

Chapitre 2 Aspects physiques des interactions des RNI avec la matière

1. Introduction

La notion de dualité onde-corpuscule s'est imposée comme un excellent modèle d'explication des propriétés des REM et c'est sur cette base que doivent être évoquées les différentes modalités d'interactions des RNI avec la matière. Une perception intuitive de cette dualité laisse à penser que plus la longueur d'onde du REM est courte, plus le train d'onde est étroit, condensé, et plus le REM a tendance à se comporter comme une particule (UV et effets photoélectriques). À l'inverse, le comportement ondulatoire prend le dessus pour les grandes longueurs d'onde (IR, RF).

Si des effets corpusculaires sont théoriquement possibles avec les UV, les plus énergétiques sur certains atomes (alcalins) dont les électrons périphériques sont peu liés (effets photoélectriques), ils ne se manifesteront jamais en pratique dans la gamme des RNI et leur interaction avec la matière ne procédera, pour l'essentiel, que d'effets ondulatoires. Par exemple, l'expérience montre que l'œil est sensible, dans le visible, à la seule composante électrique du REM, tandis que, dans le domaine des radio- et hyperfréquences, la RMN et donc l'IRM, en exploitent la composante magnétique. Les effets ondulatoires se manifestent globalement sous forme :

- d'interactions élastiques sans perte d'énergie des photons incidents.
- d'interactions inélastiques, modulation du faisceau incident par interaction avec la structure énergétique de certaines molécules, comme dans l'absorption et les phénomènes de luminescence.

2. Notions de résonance

Il existe plusieurs façons d'aborder la résonance.

Au niveau du circuit de résonance, dans un circuit électronique capacito-inductif, la résonance correspond à la fréquence du courant alternatif pour laquelle l'impédance est minimale, c'est-à-dire la fréquence propre du système. C'est cette fréquence qui sera préférentiellement émise par un circuit bouchon.

Par analogie, au niveau d'un système d'oscillateurs harmoniques, pour lequel la fréquence propre est celle où le système absorbe le plus d'énergie et le plus facilement.

Au niveau atomique et moléculaire, où l'énergie de la matière est quantifiée, l'énergie ne peut évoluer que par sauts discrets. Ces sauts d'énergie interne sont provoqués par l'absorption d'une énergie externe au moins égale au différentiel ΔE correspondant à un saut, quel qu'il soit.

Quatre figures de résonance quantique peuvent être citées :

1. Dans le cas d'une excitation par un rayonnement, la relation d'Einstein indique que la fréquence ν du photon doit être telle que son énergie ($h\nu$) soit supérieure ou égale à la hauteur ΔE de ce saut. Il existe donc une **tolérance** et l'excès d'énergie apporté par le photon est converti, après absorption résonante de la fraction ΔE , en chaleur répartie dans le réseau structurel du matériau irradié. La **tolérance** diminue en fait avec la

fréquence du photon et disparaît grossièrement à partir des RF (ordre du MHz) : la résonance, qui correspond toujours à l'égalité $h \nu = \Delta E$, n'est alors que la seule possibilité, en RMN par exemple.

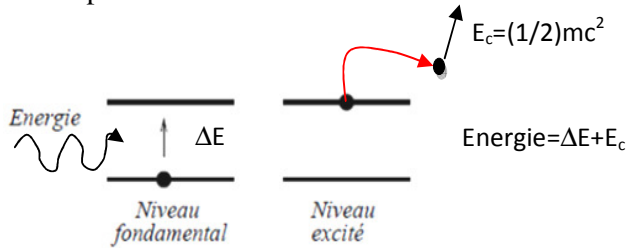


Figure 1. Effet photoélectrique

2. Au niveau de la désorption d'un photon absorbé, lorsque le système moléculaire retourne à l'état fondamental par émission de luminescence, la désactivation s'effectue couramment en plusieurs étapes, dont des conversions internes, non radiatives, qui font que le photon de luminescence est le plus souvent moins énergétique que le photon absorbé.
3. Il existe cependant des cas où la désactivation est quasi immédiate, en particulier lorsque $h\nu = \Delta E$ (résonance) et la réémission du photon de luminescence s'effectue avec la même énergie. C'est la fluorescence par résonance.

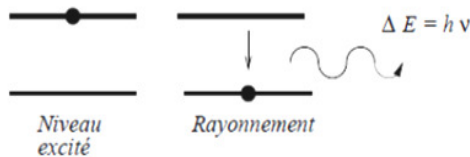


Figure 2. Principe de l'émission d'un photon lors d'une transition entre 2 niveaux énergétiques

4. Il y a résonance lorsque le photon incident stimule une désactivation atomique. L'émission (stimulée) de photons se fait en effet exactement à la même fréquence que celle du photon incident, ce qui, si le niveau excité est fortement peuplé, peut engendrer une véritable réaction de désactivation en chaîne (effet laser).

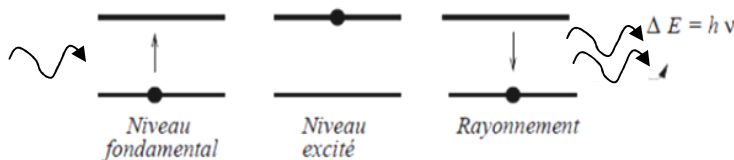


Figure 3. Principe de l'émission des photons lors d'une transition entre 2 niveaux énergétiques dans un laser

5. Les différentes formes d'interaction

Considérons un faisceau de REM pénétrant une substance d'épaisseur totale d .

Ce faisceau a plusieurs destins.

Il y a réfraction aux interfaces si les indices n_1 et n_2 sont différents, avec diminution de la vitesse de propagation dans le milieu si $n_1 < n_2$.

Remarque : L'indice de réfraction dépend de λ comme il est montré dans la figure 4.

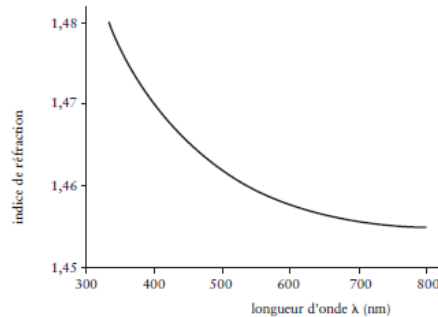


Figure 4. Exemple de variation de l'indice de réfraction d'un milieu avec la longueur d'onde d'un rayonnement incident.

Il y a réflexion diffuse aux interfaces, à l'entrée (de n_1 vers n_2) et en sortie du milieu. Elle peut être spéculaire, orientée ou diffuse, avec ou sans changement de longueur d'onde et élastique comme il est montré dans les figures 5a. et 5b.

Le coefficient de réflexion diffuse peut s'écrire :

$$\rho_1 = \Phi_{rd1} / \Phi_i = (n_1 - n_2)^2 / (n_1 + n_2)^2 \quad (1)$$

Si $n_3 = n_2$ et $\rho_1 = \rho_2$, on a :

$$\Phi_0 = \Phi_i - \Phi_{rd1} = (1 - \rho_1) \Phi_i \quad (2)$$

et de même :

$$\Phi_t = \Phi_d - \Phi_{rd2} = (1 - \rho_2) \Phi_d \quad (3)$$

Enfin, il y a atténuation dans le milieu, par diffusion et absorption, cette dernière imposant une résonance, accord énergétique des photons ($h\nu$) avec les transitions électroniques ΔE_{el} , vibrationnelles ΔE_{vib} ou rotatoires ΔE_{rot} dans le milieu. Le retour radiatif vers l'équilibre engendre une luminescence, le retour non radiatif un échauffement du milieu.

L'atténuation des REM dans le milieu (n_2) engendre une extinction progressive, qui peut être considérée en première approximation, si le milieu atténue le faisceau de façon continue, comme linéairement reliée à la profondeur d'absorption. La fraction absorbée à la profondeur x sur l'épaisseur dx est alors donnée par $d\Phi_a(x) = -K\Phi_a(x)dx$, où K est le coefficient d'atténuation linéique et se mesure en m^{-1} . On en déduit la relation d'atténuation après traversée de x :

$$\Phi_a(x) = \Phi_0 \text{ ou } \ln [\Phi_0 / \Phi_a(x)] = Kx \quad (4)$$

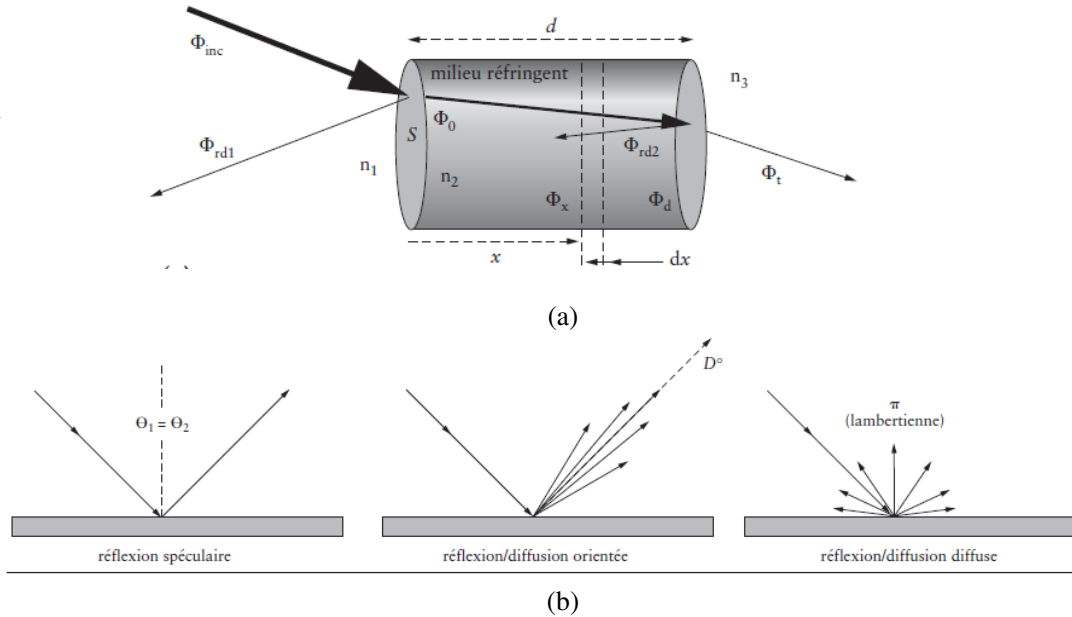


Figure 5. a) Différentes formes d'interaction d'un faisceau incident dans un milieu (partiellement) transparent
 b) Réflexions-diffusions orientée ou diffuse des REM par une surface. Le principe est le même pour l'émission par la surface lorsqu'elle est chauffée.

L'ensemble se résume en ce qui sera la loi de Beer-Lambert :

$$\ln [\Phi_0/\Phi_a(x)] = Kx \tag{5}$$

avec K étant le coefficient d'atténuation linéique et se mesure en m^{-1} .

La loi de Beer-Lambert peut être réécrite comme :

$$\Phi_a(x) = \Phi_0 e^{-Kx} \tag{6}$$

La couche de demi-atténuation est :

$$CDA(\lambda) = \ln(2/K) = \ln(2) \tag{7}$$

La transmittance du milieu est :

$$T(x,\lambda) = \Phi_a(x) / \Phi_0 \tag{8}$$

L'absorbance peut être calculée par :

$$A = \log(\Phi_0/\Phi_t) \tag{9}$$

6. Les mécanismes d'interaction des RNI avec la matière

La composante électrique \vec{E} étant beaucoup plus intense que la composante magnétique \vec{B} , c'est elle qui rend compte des effets de diffusion et d'absorption, tandis que \vec{B} rend compte des effets du rayonnement en RMN. La matière sera donc vue comme un diélectrique. Si comme il est considéré que le milieu est homogène mais que la permittivité relative de ce milieu (constante diélectrique ϵ_r), ainsi que son indice de réfraction n , dépendent de la fréquence du photon incident (comme il est montré dans la figure 4), ce qui, pour un faisceau polychromatique, est cause de dispersion.

L'interaction correspond au passage d'un photon incident dans un milieu diélectrique, ce qui accentue les oscillations électroniques des atomes du milieu traversé. On utilise le modèle

de l'électron élastiquement lié au moyen duquel les modifications du moment dipolaire électronique \vec{p} sont schématisées par les oscillations de l'électron influencé. L'évolution de cet électron atomique ou moléculaire est donc décrite par des équations analogues à celles d'un système de N oscillateurs harmoniques amortis (*index de friction* ou de freinage γ , homogène à une fréquence). Pour expliquer les effets d'un photon incident de fréquence $\nu = \omega/2\pi$, il est nécessaire d'attribuer au milieu un indice de réfraction complexes ($i^2 = -1$). Ainsi, pour une fréquence propre $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ du système. Maintenant l'indice de réfraction est un nombre complexe :

$$n'(\omega) = n_R(\omega) + i n_I \tag{9}$$

Le premier terme $n_R(\omega)$, partie réelle de l'indice, caractérise la dispersion (réflexion et réfraction) : c'est l'indice de réfraction classique. Tandis que le second terme $n_I(\omega)$, partie imaginaire de l'indice, caractérise l'atténuation par absorption et diffusion. Toutes les fréquences propres correspondent alors aux transitions entre les différents états électroniques, vibrationnels et rotationnels.

Finalement, le coefficient d'atténuation K peut être écrit comme :

$$K = 2\omega n / c \tag{10}$$

Ce qui signifie que la nature, la qualité et l'importance de l'atténuation dépendent du diélectrique et de la fréquence du photon incident.

En conclusion l'extinction molaire K (coefficient d'absorption) est maximale pour $\nu = \nu_0$ (résonance), c'est-à-dire lorsque la fréquence du photon incident est égale à la fréquence propre du milieu qu'il pénètre et qu'elle est bien proportionnelle au nombre de molécules absorbantes.

Deux situations se présentent.

Situation 1 : S'il n'y a pas résonance (si ν est loin de ν_0), le nuage électronique de chaque atome ou molécule se met à vibrer à la même fréquence que celle du photon incident et réémet, *a priori* dans toutes les directions, des photons de même fréquence (diffusion élastique). Cette diffusion reste cependant très faible en quantité, même si c'est la diffusion Rayleigh qui explique le bleu du ciel.

Situation 2 : S'il y a résonance ($\nu = \nu_0$), le photon est absorbé (raie dans le spectre d'absorption). Les atomes simples tels que H, C, N ou O ont des résonances situées dans l'UV. Les molécules, de par leurs vibrations (très) basses fréquences au travers des liaisons interatomiques de covalence, résonnent dans l'IR. Chaque raie d'absorption est centrée sur sa fréquence propre ν_0 , mais elle possède une largeur à mi-hauteur.

La durée de vie du niveau excité générant λ est:

$$\Delta t = \lambda^2 / (2,22 \cdot 10^{-5}) \tag{11}$$

7. Absorption des photons dans la matière

Un corps irradié de RNI peut en absorber une fraction, essentiellement par photoexcitation, dans la mesure où les photo-ionisations sont impossibles (sauf potentiellement avec les UV les plus énergétiques). L'énergie absorbée peut être, après réorganisation interne, réémise sous forme de luminescence (spectre de raies) ou conservée pour augmenter la température interne du corps, qui devient alors source secondaire d'émission infrarouge.

L'absorption des photons dans la matière dépend de la fréquence de ces derniers :

- Les transitions entre niveaux électroniques sont à l'origine de l'absorption dans le visible et l'ultraviolet.

- Le proche infrarouge, entre 750 et 2500 nm, provoque des transitions de vibrations moléculaires qui accroissent l'énergie de vibration des atomes les uns par rapport aux autres autour de leur position d'équilibre.
- L'IR lointain, entre 2,5 et 25 μm , accentue les rotations moléculaires autour des centres de masse et accroît l'énergie de rotation des molécules.
- Les micro-ondes, entre 25 μm et 1 mm (0,1 à 100 GHz) accentuent les vibrations moléculaires par leur composante électrique et interagissent avec les spins électroniques par leur composante magnétique.
- La matière est transparente aux ondes radio (RF) au-dessus de $\lambda=1$ mm (de 100 Hz à 100 MHz), mais, par sa composante magnétique, la RF interagit avec les spins nucléaires (RMN).
- Les variations de l'énergie translationnelle des molécules s'effectuent de façon continue, sans résonance.
- Les niveaux d'énergie en jeu dans les transitions électroniques sont environ 1000 fois plus importants que pour les micro-ondes (rotations) et 25 fois plus que pour l'IR (vibrations et rotations).
- L'effet photoélectrique correspond à une éjection de l'électron périphérique, donc à l'ionisation de l'atome ou de la molécule irradiés. Seuls les UV lointains possèdent potentiellement assez d'énergie pour surpasser leurs potentiels d'ionisation et les ioniser, voire dissocier leur structure.
- L'ionisation est d'autant plus facile qu'un atome est déjà excité.