injection et détection par la microsonde	84
4.4	Conclusion	86

4.1 Introduction

D'après le chapitre précédent, nous avons trouvé que la microsonde est un capteur local d'ondes électromagnétiques. Dans ce chapitre, nous allons réaliser deux expériences en fonction des résultats obtenus dans le chapitre précédent.

D'abord, nous allons imager une goutte d'eau plongée dans un volume d'huile de silicone. Cette expérience va nous démontrer que la microsonde est un détecteur hypersensible du signal RMN dans un milieu biphasique, nous souhaitons confirmer les observations déjà obtenus pour la zone de capture.

Ensuite, nous allons exciter l'aimantation des noyaux d'un atome avec les impulsions électromagnétiques injectées par la microsonde, ensuite nous détectons avec cette dernière le signal RMN provenant de la relaxation de cette aimantation.

4.2 Imagerie avec la microsonde (détection)

Cette expérience est réalisée dans le plan xOy , en faisant de la spectroscopie localisée d'un volume de liquide. Pour mettre en œuvre cette expérience, nous avons utilisé un liquide biphasique contenant les deux types d'échantillon utilisés dans le chapitre 3 (E_1 et E_2). Ce liquide remplit un support, dont la partie supérieure du support, de diamètre $D=17$ mm et de profondeur $h=5$ mm, est remplie par l'échantillon E_1 (huile de silicone) et la partie inférieure, de diamètre $D'=2.5$ mm et de profondeur $h'=6$ mm, est remplie d'eau.

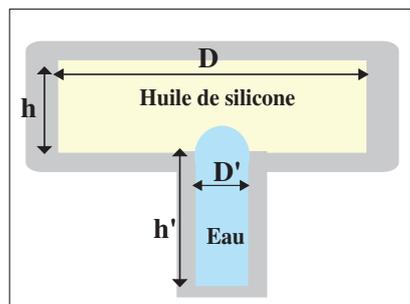


FIGURE 4.1 – Échantillon dont la partie supérieure est pleine d'huile est de diamètre $D=17$ mm et de profondeur $h=5$ mm, la partie inférieure est pleine d'eau et de diamètre $D'=2.5$ mm et de profondeur $h'=6$ mm.

Nous avons posé cet échantillon, entouré par la bobine de la sonde classique, au centre du champ magnétique statique ($B_0=4.7$ Teslas) de l'aimant, ensuite la sonde classique est branchée à la chaîne de transmission et la microsonde, plongée dans le liquide et fixée sur deux moteurs de déplacement, est branchée à la chaîne de

réception.

De part des conditions de viscosité, nous avons obtenu un petit volume d'eau qui sort du petit trou et ressemble à une goutte d'eau au milieu d'un bain d'huile.

Cette expérience consiste à sélectionner une coupe d'épaisseur Δz qui vaut 1 mm, égale à la hauteur de la goutte d'eau, ensuite faire de la spectroscopie localisée autour du volume d'eau, en appliquant une séquence écho de spin, sans utiliser les gradients magnétiques.

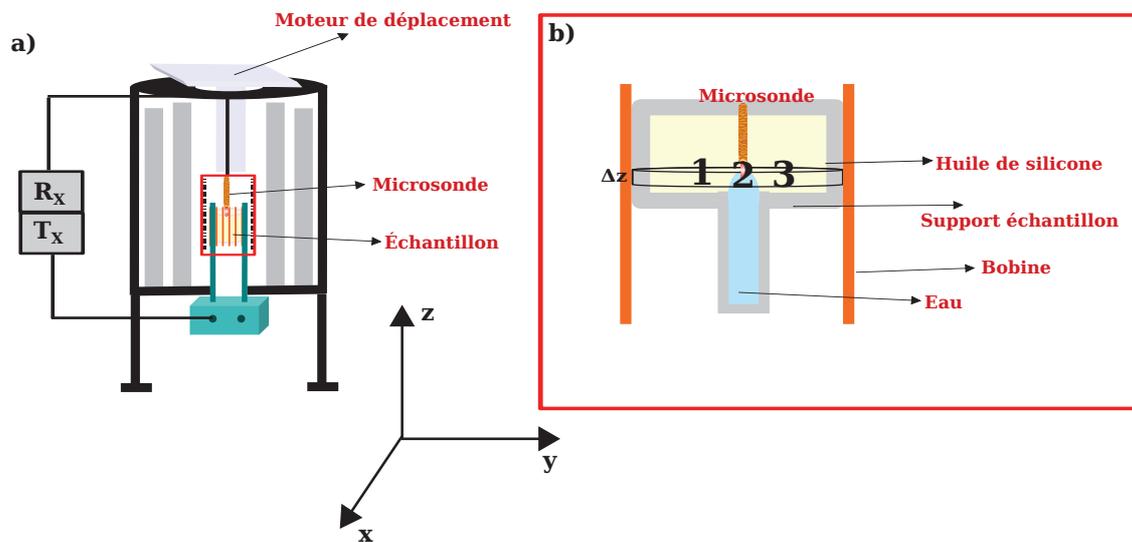


FIGURE 4.2 – a) Échantillon placé au centre d'un aimant de champ magnétique statique $B_0 = 4.7$ Teslas, b) échantillon entouré par la bobine de la sonde classique avec une microsonde placée à son centre.

Cette figure nous montre le montage de l'expérience de l'imagerie réalisée sur un petit volume d'eau. Les chiffres 1, 2 et 3 de la figure 4.2-b correspondent respectivement à trois positions (-3mm, 0mm et 3mm) de la microsonde autour de la goutte d'eau, dont la variation de l'intensité des signaux RMN est détectée en fonction de sa position.

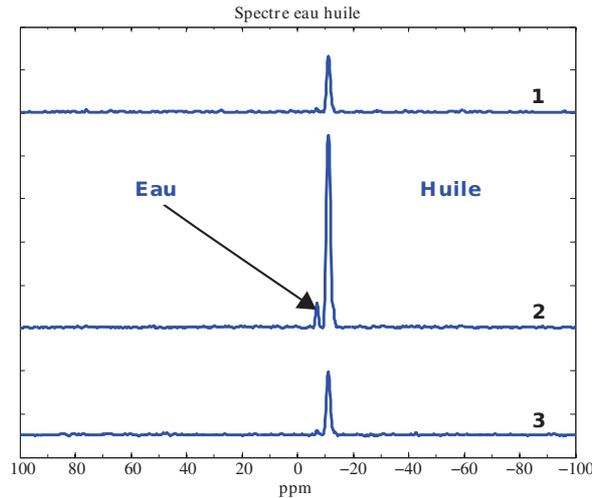


FIGURE 4.3 – Les spectres d’un signal RMN du proton ^1H pris sur la même échelle, 1 et 3 : microsonde ne détecte que de l’huile, 2 : microsonde détecte l’huile et l’eau.

En scannant notre échantillon dans le plan xOy , si la microsonde se trouve dans l’huile, nous obtenons un spectre comportant un seul pic correspondant au pic de l’huile (position 1 et 3). Si la microsonde se trouve à position dont la goutte d’eau nous obtenons deux pics l’un correspond au pic de l’eau et l’autre l’huile (position 2). De plus, nous avons pris la même échelle de grandeur pour l’axe des ordonnées, nous remarquons que dans cette dernière position le pic d’huile possède une intensité plus grande que celle des autres positions. Ceci nous permet de retrouver ce que nous avons vu dans le chapitre 3 (voir section 3.4.1.3), quand la microsonde se trouve dans l’eau, elle est capable de collecter, de l’effet de la permittivité électrique (ϵ_r) plus d’intensité de signal provenant de l’échantillon.

La microsonde détecte le signal RMN provenant des deux liquides et puisque nous avons obtenu un spectre contenant les deux pics, alors nous allons concentrer nos études sur le pic d’intensité liée à l’eau en calculant sa valeur pour chaque point de l’image.

Pour la première expérience nous avons réalisé un pas de 0.5 mm et obtenu la figure suivante

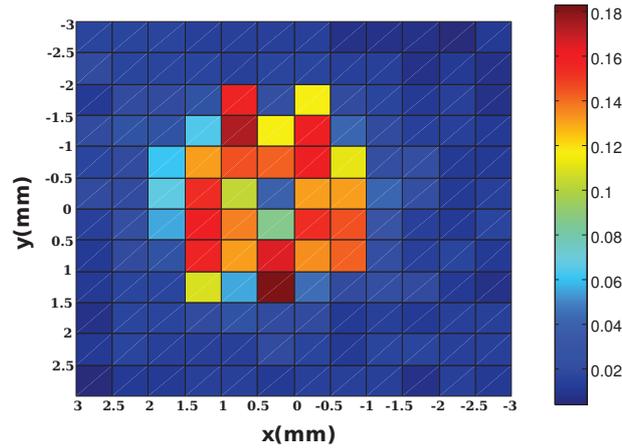


FIGURE 4.4 – Scan d’une goutte d’un volume de l’échantillon E_2 plongé dans un volume de l’échantillon E_1 avec un pas de 0.5 mm.

Puisque nous avons sélectionné le pic d’intensité liée à l’eau, cette figure nous montre la goutte d’eau qui se trouve au milieu de notre échantillon. Nous pouvons dire que la microsonde est une sonde capable de réaliser une imagerie par RMN sans utiliser de gradient. Pour améliorer la résolution spatiale, nous avons diminué le pas de déplacement entre deux points de mesure des spectre.

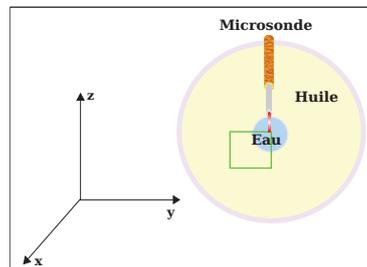


FIGURE 4.5 – Schéma de la zone de l’image de dimension $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ (carré) avec un pas de 0.1 mm.

Pour imagier la région marquée en vert (voir la figure 4.5), nous avons accumulé 488 mesures pour chaque point de déplacement. Puisque le temps de répétition $T_R=1\text{s}$, et les points de déplacement sont espacés d’un pas de $100\ \mu\text{m}$, nous avons réduit la zone du scan au $\frac{1}{4}$ de la goutte d’eau pour que la durée de l’expérience reste raisonnable. D’où nous nous avons imagé un carré de dimension $2\text{mm} \times 2\text{mm}$, en considérant le centre de la goutte comme le point de départ de cette expérience. La figure suivante nous montre le motif du $\frac{1}{4}$ de la goutte correspondant à 441 points de mesures.

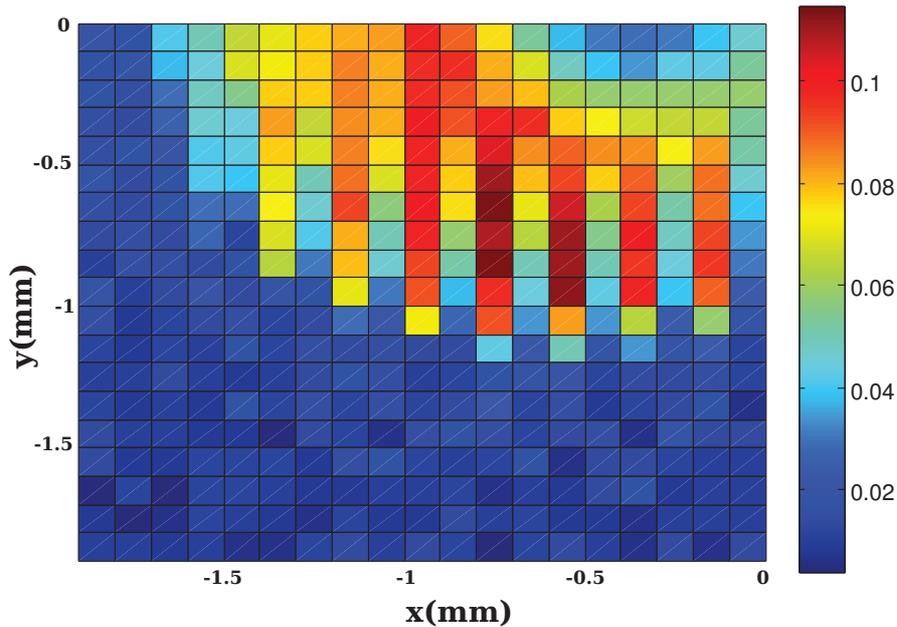


FIGURE 4.6 – Scan d’une goutte d’eau dans un bain d’huile.

Nous pouvons conclure que la microsonde permet d’imager de petits objets sub-longueur d’onde moyennant un déplacement de la microsonde car cette dernière a une zone de détection locale (champ proche). De plus, il est à noter que l’image est effectuée sans l’aide des gradients (phase et lecture) en mode spectroscopique.

4.3 Injection et détection par la microsonde

La dernière partie consiste à remplacer la sonde classique par la microsonde, nous avons utilisé cette dernière en émission/réception des impulsions radiofréquences et du signal RMN. Pour réaliser notre expérience, nous avons appliqué le schéma expérimental de la figure suivante.

La chaîne de transmission T_x est capable d’injecter les impulsions radiofréquences délivrées par l’amplificateur à une puissance égale à 57 dBm. Après, un atténuateur est mis en place pour diminuer cette puissance avant d’être transmise par la microsonde. V_T et V_R sont respectivement les amplitudes des ondes électromagnétiques transmises et réfléchies au niveau de la microsonde. Ces deux grandeurs nous ont servi pour calculer la puissance effectivement injectée, dans l’échantillon, par la microsonde. Afin de détecter le signal RMN avec la microsonde, nous avons utilisé un interrupteur analogique à "pin diode" fonctionnant autour d’une fréquence de $f=200$ MHz, capable de commuter la microsonde tour à tour sur la partie transmetteur des impulsions radiofréquences puis sur la partie réception du signal RMN.

L’âme centrale de la microsonde se trouve au centre de la goutte d’eau de l’échantillon biphasique. Nous avons utilisé une séquence écho de spin en injectant une puis-

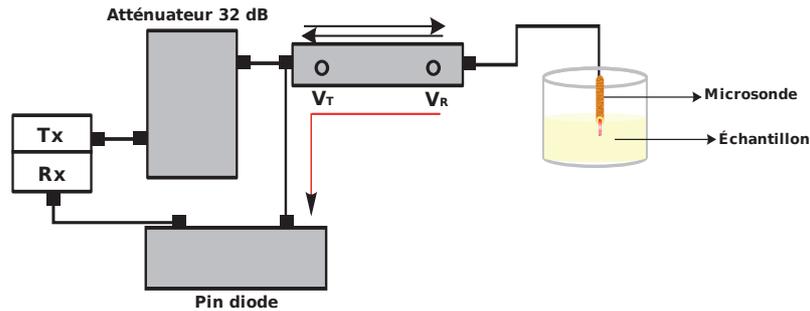


FIGURE 4.7 – Schéma expérimental de l'injection des impulsions radiofréquences et de la détection du signal RMN avec la microsonde.

sance égale à $P = 17$ dBm par la microsonde, ensuite nous avons accumulé 40960 mesures dont la durée de chacun vaut $T_R = 1$ s. Enfin, en appliquant la Transformée de Fourier sur ces mesures accumulées, nous obtenons le spectre de la figure suivante.

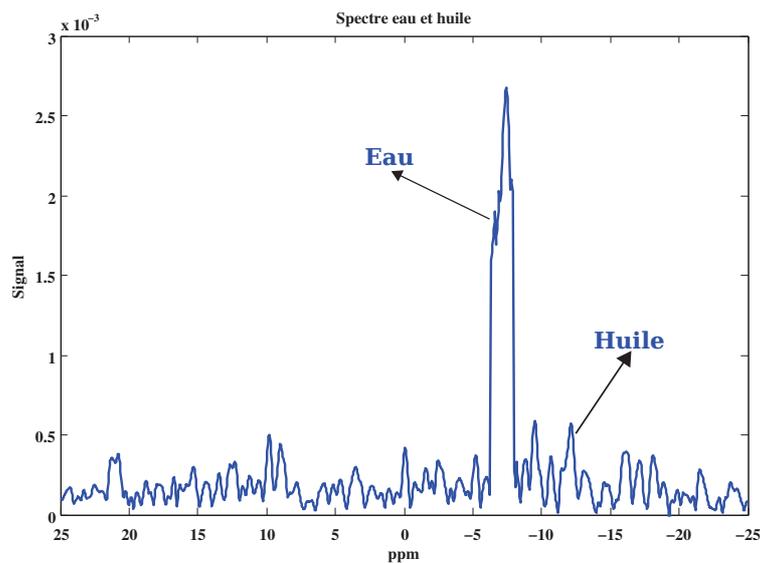


FIGURE 4.8 – Spectre du signal RMN du proton ^1H détecté avec la microsonde dont l'âme centrale est plongée dans l'eau d'un échantillon biphasique.

Puisque l'âme centrale de la microsonde est plongée dans l'eau, nous avons remarqué que le pic de ce spectre correspond à la position du pic de l'eau en le comparant avec le spectre de la figure 4.3.

D'après les résultats du chapitre 3, nous avons obtenu, en mode d'injection, une décroissance exponentielle des angles de basculement des noyaux, en fonction de la distance autour de la microsonde (voir équation 3.16). Puisque ces angles sont proportionnels à la racine carré de la puissance ou à l'intensité du courant induit

(principe de réciprocité), nous pouvons déterminer la position où la puissance injectée correspond à l'angle de basculement $\theta = \frac{\pi}{2}$. De plus, la microsonde collecte, en fonction de la distance, un signal RMN en champ proche, décrivant une décroissance exponentielle autour d'elle, ceci nous permet de conclure que l'intensité du signal RMN détectée peut être faible, si l'ensemble des spins excités ne se trouve pas dans la zone de capture locale de la microsonde.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réussi à imager en scannant une goutte d'eau immergée dans un volume d'huile de silicone. Cette expérience qui est basée sur la spectroscopie localisée inhérente à la microsonde nous fournit une image sans utiliser de gradient. Nous avons réussi à augmenter la résolution (jusqu'à $100\mu\text{m}$) de l'image obtenue. De plus, cette microsonde nous a montré une plus grande sensibilité dans l'échantillon E_2 ($\epsilon_r = 78.5$) que dans l'échantillon E_1 ($\epsilon_r = 2.2$).

Ensuite, nous avons démontré la possibilité de remplacer la sonde RMN classique par la microsonde, puisque nous avons pu faire fonctionner la microsonde en émission et réception. Cette expérience nous montre que l'on peut réaliser de la spectroscopie localisée pour des petits volumes ($V = 4 \text{ mL}$).

Nous pouvons conclure que, dans le cadre de notre objectif, il est ainsi possible d'injecter localement avec cette microsonde des ondes électromagnétiques pour caractériser un NEMS à base de NTC. En mode d'injection, la distribution des intensités des signaux RMN est connue autour de la microsonde (voir chapitre 3). Cette même distribution peut être ajustée en fonction de la puissance injectée dans la microsonde.

CONCLUSION GÉNÉRALE

La spectroscopie RMN est une technique non invasive, permettant d'exploiter les propriétés magnétiques, électroniques et dynamiques de certains noyaux atomiques. L'IRM est une application de la RMN, elle permet de fournir des images 2D ou 3D provenant d'une région d'intérêt (voxel) sélectionnée par des gradients de champ magnétique. L'aimantation des spins nucléaires d'un atome de proton ^1H , plongé dans un champ magnétique statique, est polarisé suivant la direction de ce dernier. Grâce à des impulsions électromagnétiques à la fréquence dite fréquence de Larmor, envoyées à travers la sonde RMN classique, cette aimantation bascule d'un angle θ . Durant le phénomène de la relaxation magnétique de l'aimantation de ces noyaux, la même sonde sert à mesurer le courant électrique induit par cette aimantation. Ce courant électrique est appelé le signal RMN, dont son intensité dépend de densité des protons et des temps de relaxation magnétique transversale T_2 et longitudinale T_1 .

Dans cette thèse, nous avons présenté les sondes classiques utilisée en RMN/IRM. Ces dernières sont équivalentes à un circuit RLC résonant, qui peut être adapté à la fréquence de résonance de chaque atome. En réduisant la taille des bobines de ces sondes, nous pouvons étudier des petits échantillons afin d'obtenir un meilleur rapport signal sur bruit. À l'aide de gradient, nous pouvons réaliser de la spectroscopie localisée, cette méthode présente plusieurs inconvénients, comme par exemple : une faible sensibilité de la sonde pour de petits échantillons ou de petits volumes et la résolution spatiale est limitée du fait de l'utilisation des gradients.

Nous avons suivi une approche qui démontre que le phénomène de la RMN n'est pas purement inductif. Nous avons exposé notre méthode basée sur la détection localisée en couplage capacitif de la composante électrique du signal RMN via des microsondes spécifiquement développées.

Notre objectif était d'utiliser des NEMS à base de nanotube de carbone pour réaliser une détection du signal RMN à l'échelle nanométrique. En effet, grâce à

un couplage électromécanique, il a été montré que ces systèmes sont capables de détecter un signal radiofréquence. Pour utiliser ce type de dispositifs, il nous a fallu les caractériser. Après avoir exposé dans le chapitre 1 les fondements théoriques servant de base à ce travail, le chapitre 2 montre justement les caractérisations, en émission de champ, réalisées sur les NEMS à base de NTC pour détecter un signal électromagnétique dans la gamme radiofréquence. Ceci nous a permis de déterminer expérimentalement leur fréquence de résonance. Pour utiliser ces dispositifs en RMN, il nous apparaît qu'il faut adapter la valeur du champ statique B_0 de l'aimant pour atteindre la valeur de la fréquence de Larmor d'un atome. Par contre, il s'avère que pour obtenir une caractérisation complète et fiable de ces dispositifs en fréquence, une excitation localisée autour de ces dispositifs est plus efficace, afin de nous éviter les couplages parasites perturbant les mesures.

Pour mettre en place cette excitation localisée, nous nous sommes tournés vers des sondes non conventionnelles et innovantes. Ces dernières fonctionnent par couplage capacitif en champ proche avec les ondes électromagnétiques issues du signal RMN. Les microsondes sont réalisées à partir d'un micro-câble coaxial, vont ainsi être utilisées pour exciter les NEMS à base de nanotube de carbone. Cependant, il convient de comprendre le fonctionnement de ces microsondes en émission et réception, ce qui fait l'objet du chapitre 3.

Nous nous sommes appuyés sur la théorie du champ proche électromagnétique qui décrit une zone où les ondes évanescentes restent confinées autour de l'objet rayonnant et sont prépondérantes par rapport aux ondes propagatives. La microsonde est de taille largement sub-longueur d'onde dans le cadre de l'utilisation de la RMN. De plus, la distance sonde/objet étudié est aussi largement sub-longueur d'onde en RMN (bobine, microsonde). Nous avons déduit que nous nous plaçons dans la zone du champ proche électromagnétique en RMN. Ceci nous a amené à proposer un modèle pour décrire la microsonde en mode de détection.

Ce même modèle de détection en champ proche de la microsonde nous a servi dans un deuxième temps pour fournir un autre modèle décrivant la microsonde en mode émission pour la RMN, en appliquant le principe de réciprocité.

Puisque la microsonde utilisée est un système à couplage capacitif, l'accord en fréquence n'a plus lieu d'être, le système devient large bande. Elle possède un autre avantage : une résolution spatiale accrue autour d'elle du fait de la décroissance exponentielle de la fonction de capture. Nous avons montré que la géométrie de la microsonde joue un rôle par rapport à l'émission et la réception des champs électrique et magnétique.

La caractérisation de la microsonde en mode collection nous montre une surintensité du signal autour d'elle. Cette décroissance du signal, en fonction de la distance, prouve qu'elle est capable de détecter localement un signal RMN tandis

que la bobine le capte de façon globale. L'application de ce modèle de décroissance réalisée sur deux types d'échantillon, nous a fourni les paramètres le définissant entièrement. Ces paramètres sont liés à la taille de l'objet excité, la densité du proton, le temps de relaxation longitudinale et la permittivité électrique pour chaque échantillon.

La caractérisation de la microsonde en mode émission nous fournit un modèle qui décrit une excitation inhomogène des noyaux autour d'elle. Les angles de basculement sont répartis d'une façon inhomogène autour de la microsonde et induisent une distribution des intensités du signal RMN de manière inhomogène, dûe à la décroissance exponentielle de la puissance autour de la microsonde .

Dans le dernier chapitre, nous avons réalisée deux expériences comme applications directes suite des études sur la caractérisation de la microsonde. La première consiste à éprouver la résolution spatiale de la microsonde, en imageant un volume d'eau placé dans l'huile de silicone. L'image est obtenue en déplaçant mécaniquement la microsonde dans l'échantillon, en réalisant pour chaque point une mesure de spectroscopie. Cette dernière est localisée de part les propriétés de la microsonde. Dans la deuxième expérience, nous avons démontré que la microsonde est capable de remplacer la sonde RMN classique, puisque nous avons réussi à la faire fonctionner à la fois en émission et en réception. Nous avons réalisé de la spectroscopie d'un volume d'eau (4 mL) immergée dans un volume d'huile : la microsonde injecte dans ce petit volume et détecte à la suite le signal RMN.

Enfin, la caractérisation en émission est dans une moindre mesure réception de la microsonde, nous permet ainsi de mieux appréhender le phénomène d'injection des ondes électromagnétiques vouées à exciter les spins des noyaux d'un échantillon dans un proche voisinage des NEMS à base de NTC. Ces derniers devant être utilisés comme sondes RMN à l'échelle nanométrique, leur caractérisation devient plus aisée avec cette approche d'injection locale.

PERSPECTIVES

Le but de cette thèse est la caractérisation d'un dispositif de taille nanométrique, capable de détecter, en champ proche électromagnétique, la composante électrique d'un signal RMN du proton provenant d'un échantillon placé dans un champ magnétique statique. Ce dispositif qui est sous forme d'un nano-système à base de nanotube de carbone, réagit mécaniquement en présence d'un champ électrostatique. Pour créer ce champ, nous avons besoin de l'injecter à travers une microsonde qui est sous forme d'un câble coaxial de taille micrométrique.

Dans la figure 4.8-a, nous allons utiliser la chaîne de transmission capable de délivrer des impulsions électromagnétiques, un atténuateur qui diminue la puissance de ces impulsions avant d'être transmises par une microsonde dans un échantillon placé dans le champ magnétique statique. V_T est l'amplitude de ces ondes transmises, tandis que V_R est l'amplitude des ondes réfléchies par la microsonde, dont la puissance sera atténuée par l'atténuateur avant de retourner la chaîne de transmission. Une fois, ces impulsions injectées par la microsonde avec une puissance déterminée, l'aimantation des noyaux du proton bascule d'un angle θ optimal selon une certaine distance. Après cette injection, le volume excité, émet un champ électromagnétique, dont la composante électrique sera détectée par le nano-système à base de nanotube de carbone. Ce dernier présenté dans la figure 4.8-b, est conçu, développé et fabriqué par l'équipe du Pr. A. Zettl, doit être polarisé avec une tension négative du côté nanotube et une tension positive de l'autre côté. Ensuite ce signal sera transmis vers la chaîne de réception à travers un interrupteur analogique "pin diode".

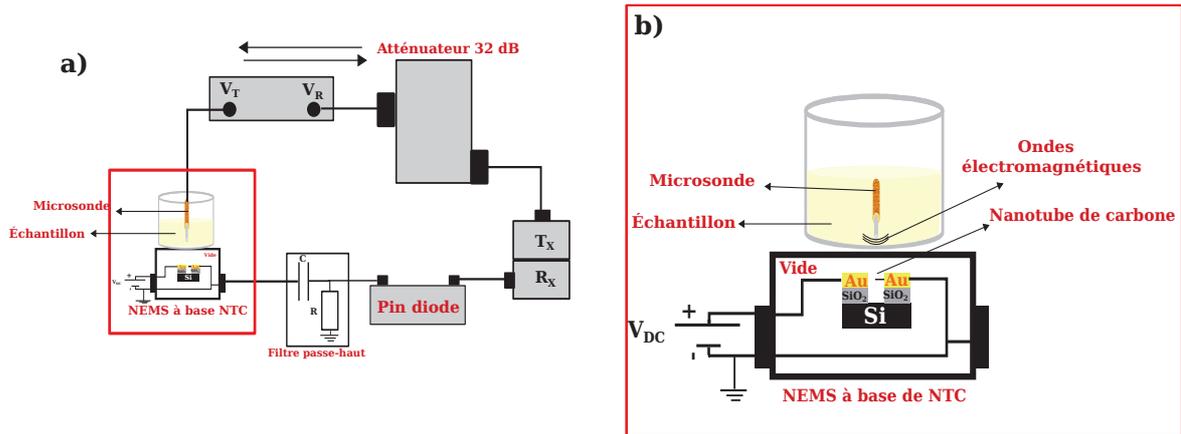


FIGURE 4.9 – a) Schéma expérimental de l’injection des impulsions électromagnétiques par une microsonde et la détection du signal RMN avec un nano-système électromécanique à base de nanotube de carbone, b) NEMS à base de nanotube de carbone polarisé par une tension continue V_{DC} .

D’après les résultats obtenus dans le chapitre 3, nous pouvons injecter une onde électromagnétique dans un échantillon. Le signal RMN provenant de ce dernier va exciter le NEMS à base de NTC par couplage électromécanique, en plaçant ce dernier à la distance adéquate ($d = 1$ mm). La perturbation apportée au NEMS sera donc l’image du signal RMN que l’on mesurera par le biais du courant alternatif traversant le dispositif. Cette mesure nécessite l’emploi d’un détecteur ultrasensible tel qu’un spectromètre RMN.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

- [1] F. Bloch, W. W. Hansen, et M. Packard, Nuclear Induction, *Physical Review*, volume 69, 1946, 127.
- [2] E. M. Purcell, H. C. Torrey, et R. V. Pound, Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid, *Physical Review*, volume 69, 1946, 37 - 38.
- [3] PC. Lauterbur, Image formation by induced local interactions : Examples employing nuclear magnetic resonance, *Nature*, Volume 242, 1973, 190 - 191.
- [4] P. T. Callaghan, Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy, *Oxford science publication*, 1993.
- [5] S. Ljunggren, Mécanique Quantique, *Hermann editor*, Paris, 1977.
- [6] M. H. Levitt, Spin dynamics : Basics of Nuclear Magnetic Resonance, *Wiley-Liss*, 2001.
- [7] P. M. Jakob, A. Haase, Basic pulse sequences for fast cardiac MR imaging, *Magnetic Resonance Materials in Physics, Biology and Medicine*, volume 6, 1998, 84 - 87.
- [8] R. R. Ernst, Application of Fourier transform spectroscopy to magnetic resonance, *Review of Scientific Instruments*, volume 37, 1996, 93
- [9] E. Abbe, *Archiv. f. Mikroskopische Anat*, 1873, 9 - 413.
- [10] L. Rayleigh, *Phil. Mag*, 1896, 42-161.
- [11] E. H. Synge, A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region, *Philosophical Magazine*, volume 6, 1928, 356-362.
- [12] D. Courjon, and C. Bainier, Le champ proche optique : Théorie et applications, 2011, 130.

- [13] G. Chartier, Manuel d'Optique, *Editions Hermes*, 1997.
- [14] J. Jackson, Classical electrodynamics, *J. Wiley and Sons*, 1975.
- [15] R. C. Reddick, R. J. Warmack, and T. L. Ferrell, New form of scanning optical microscopy, *Physical Review B*, volume 39, 1989.
- [16] Near Field Optics II, *NATO Advanced Workshop Ultramicroscopy*, 1993.
- [17] *WWW.nanotechweb.org*.
- [18] K. Jensen, J. Weldon, H. Garcia, and A. Zettl, Nanotube Radio, *Nano Letters*, volume 7, 2007, 3508 - 3511.
- [19] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, volume 31, 1991, 56.
- [20] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley, C_{60} : Buckminsterfullerene, *Nature*, volume 318, 1985, 162 - 163.
- [21] R. Bacon, Growth, structure, and properties of graphite whiskers, *Journal of Applied Physics*, volume 31, 1960, 283 - 290.
- [22] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, Solid C_{60} : a new form of carbon, *Nature*, volume 347, 1990, 354 - 358.
- [23] J. Tersoff, R.S. Ruoff, Structural properties of a carbon-nanotube crystal, *Physical Review Letter*, volume 73, 1994, 676 - 679.
- [24] N. Hamada, S. Sawada and A. Oshiyama, New one-dimensional conductors – graphitic microtubules, *Physical Review Letters*, volume 68, 1992, 1579 - 1582.
- [25] M. Dragoman, D. Dragoman, Nanoelectronics principles and devices, *Artech house*, 2006.
- [26] J. XU, Nanotube Electronics : NonCMOS Routes, *Proceedings of the IEEE*, volume 91, 2003, 1819 - 1829.
- [27] M. Sagnes, B. Raquet, B. Lassagne, J. M. Broto, E. Flahaut, CH. Laurent, Th. Ondarçuhu, F. Carcenac, and Ch. Vieu, Probing the electronic properties of individual carbon nanotube in 35T pulsed magnetic field, *Chemical Physics Letters*, volume 372, 2003, 733.
- [28] A. Raychowdury, K. Roy, A circuit model for NTC interconnects : comparative study with Cu interconnects for scaled technology, *Computer aided design*, 2004, 237 - 240.
- [29] B. Bourlon, C. Miko, L. Forró, C. D. Glattli and A. Bachtold, Determination of the intershell conductance in multiwalled carbon nanotubes, *Physical Review Letters*, volume 93, 2004, 176806.

- [30] M. M. Treacy, T. W. Ebbesen and J. M. Gibson, Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes, *Nature*, volume 381, 1996, 678.
- [31] E. W. Wong, P. E. Sheehan, Nanobeam Mechanics : Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes, *Science*, volume 277, 1997, 1971 - 1975.
- [32] P. Jaroenapibal, D. E. Luzzi and S. Evoy, Transmission-electron-microscopic studies of mechanical properties of single-walled carbon nanotubes bundles, *Applied Physics Letters*, volume 85, 2004, 4328 - 4330.
- [33] J. Gaillard, M. Skove and A. M. Rao, Mechanical properties of chemical vapor deposition-grown multiwalled carbon nanotubes, *Applied Physics Letters*, volume 86, 2005, 233109.
- [34] P. Poncharal, Z. L. Wang, D. Ugarte and W. A. de Heer, Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes, *Science*, volume 283, 1999, 1513 - 1516.
- [35] J. F. Després, E. Daguerre, Flexibility of graphene layers in carbon nanotubes, *Carbon*, volume 33, 1995, 87 - 92.
- [36] S. Iijima, Ch. Brabec, Structural flexibility of carbon nanotubes, *J. Phys. Chem.*, volume 104, 1996, 2089 - 2092.
- [37] Wood R.W., A new Form of Cathode Discharge and th Production of X-Rays, together with Some Notes on Diffraction. Preliminary Communication, *Physical Review I*, volume 5, 1897, 1 - 10.
- [38] Fowler R.H. and Nordheim L.W., Electron emission in intense electric fields, *Proceedings Of The Royal Society A*, volume 119, 1928, 173 - 181.
- [39] Nordheim L.W., Die theorie der elektronenemission der metalle, *Zeitschrift Physik*, volume 30, 1929, 177 - 196.
- [40] Nordheim L.W., The effect of the image force on the emission and reflection of electrons by metals, *Proceedings Of The Royal Society A*, volume 121, 1928, 626 - 639.
- [41] Bonard J.M., Dean K.A., Coll B.F., and Klinke C., Field Emission of Individual Carbon Nanotubes in the Scanning Electron Microscope, *Physical Review Letters*, volume 89, 2002, 197602.
- [42] De Jong N., Lamy Y., Schoots K., and Oosterkamp T.H., High brightness electron beam from a multi-walled carbon nanotube, *Nature*, volume 420, 2002, 393 - 395.
- [43] Lovall D., Buss M., Graugnard E., Andres R.P., and Reifenberger R., Electron emission and structural characterization of rope of single-walled carbon nanotubes, *Physical Review B*, volume 61, 2000, 5683 - 5691.

- [44] Xu Z., Bai X.D., and Wang E.G., Field emission of individual carbon nanotube with *in-situ* tip image and real work function, *Applied Physics Letters*, volume 87, 2005, 163105 - 163109.
- [45] De Heer W.A., Chatelain A., and Ugarte D., A carbon Nanotube Field-Emission Electron Source, *Science*, volume 270, 1995, 1179 - 1180.
- [46] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., and Avouris P., Carbon Nanotubes : Synthesis, Structure, Properties, and Application, *Springer*, 2001.
- [47] Zhu W., Bower, Zhou O., Kochanski G., and Jin S., Large current density from carbon nanotube field emitters, *Applied Physics Letters*, volume 75, 1999, 873 - 875.
- [48] Burgess R.E, Kroemer H., and Houston J.M., Corrected Values of Fowler-Nordheim Field Emission Functions $v(y)$ and $s(y)$, *Physical Review*, volume 90, 1953, 515.
- [49] Fursey G.N, Field emission in vacuum micro-electronics, *Applied Surface Science*, volume 215, 2003, 113 - 134.
- [50] Niemann D.L., Ribaya B.P., Rahman M., Leung J., and Nguyen C.V., Effects of cathode structure on the field emission properties of individual multi-walled carbon nanotube emitters, *Nanotechnology*, volume 18, 2007, 485702 - 485709.
- [51] Bonard J.M., Corci M., Arfaoui I., Noury O., Sarangi D., and Châtelain A., Can we reliably estimate the emission field and field enhancement factor of carbon nanotube film field emitters?, *Diamond and Related Materials*, volume 11, 2002, 763 - 768.
- [52] Forbes R.G., Edgecombe C.J., and Valdrè U., Some comments on models for field enhancement, *Ultramicroscopy*, volume 95, 2003, 57 - 65.
- [53] D. Garcia-Sanchez, A. San Paulo, M. J. Esplandiu, F. Perez-Murano, L. Forro', A. Aguasca and A. Bachtold, Mechanical Detection of Carbon Nanotube Resonator Vibrations, *Physical Review Letters*, volume 99, 2007.
- [54] T.D Yuzvinsky, A.M. Fennimore, A. Kis, and A. Zettl, Controlled placement of highly aligned carbon nanotubes for the manufacture of arrays of nanoscale torsional actuators, *Nanotechnology*, volume 17, 2006, 434 - 438.
- [55] P. Vincent, P. Poncharal, T. Barois, S. Perisanu, V. Gouttenoire, H. Frachon, A. Lazarus, E. de Langre, E. Minoux, M. Charles, A. Ziaei, D. Guillot, M. Choueib, A. Ayari, and S. T. Purcell, Performance of field-emitting resonating carbon nanotubes as radio-frequency demodulators, *Physical Review B*, volume 83, 2011, 155446.

- [56] Jeffrey A. Weldon, Benjamin Aleman, Allen Sussman, William Gannett, and Alex K. Zettl, Sustained Mechanical Self-Oscillations in Carbon Nanotubes, *Nano Letters*, volume 10, 2010, 1728 - 1733.
- [57] Bonard J.M., Klinke C., Dean K.A., and Coll B.F., Degradation and failure of carbon nanotube field emitters, *Physical Review B*, volume 67, 2003, 115406.
- [58] Poncharal P., Wang Z.L., Ugarte D., and De HEER W.A., Electrostatic Deflections and Electromechanical Resonances of Carbon Nanotubes, *Science*, volume 283, 1999, 1513 - 1516.
- [59] A.N. Cleland, Foundations of Nanomechanics : from Solid-State Theory to Device Applications, *Springer*, 2003.
- [60] Purcel S.T., Vincent P., Journet C., and Vu Thien B., Hot Nanotubes : Stable Heating of individual Multiwall Carbon Nanotubes to 2000K Induced by the Field-Emission Current, *Physical Review Letters*, volume 88, 2002, 105502 - 105506.
- [61] P. Vincent, S. T. Purcell, C. Journet, and Vu Thien Binh, Modelization of resistive heating of carbon nanotubes during field emission, *Physical Review B*, volume 66, 2002, 075406.
- [62] S.T. Purcell, P. Vincent, C. Journet, and Vu Thien Binh, Tuning of Nanotube Mechanical Resonances by Electric Field Pulling, *Physical Review Letters*, volume 89, 2002, 276103.
- [63] Bottomley PA., Spatial localization in NMR spectroscopy in vivo, *Annals of the New York Academy of Sciences*, volume 508, 1987, 333 - 348.
- [64] D. I. Hoult et R. E. Richards, The signal-to-noise ratio of the nuclear magnetic resonance experiment, *Journal of Magnetic Resonance*, Volume 24, 1976, 71 - 85.
- [65] M. Armenean, A. Briguët, H. Saint-Jalmes, Conception de microbobines radiofréquence pour la RMN : apport d'une simulation électromagnétique. *C. R. Biologies*, Volume 325, 2002, 457 - 463.
- [66] Y. Maguire, I. L. Chuang, S. Zhang, and N. Gershenfeld, Ultra-small-sample molecular structure detection using microslot waveguide nuclear spin resonance, *The National Academy of Sciences of the USA*, Volume 104, no 22, 2007, 9198 - 9203.
- [67] A.G. Webb, Microcoil nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, Volume 38, 2005, 892 - 903.
- [68] T. L. Peck, R. L. Magin et P. C. Lauterbur, Design and Analysis of Microcoils for NMR Microscopy, *Journal of Magnetic Resonance B*, Volume 108, 1995, 114 - 124.

- [69] K. R. Minard, R. A. Wind, Solenoidal Microcoil Design Part II : Optimizing Winding Parameters for Maximum Signal-to-Noise Performance, *Concepts in Magnetic Resonance*, Volume 13, no 3, 2001, 190 - 210.
- [70] A.P. Kentgens , J. Bart, P.J. van Bentum, A. Brinkmann, E.R. van Eck, J.G. Gardeniers, J.W. Janssen, P. Knijn, S. Vasa, M.H. Verkuijen, High-resolution liquid and solid-state nuclear magnetic resonance of nanoliter sample volumes using microcoil detectors, *Journal of Chemical Physics*, Volume 128, no 052202, 2008, 1 - 17.
- [71] I. I. Rabi, Space Quantization in a Gyating Magnetic Field, *Physical Review*, volume 51, 1937, 652 - 654.
- [72] D. I. Hoult et B. Bhakar, NMR Signal Reception : Virtual Photons and Coherent Spontaneous Emission, *Concepts in Magnetic Resonance*, volume 70, 1997, 277 - 297.
- [73] R.J. Prance, A. Debray, T.D. Clark, H. Prance, M. Nock, C.J. Harland and A. J.Clippingdale, An ultra-low-noise electrical-potential probe for human-body scanning, *Measurement Science and Technology*, Volume 11, no 3, 2000, 291 - 297.
- [74] R. J. Prance and A. Aydin, Acquisition of a nuclear magnetic resonance signal using an electric field detection technique, *Applied Physics Letters*, 91, 2007.
- [75] R. J. Prance, A. Aydin, C. J. Harland and H. Prance, Explosives Detection Using Magnetic and Nuclear Resonance Techniques : Development of electric field NMR signal acquisition system, *Springer Science et Business, Media B.V. :* J.Fraissard et O. Lapina, 306, 2009, 245 - 252.
- [76] M. E. Lacey, R. Subramanian, D. L. Olson, High-Resolution NMR Spectroscopy of Sample Volumes from 1 nL to 10 μ L, *Chemical Review*, Volume 99, 1999, 3133 - 3152.
- [77] R. J. Prance, S. Beardsmore-Rust, A. Aydin, C.J. harland and H. Prance, Biological and medical applications of a new electric field sensor, *Proc. ESA Annual Meeting on Electrostatics*, Paper N2, 2008.
- [78] D. I. Hoult, The Origins and Present Status of the Radio Wave Controversy in NMR, *Concepts in Magnetic Resonance*, Volume 34 A, no 4, 2009, 193 - 216.
- [79] D. I. Hoult, N.S. Ginsberg, The quantum origins of the free induction decay signal and spin noise, *Journal of Magnetic Resonance*, volume 148, no 1, 2001, 182 - 199.
- [80] Y. Gao, J. Wolff, A new Miniature Magnetic Field Probe for Measuring Three-Dimensional Fields in Planar High-Frequency Circuits, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, Volume 44, 1996, 911 - 918.

- [81] J. D. Kraus, Electromagnetics, *New York : McGraw-Hill*, 1992, 847.
 - [82] W. C. Elmore, M. A. Heald, Physics of Waves, 1969, ISBN 0-486-64926-1.
 - [83] M. Castagne, M. Benfedda, S. Lahimer, P. Falgayrettes, J.P. Fillard, Near field optical behaviour of C supertips, *Ultramicroscopy*, volume 76, 1999, 187 - 194.
 - [84] J. P. Fillard, M. Castagné, C. Prioleau, M. Benfedda and J. Bonnafe, A model for the mechanism of field interaction at silicon AFM tips in photon tunneling transfer, *Ultramicroscopy*, volume 61, 1995, 85 - 89.
- [final]pdfpages

PUBLICATIONS

Evanescent Waves Nuclear Magnetic Resonance

El Mohamed Halidi¹, Eric Nativel², Laurent Williame³, Mohamad Akel¹, Samir Kenouche¹, Christophe Coillot¹, Eric Alibert¹, Etienne Carderas de Keleau¹, Bilal Jabakhanji¹, Remy Schimpf⁴, Michel Zanca¹, Paul C. Stein⁵ and Christophe Goze-Bac¹

¹*BioNanoNMRI Laboratoire Charles Coulomb,*

CNRS Université Montpellier 2, UMR5221, 34090 Montpellier France

²*IES Institut d'Electronique, CNRS Université Montpellier 2,*

UMR5214, 34090 Montpellier France

³*Creatis INSA LYON Bâtiment Blaise Pascal,*

7 Avenue Jean Capelle, 69621 Villeurbanne Cedex France

⁴*RS2D 24 rue des Couturiers 67240 Bischwiller France*

⁵*Institute of Chemistry, Odense University,*

Campusvej 55, DK-5230 Odense, Denmark

(Dated: November 8, 2013)

Abstract

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) is one of the most exciting and intriguing phenomenon observed in nature [1–3] which can be settled to investigate in a non invasive and non destructive manner, the structures, the properties and the functioning of materials and living systems [4, 5]. NMR spectroscopy and imaging are now widely used in various scientific areas like medicine, biology and physics to explore the matter at various scales from meter down to nanometers. The strategy to reach these extreme spatial resolution and sensitivity is based on the scaling down of the probes with the use of microscale inductive sensors[6], magnetic force detection cantilevers[7] and more recently nanoscale magnetic sensing[8], using individual electronic qubit place in the vicinity of the sample under investigation. In parallel, scanning near field optical and microwave microscopies have been developed, in order to increase the sensitivity and the spatial resolution [9, 10]. These techniques are based on the detection of evanescent waves to overcome the Rayleigh and Abbe criterion and to reach a sub wavelength spatial resolution[11]. These waves are non propagatives and are confined to the vicinity of the object. In order to collect these evanescent waves, the probe has to be positioned as close as possible on the surface of the diffracting sample at a distance well below the wavelength. An exponential increase of the intensity of the signal is observed at shorter distances that can be exploited to retrieve information on the object. As soon as the probe size is well below the one from the emitting object, the evanescent waves are converted and can propagate again and reach the detector, according to the inverse light propagation principle[12]. Hence, the final spatial resolution is related to the sample-probe distance, the size/geometry of the probe and the spatial distribution of the electromagnetic near field waves. In NMR applications, the radio frequencies which are encountered, range from MHz to GHz and the detection of the magnetization of nuclear magnetic spins, is conventionally performed by an inductively coupled antenna. The sizes and the distances to consider are in the centimeter down to micrometer ranges, which is more than two orders of magnitude shorter than the wavelength which is about 1.5 m at 200 MHz for ^1H nuclear spins in a 4.7 Tesla . Hence, NMR and MRI can be classified as an inductive techniques working in the near field regime. Only recently, experiments using propagating waves in the far field setup have been successfully reported to perform imaging at several meters away from the scanner[13]. Another, new approach to NMR signal acquisition has been demonstrated via a weak capacitive coupling to the electric field signals associated to the precessing nuclear spins[14]. In this contribution, we proposed an alternative approach with the use of capacitive micrometer sized

probes positioned in the close vicinity of the sample in order to collect and to carefully characterize the evanescent waves at the origin of the near field signals in NMR phenomenon. The potential interests of this approach are related to the probe geometry and size which are not restricted by the size of the sample, to the possibility to accurately localize the detection and to perform a scan of the object. The active part of the micro probe is an open end coaxial, it is by construction not tuned to a frequency, allowing to explore different nucleus at the same time. This strategy permits to keep a low coupling between the transmitter and the receiver, leading to shorter dead times and an improvement of the signal to noise ratio. The goal of this work is to demonstrate the capability to detect evanescent waves from a NMR signal with the use of near field electric field EW-probes. Following Olivier Costa de Beauregard's writing "Une mine de trésors : l'onde évanescente de Fresnel", one expects two orders of magnitude more signal from evanescent waves allowing to perform localized NMR spectroscopy and imaging at the sub wavelength level.

I. NMR PRINCIPLES AND EVANESCENT WAVES

The principles of Nuclear Magnetic Resonance is based on the detection of the magnetization originating from an ensemble of spins located on the atomic nuclei[1–3]. In living sciences, NMR spectroscopy and imaging of ^1H , ^{13}C , ^{23}Na and ^{31}P are of great interest and extensively studied[4, 5]. The sample is polarized by a static magnetic field B_0 , spatially encoded by pulse gradient giving to the nuclear spin distinct precessional movements at well separated Larmor frequencies. Radiofrequency pulses are used to tilt the axis of the magnetization, and when the spin system recovers its equilibrium, it generates an electromagnetic field which is classically detected using an inductive coupling in the near-field regime. Radio frequencies emitted from the sample range from 1 MHz to 1000 MHz . A good receiving setup can be made generally from a coil wrap around the sample with a tuning/matching circuit[15]. In this contribution, we propose a completely different approach, with the use of micrometer-sized Evanescent Waves probes working in a capacitive mode positioned in the vicinity of the object of interest, at distances ($d < 1500 \mu m$) well shorter than the wavelength of the radiated radio-frequency signal ($\lambda \approx 1.5 \cdot 10^6 \mu m$) in order to collect evanescent waves NMR in the non radiative regime. Over the past decades, near field experiments have been extensively developed and modeled in optics and microwave research in order to gain signal and to overpass the Abbe’s criterion[11]. To our knowledge, evanescent electric fields emitted from nuclear spins, have never been explored even if they potentially contains the same local information conventionally picked-up by coils. Our work presents an alternative method to detect electromagnetic fields that has not been fully exploited in NMR spectroscopy and imaging.

II. METHODS

A. Nuclear Magnetic Resonance setup

^1H NMR and MRI experiments were carried out on a Tecmag Appolo scanner at 4.7 *Tesla* corresponding to a Larmor frequency of 200 MHz giving a $\lambda/4 \approx 37.5 \cdot 10^3 \mu m$ in air and $3.6 \cdot 10^3 \mu m$ in water ($\epsilon_r = 80$). A micro imaging gradient with a maximum strength of 500 mT/m and a ^1H volumic birdcage coil with a 30 mm clear bore were purchased from Resonance Research Incorporate. Spin echoes pulse sequence was used with a repetition

time of 3 s, an echo delay of 5 ms and 80 averages. The matrix data size of the recorded images was 256×256 with an in plane XY resolution of $128 \mu m \times 128 \mu m$ and a variable slice thickness h from $200 \mu m$ to $800 \mu m$ with $200 \mu m$ in step. In the conventional mode, the volumic coil was used as the transmitter T_x and the receiver R_x . All the experiments were conducted on a cylindrical container of 26 mm in diameter filled with 15 mm in height of water with the EW-probe positioned in its center (see Figure 1 for the setup).

B. Description of the EW-probe

The Evanescent Wave probe is realized from a 50Ω coaxial cable made from non magnetic copper[16]. The inner conductor is $127 \mu m$ in diameter and the outer part, is $584 \mu m$, well below the NMR wavelength. The dielectric material used in this coaxial cable is PTFE with a dielectric constant of 2.1. The active part of the probe is the inner conductor pointing out of an extremity of the coaxial cable. Its dimensions can be varied from 0 to $2000 \mu m$, depending on the desired compromise between sensitivity and the spatial resolution. In our study the influence of the geometry of the tip have been studied in two cases. The first type of EW-probe labeled α shows a tip of $2000 \mu m$ in length with a cylindrical shape, and the second one is shortened to $600 \mu m$ and tapered with a conical shape was named β . The coupling of this type of sensors is more efficient with the electric field than with the magnetic field by collecting preferentially the component E_z collinear to the axis of the inner conductor (capacitive coupling). The situation is quite different from coils that show a better coupling with magnetic field (inductive coupling). In the NMR frequency range ($1 - 1000 MHz$), the microprobe acts as an open end circuit with a very high and almost constant impedance ($Z = E/H \approx 1 k\Omega$) at the extremity of the conductor. This misadaptation meaning weak sensitivity is know to compensate by collecting strong evanescent signal in the vicinity of the sample. On the other hand, its broad band capability gives the opportunity to detect different nuclear spin species without any modification of the EW-probe.

C. The EW-NMR experimental setup

Figure 1i) presents a sketch of a typical configuration for the Evanescent Wave Nuclear Magnetic Resonance apparatus. From the conventional experimental configuration, the

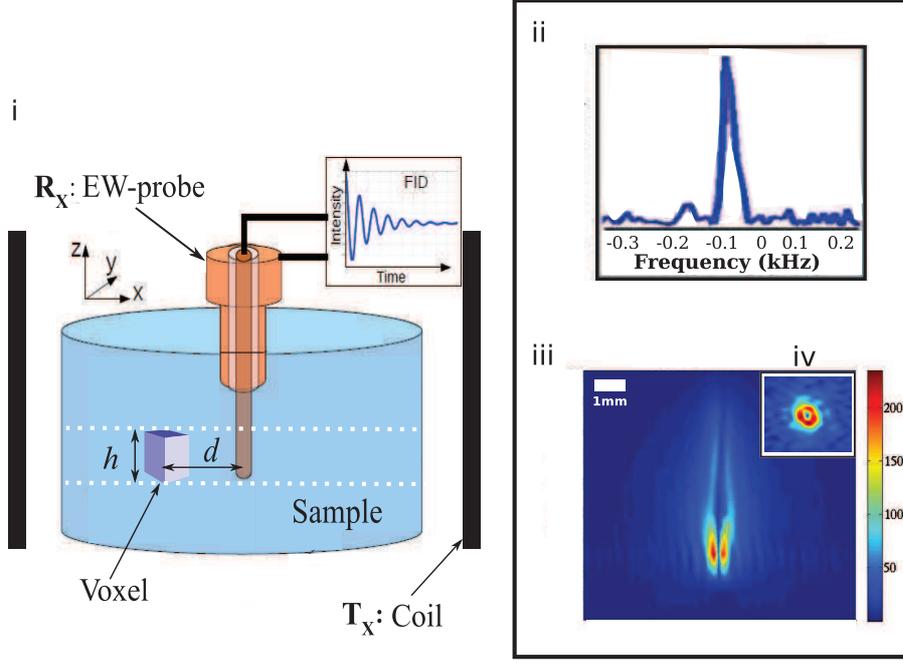


FIG. 1: i) EW-NMR experimental setup showing the transmitter volumic coil T_x , the receiver R_x configurations and the EW-probe in the center of the container filled with a water sample. ii) 1H NMR spectrum of the sample collected from the EW-probe, iii) sagittal and iv) axial slice selections of the sample. From iii), spatial selection reveals that the NMR signal emitters are located along the tip of the EW-probe and from iv) they are observed on a bright red annulus centered at the tip of the EW-probe. A lot of the signal is found on voxels corresponding to the exact position and diameter of the tip where there is obviously no emitters. This point was used as the reference ($d = 0$) for the computation of the profiles of the decay of the NMR signal (see Figure 2). The dashed lines represent a slice selection of thickness h with an axial orientation.

receiver R_x is disconnected from the volumic coil and connected directly to the EW-probe. A 30 dB low noise ($NF : 1.2$) preamplifier from Miteq is used before the digitization by the Analogic Digital Converter of the scanner. The axis of the EW-probe is aligned with the static magnetic field B_0 along the Z axis in order to capture the NMR signal emitted from a XY -slice of thickness h selected using pulsed gradients. Each voxel can be seen as an emitter characterized by its distance : d to the tip of the EW-probe and its height : h . Hence XY -image can be analyzed in terms of a series of identical emitters distributed in a disk centered at the tip of the EW-probe.

Figure 1ii) presents the 1H NMR spectrum recorded when no spatial selection is applied *i.e.*

the signal from the whole sample is collected. A single peak is observed with a full half width at half maximum of about 50 Hz as expected from the homogeneity of the static magnetic field B_0 . T_1 and T_2 relaxation experiments have been performed using standard pulse echoes sequences. The corresponding relaxation rates were found in good agreement with the ones measured from the conventional detection configuration (data not shown here). It should be noticed that no signal is collected when the EW-probe is too far from the sample at a distance $\approx 1\text{ mm}$ above the surface.

Figures 1iii) and 1iv) show sagittal and axial selected images crossing the tip of the EW-probe. The selections are performed with the help of classical pulsed field gradients along the corresponding orientations. In this case, the emitters of the NMR signals can be spatially discriminate and a clearly hot spot is observed in the center of the images. Interestingly, this unusual strong NMR signal is localized in the vicinity of the tip of the EW-probe with a rapid decay giving almost zero signal for distance larger than $1000\ \mu\text{m}$. A clear lost of signal is observed is the center of the hot spot corresponding to the physical tip of the EW-probe where there is obviously no sample.

III. RESULTS

Figure 2 presents the comparison of the decay profiles from the two investigated types α and β of EW-probes. These measurements are referenced to a volumic birdcage coil with a 30 mm clear bore that shows an almost flat-top profile till the end of the cylindrical container. The decay profiles of the EW-probes are radically different from the one from the volumic coil. At a distance of about $300\ \mu\text{m}$, a maximum of NMR signal is reached and a rapid decay is observed with the distance d . Some differences are also observed in the collected signal intensities between α and β EW-probes. If the EW^α -probe collect one order of magnitude more signal than the EW^β -probe, the localization is improved in the β case. As expected, the geometry of the EW-probe controls the spatial sensitivity and define the potential exploration of the sample.

We turn now to the study of the exponential decay with variable height h of the emitters. The EW^β -probe has been selected for this study since the localization of the emitters is more prounouced than the EW^α -probe. h has been varied from $200\ \mu\text{m}$ to $800\ \mu\text{m}$ by decreasing the amplitude of the selection pulse field gradient. Figure 3 presents the different decay

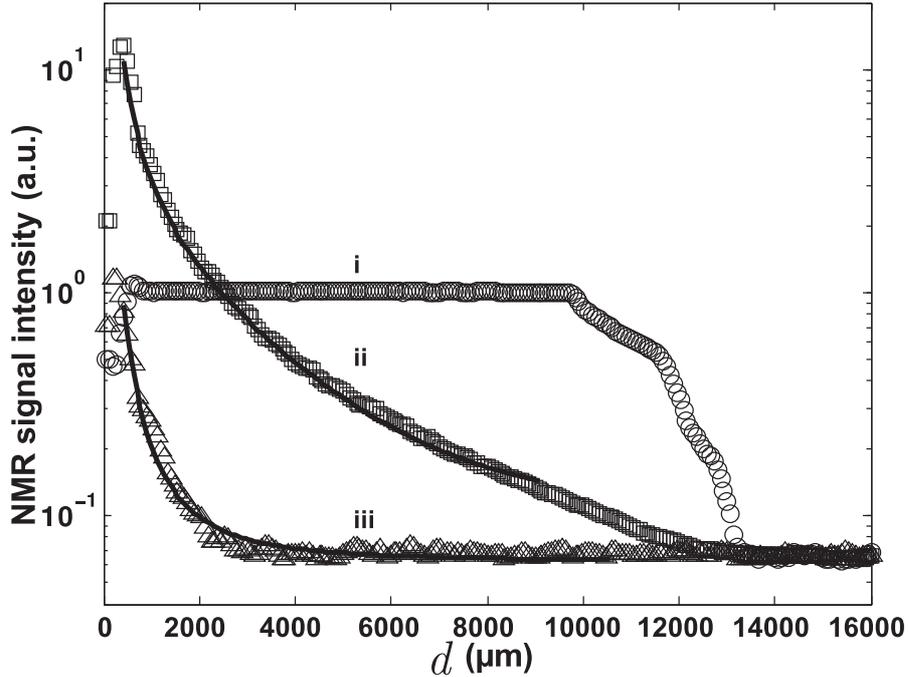


FIG. 2: NMR signal intensities decay with respect to the distance to the tip of the EW-probe. Receiver Rx is connected to : i) 30 mm birdcage volumic coil, ii) cylindrical EW^α -probe and iii) conical EW^β -probe. In the three experiments, there is almost no detected signal on the tip of the EW-probe ($d = 0$) since there is no emitter.

profiles for the EW^β -probe. By increasing the height of the emitters more NMR signal is collected together with a change of the decay profile. In the following section, we discuss these observations in terms of evanescent waves originating from the relaxation of the nuclear spin magnetization.

IV. DISCUSSION

Our approach of the detection of the nuclear spin signals combined two ingredients. Firstly, we investigate the electric field component associated to the time dependence of the magnetic field ($\nabla \times \vec{E} = -\partial \vec{B} / \partial t$) of the free induction decay signal *i.e.* looking for a capacitive coupling between the sensor and the magnetization from the nuclear spins of the sample. Secondly, the near field component (Ψ_{NF}) of the electric field is collected using an EW-probe at distances Δ well shorter than $\lambda/2\pi$. This setup gives the opportunity to detect the evanescent waves component ($\Psi_{EW} = \Phi e^{-\Delta/\delta}$) which contribute significantly to the total

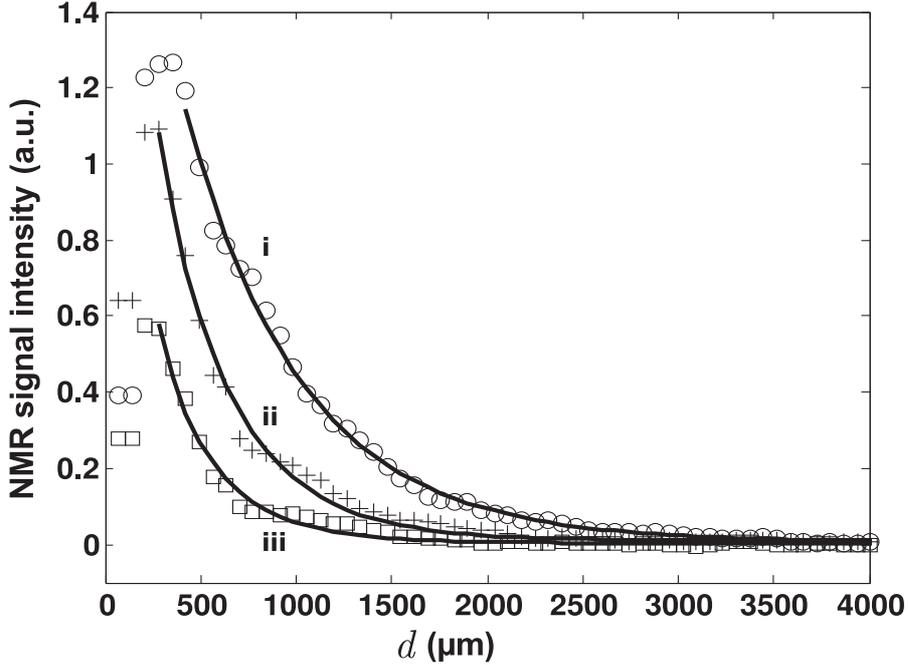


FIG. 3: NMR signal intensity decays with respect to the distance to the tip for the conic EW^β -probe for various height h of the emitters. corresponding to i) $600 \mu m$, ii) $400 \mu m$ and iii) $200 \mu m$. For the clarity of the figure, only three experiments are presented here.

electromagnetic field and dominates the propagating near field component ($\Psi_{PR} = \Lambda/\Delta^2$) which is usually the unique component measured from coils wrapped around the sample and the far field (Ψ_{FF}) exploited only recently by collecting "traveling-waves" [13]. In such experimental configuration, we explore the possibility to use the micro-sized tip of the EW-probe to transform the evanescent waves (Ψ_{EW}) from the sample into propagating waves and to transmit them to the receiver Rx connected directly to a $30 dB$ preamplifier and the ADC converter of the scanner (see figures 1 and 2). If this is the case, an interesting feature is predicted from Near Field theory that the exponential decay parameter δ is related to the size of the emitters h [11, 12]. In fact, δ and h are expected to be proportional and that is the purpose of the study presented in the figures 3 and 4.

Hence, the experimental data measured using the α and β EW-probes were tentatively fitted by the following equation

$$\Psi = \underbrace{\Phi \exp(-\Delta/\delta)}_{\Psi_{EW}} + \underbrace{\Lambda/\Delta^2}_{\Psi_{PR}} + \Psi_{FF} \quad (1)$$

where Ψ_{NF} is the near field component, Φ is the amplitude of the evanescent waves component Ψ_{EW} , $\Delta = d - d_0$ the distance from the surface of the tip to a given voxel, $d_0 = 63.5 \mu m$ is the radius of the tip of the EW-probe, h the height of the voxel achieved with the selective pulse gradient, Λ is the amplitude of the propagating field component Ψ_{PR} and Ψ_{FF} represents the far field component that can be approximate by a constant in the range of the investigated distances. Figure 2 shows the results for two types of EW-probe and their best fits according to Equation 1. As expected from geometrical considerations, one order of magnitude more NMR signal is collected with the EW^α -probe than from the shorter one EW^β -probe. Concerning the localization of the signal, it is clearly enhanced in the case of the EW^β -probe which presents a tapered active part. Indeed, the ratio between the exponential decay parameters is found to be $\delta_\alpha \approx 60 \delta_\beta$. Integrating the different contributions, we obtain $\Phi_\alpha \approx \Lambda_\alpha \approx 50\%$ and $\Phi_\beta \gg \Lambda_\beta \approx 3\%$ for the α and β EW-probe, respectively. The tapered EW^β -probe is clearly found to collect mainly evanescent waves in the close vicinity of the tip suggesting it is well adapted to perform localized spectroscopy. The EW^β -probe with an extended field of view can be used for local imaging (see supporting information).

We turn now to explore the dependence of δ with the size of the emitters h in order to confirm the observation of evanescent waves NMR. In the following, we will concentrate on the EW^β -probe and the label β will be omit. The fits of the decay profiles are presented in Figure 3 and the trend for δ as a function of h is shown in Figure 4. For the clarity of the figure 3, only three measurements are presented for $h = 600\mu m, 400\mu m$ and $200\mu m$. As expected, a linear decrease of the collected NMR signal intensity can be noticed when reducing the size of the emitters h . From the fits, we can estimate that the propagating near field component Ψ_{PR} is not contributing significantly while the non propagating evanescent waves component Ψ_{EW} part is dominating the recorded NMR signal. In Figure 4, the exponential decay parameter δ is presented with its linear fit. We found $\delta \approx 0.56 h + 167 [\mu m]$ in good agreement with the expected dependence from Near Field theory[11, 12]. Finally, we want to point out from the decay profile in Figure 3 iii), that we can observed an extreme localization of the NMR signal with more than 90% of the intensity of signal at distance shorter than $600 \mu m$ which corresponds to the approximate length of the tip. Meaning that NMR spectroscopy could

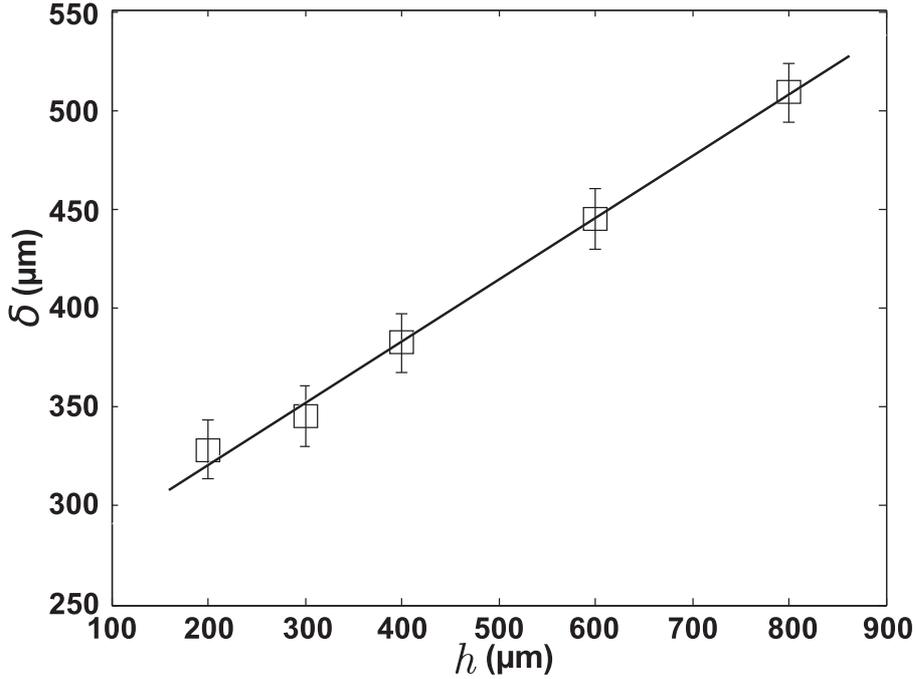


FIG. 4: *Fitting parameter δ as a function of the emitters height h .*

be performed in the corresponding volume without using any pulse field gradients. Further work is under progress to change the geometry of tip in order to enhance the localization of the collected region and to perform imaging using micro-positioning. The expected features for the detection of evanescent waves NMR and their conversion to propagating ones are definitively demonstrated. They have been successfully collected to perform spectroscopy and imaging in a way that could revolutionize the conventional NMR approach.

V. CONCLUSION

A novel way to detect NMR signals is demonstrated by using electric field EW-probes exhibiting a capacitive coupling with the nuclear spins magnetization originating from the sample. In our method, it is possible to approach up to contact the sample where the evanescent waves NMR signal in the non radiative regime are expected to be about one or two orders of magnitude more intense than the propagating near field and far field components. In agreement with near-field principles, our NMR study demonstrated the relation giving an exponential decay of the signal intensity with the position and size of the emitters with respect to the tip of the EW-probe. NMR is demonstrated to be a powerful technique with

potential applications in the propagating near field regime by using evanescent electric field waves to perform spectroscopy or imaging.

-
- [1] Bloch, F., Hansen, W. W. & Packard, M. The nuclear induction experiment. *Phys. Rev.* **70**, 474-485 (1946).
 - [2] Purcell, E. M., Torrey, H. C. & Pound, R. V. Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. *Phs. Rev.* **69**, 37-38 (1946).
 - [3] Hahn, E. L., Nuclear Induction due to free Larmor precession. *Phys. Rev.* **77**, 297-298 (1950).
 - [4] Lauterbur, P. C. Image Formation by Induced Local Interactions: Examples Employing Nuclear Magnetic Resonance. *Nature* **242**, 190-197 (1973).
 - [5] Kumar, A., Welte, D. & Ernst, R. R. NMR Fourier zeugmatography. *J. Magn. Res.* **18**, 69-83 (1975).
 - [6] Maguire, Y., Chuang, I. L., Zhang, S. & Gershenfeld, N., *PNAS* **104** 9198-9203 (2007).
 - [7] Rugar, D., Budakian, R., Mamin, H. J. & Chui, B. W. *Nature* **430** 329-322 (2004).
 - [8] Maze, J. R. *et al.* *Nature* **455** 644-647 (2008).
 - [9] Martinez, C., Coello, V., Cortes, R. & Villagomez, R. Evanescent Microwave Microscopy, *Journal of the Korean Physical Society*, **47**, 152-156 (2005).
 - [10] Kramer, A., Keilmann, F., Knoll, B. & Guckenberger R. The Coaxial Tip as a Nano-antenna for Scanning Near-field Microwave Transmission Microscopy, *Micron* **27** 413-417 (1996)
 - [11] Courjon, D., Near-field microscopy and near-field optics, *Imperial College Press, distributed by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.*, ISBN 1-86094-258-X, 317 pages.
 - [12] Vigouroux, J M. & Courjon, D., Detection of nonradiative fields in light of the Heisenberg uncertainty principle and the Rayleigh criterion, *Appl. Opt.* **31**, 3170-3177, (1992).
 - [13] Brunner, D. O. *et al.* Travelling-wave nuclear magnetic resonance, *Nature* **457** 994-998 (2009).
 - [14] Prance, R. J. and Aydin, A. Acquisition of nuclear magnetic resonance signal using an electric field detection technique, *Applied Physics Letters* **91** 44103-44105 (2007).
 - [15] Hoult, D. I. & Ginsberg, N. S. The Quantum Origins of the Free Induction Decay Signal and Spin Noise *Journal of Magnetic Resonance* **148** 182-199 (2001).
 - [16] Nativel, E. *et al.* MMCIc's Characterisation by Very Near Field *Microwave and Optical Technologist Letters* **43** 209-213 (2004).

