



HAL
open science

**NOUVELLES MOLECULES ORGANIQUES
SCINTILLANTES A BASE DE LIQUIDES IONIQUES
POUR LA DETECTION ET LA DISCRIMINATION
DES RAYONNEMENTS NUCLEAIRES**

Mélodie Munier

► **To cite this version:**

Mélodie Munier. NOUVELLES MOLECULES ORGANIQUES SCINTILLANTES A BASE DE LIQUIDES IONIQUES POUR LA DETECTION ET LA DISCRIMINATION DES RAYONNEMENTS NUCLEAIRES. Instrumentations et Détecteurs [physics.ins-det]. Université de Strasbourg, 2011. Français. NNT: . tel-00671853

HAL Id: tel-00671853

<https://theses.hal.science/tel-00671853>

Submitted on 19 Feb 2012

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

Thèse .

Présentée par

Mélodie MUNIER

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Strasbourg

Spécialité

Physique

**Nouvelles molécules organiques scintillantes
à base de liquides ioniques pour la détection
et la discrimination des rayonnements
nucléaires**

Institut Pluridisciplinaire
Hubert Curien
Département de Recherches
Subatomiques
UMR 7178



UNIVERSITE de STRASBOURG

U.F.R. PHYSIQUE et INGENIERIE
ECOLE DOCTORALE de PHYSIQUE et CHIMIE – PHYSIQUE

INSTITUT PLURIDISCIPLINAIRE HUBERT CURIEN
Département de Recherches en Subatomiques

THESE

Présentée par
Mérodie MUNIER
et soutenue
le 3 novembre 2011
en vue de l'obtention du

DOCTORAT de l'UNIVERSITE de STRASBOURG
Spécialité : Physique

**NOUVELLES MOLECULES ORGANIQUES
SCINTILLANTES A BASE DE LIQUIDES IONIQUES POUR
LA DETECTION ET LA DISCRIMINATION DE
RAYONNEMENTS NUCLEAIRES**

MEMBRES du JURY

Michel FROMM, Professeur à l'Université de Franche-Comté
Emmanuel BALANZAT, Directeur de recherche au GANIL
Mehran MOSTAFAVI, Professeur à l'Université de Paris-Sud
Abdel-Mjid NOURREDDINE, Professeur à l'Université de Strasbourg
Jean-Marc JUNG, Professeur à l'Université de Strasbourg
Rémi BARILLON, Professeur à l'Université de Strasbourg

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Directeur de Thèse
Co-directeur de Thèse

A Nicolas.

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail, c'est avec émotion que je tiens à remercier tous celles et ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce projet.

Les travaux exposés dans ce mémoire ont été réalisés d'octobre 2007 à octobre 2011 au sein de l'Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien de Strasbourg. Je remercie la directrice, Christelle Roy, de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Cette thèse s'est déroulée au sein de l'équipe de Chimie Nucléaire, sous la direction de Jean-Marc Jung, Professeur à l'Université de Strasbourg. Je tiens particulièrement à le remercier de la liberté d'action qu'il m'a donnée, à chaque étape de cette aventure, et de la confiance qu'il m'a accordée. Son encadrement, son sens de l'expérience, ses connaissances ainsi que sa gentillesse m'ont constamment soutenu et motivé. Un grand merci à Rémi Barillon, Professeur à l'Université de Strasbourg, coordinateur de l'équipe de Chimie Nucléaire, également co-directeur de ma thèse, pour son discernement et sa disponibilité.

Je remercie Monsieur Michel Fromm, Professeur à l'Université de Franche-Comté, pour m'avoir fait l'honneur de présider mon Jury, je remercie également Emmanuel Balanzat, Directeur de Recherches au Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CiMaP) de Caen et Mehran Mostafavi, Professeur à l'Université Paris-Sud, pour avoir gentiment accepté la lourde charge de rapporteur. Mes remerciements vont aussi à Abdel-Mjid Nourreddine, Professeur à l'Université de Strasbourg, pour avoir accepté de participer, en tant qu'examinateur, au Jury de soutenance.

L'utilisation de faisceaux d'ions a été possible à l'Institut d'Electronique du Solide et des Systèmes (InESS) de Strasbourg, par Messieurs Yann Legall et Dominique Muller, que je remercie tout particulièrement pour leur aide précieuse lors des expériences d'irradiation, mais également pour leur bonne humeur et leur convivialité.

Un grand merci à mes collègues de bureau pour leur soutien, leur humour, quelque peu loufoque et leurs blagues délicates et raffinées qui ont contribué à la bonne ambiance dans « l'aquarium ». Ils se reconnaîtront...

Que tous les membres de l'équipe de Chimie Nucléaire, chercheurs, ingénieurs, thésards, post-doctorants et stagiaires que j'ai pu rencontrer au cours de ces quatre années, trouvent dans ces quelques lignes l'expression de ma plus profonde gratitude. Je pense en particulier à Till et Hubert, qui m'ont apporté leur aide lors des expériences, parfois laborieuses, à Strasbourg, au Synchrotron Soleil et au Japon et avec lesquels j'ai partagé de longues discussions (pas toujours scientifiques). Je pense également à Ali et aux nombreuses parties endiablées de QPUC, sans oublier Sylvia et Murielle avec qui j'ai pu partager de bons moments.

Merci à mes parents qui m'ont toujours épaulée et encouragée dans mes études et dans ma vie en général. Merci également à toute ma famille et à mes amis qui, avec cette question récurrente : « Quand est-ce que tu la soutiens cette thèse ? », bien qu'angoissante, m'ont permis de ne jamais dévier de mon objectif final.

Enfin, je ne saurai conclure ces remerciements sans une pensée pour ma moitié, Nicolas, qui m'a soutenue tout au long de ma thèse, mais également depuis dix ans, en faisant preuve d'une grande patience, surtout dans les moments de doute... qu'ils sont nombreux durant une thèse ! Merci de supporter mon sale caractère ; merci d'être là, tout simplement...

Pour clore ce préambule, je souhaiterais préciser un dernier point. Dans une société où tout est rapidité, compétitivité et rentabilité, je revendique d'avoir fait, au travers de ce travail de thèse et dans l'esprit du philosophe Pierre Sansot, « l'éloge de la lenteur » et de son bon usage. En effet, il m'a fallu du temps pour dessiner les contours de mon sujet, comprendre ce que j'observais, avoir un certain recul, mettre en forme une thèse... prendre en fait le temps nécessaire à tout travail de recherche.

Ἄτα τὸν δαίμονα ἐαυτοῦ.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES.....	9
LISTE DES FIGURES	13
LISTE DES TABLEAUX.....	17
INTRODUCTION GENERALE	21
CHAPITRE 1	29
<i>I PROCESSUS PRIMAIRES A L'ORIGINE DE LA SCINTILLATION.....</i>	33
I1 Interaction des rayonnements ionisants avec la matière	33
I11 Interaction des particules chargées avec la matière	33
a) Perte d'énergie des ions dans la matière	34
b) Courbe de Bragg	36
c) Création d'électrons secondaires.....	39
d) Perte d'énergie des électrons secondaires dans la matière	39
e) Distribution des zones d'activation	40
f) Energie déposée et luminescence	41
I12 Interactions des photons avec la matière	42
a) Effet photoélectrique.....	43
b) Effet Compton.....	44
c) Effet de création de paires.....	45
I13 Interactions des neutrons avec la matière	47
I2 Nature des excitations et des ionisations moléculaires créées par des rayonnements ionisants	49
I21 Origine des états excités	49
I22 Evolution des paires électrons-trous (e,h)	51
a) Thermalisation des électrons.....	51
b) Recombinaisons des paires	52
<i>II FLUORESCENCE DE RECOMBINAISON RESOLUE EN TEMPS.....</i>	54
II1 Etude temporelle et décomposition.....	55
II2 Composantes intégrées	57
<i>III DISCRIMINATION NEUTRON GAMMA</i>	58
III1 Rappel	58
III2 Méthode de discrimination par comparaison des formes d'impulsions	59
III3 Scintillateur liquide : NE-213.....	60
III4 Projet Neutromania	61
CHAPITRE 2	63
<i>I PRESENTATION DES SCINTILLATEURS A BASE DE LIQUIDES IONIQUES.....</i>	66
I1 Etude bibliographique	66
I11 Généralités sur les liquides ioniques	67
I12 Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques.....	68
I2 Choix et synthèse de liquides ioniques scintillants	69
I3 Nomenclature	70
I4 Caractéristiques des liquides ioniques nouvellement synthétisés	72

I41	Structure cristallographique.....	72
I42	Analyses spectroscopiques.....	72
a)	Absorption UV-visible.....	74
b)	Emission.....	75
c)	Rendement de fluorescence relatif.....	77
I43	Stabilité.....	78
a)	Sous thermolyse.....	78
b)	Sous radiolyse.....	80
II	DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	81
II1	Principe expérimental.....	81
II11	Observable.....	81
a)	Composante prompte.....	82
b)	Composante différée.....	83
II12	Etude cinétique de la recombinaison des paires de porteurs de charge.....	83
a)	Le régime « statique ».....	85
b)	Régime contrôlé par la diffusion.....	85
c)	Interactions multiples.....	86
II2	Technique d'observation.....	87
II21	Méthode de comptage de photon unique corrélé en temps.....	87
II22	Mise en forme et paramètres d'échantillons.....	89
a)	Solide sur substrat de tantale.....	89
b)	Solide sous forme de pastille.....	90
c)	Dilution dans une matrice de polyméthacrylate de méthyle.....	90
III	IRRADIATION DE PARTICULES CHARGÉES.....	91
III1	La source d'excitation.....	92
III11	Principe de fonctionnement de l'accélérateur Van de Graaff.....	92
III12	Générateur d'impulsions.....	93
a)	Déflexion magnétique.....	95
b)	Déflexion électrique.....	97
III2	La chaîne de fluorescence.....	98
IV	IRRADIATION PAR DES PHOTONS DE HAUTES ENERGIES.....	99
CHAPITRE 3.....		101
I	PRESENTATION DES SCINTILLATEURS MODELES.....	103
I1	Cristal organique : le paraterphényle.....	104
I2	Scintillateur plastique : BC-418.....	105
I3	Scintillateur liquide : NE-213.....	105
II	FLUORESCENCE ET DEPOT D'ENERGIE.....	106
II1	Influence de l'énergie du rayonnement : réponse du BC-418.....	108
II11	Etude quantitative.....	111
II12	Etude cinétique.....	111
II2	Influence de la nature du rayonnement : réponse du paraterphényle.....	113
II21	Etude quantitative.....	114
II22	Etude cinétique.....	114
III	DISCRIMINATION NEUTRON GAMMA.....	115
III1	Influence de la nature du détecteur.....	116
III2	Discrimination proton-gamma.....	119
III3	Comparaison des résultats avec la méthode PSD.....	122
CHAPITRE 4.....		125
I	LIQUIDES IONIQUES SCINTILLANTS PURS : ETUDE SYSTEMATIQUE.....	128
I1	Effet de la longueur de la chaîne alkyle.....	129
I11	Effet sur la fluorescence prompte.....	131
I12	Effet sur la fluorescence différée.....	131
I2	Effet de l'anion.....	131
I21	Effet sur la fluorescence prompte.....	133
I22	Effet sur la fluorescence différée.....	134
I3	Effet du cation.....	135
I31	Effet sur la fluorescence prompte.....	139
I32	Effet sur la fluorescence différée.....	139
I33	Influence du dépôt d'énergie.....	140
II	ETUDE EN TEMPERATURE – PHASE SOLIDE / LIQUIDE.....	141
II1	Effet thermique à l'état solide.....	146
II2	Fluorescence en phase liquide.....	147
III	COMPOSES BINAIRES A BASE DE LIQUIDES IONIQUES.....	148

<i>IV</i>	<i>DISCRIMINATION NEUTRON GAMMA</i>	150
	CONCLUSION GENERALE	155
	ANNEXE	163
<i>I</i>	<i>TRANSFERT D'ENERGIE LORS D'UNE COLLISION BINAIRE</i>	163
<i>II</i>	<i>METHODE DE COMPTAGE DE PHOTON UNIQUE CORRELEE EN TEMPS</i>	166
<i>III</i>	<i>PRINCIPE DE FRANCK CONDON</i>	168
	REFERENCES	171

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Transfert d'énergie linéique (TEL) dans des matériaux de densité ρ différente en fonction de l'énergie des protons. Données NIST – programme PSTAR. ($\rho_{eau} = 1 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{PVT} = 1.03 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{os} = 1.85 \text{ g/cm}^3$ et $\rho_{pb} = 11.35 \text{ g/cm}^3$).....	37
Figure 1.2 : TEL dans différents matériaux en fonction de l'énergie des électrons. Données NIST – programme ESTAR.	38
Figure 1.3 : TEL des protons d'énergies initiales 1, 2 et 3 MeV dans une cible de (PVT) en fonction de la profondeur traversée.	38
Figure 1.4 : Structure de trace. Représentation schématique de la distribution spatiale des zones d'activation créées suite au passage d'un rayonnement ionisant au sein de la matière dense.	41
Figure 1.5 : Coefficient d'atténuation massique des photons dans le NaI en fonction de leurs énergies. Données NIST – XCOM.	43
Figure 1.6 : Effet Compton : cas général et cas limites.....	46
Figure 1.7 : Création et évolution d'une paire électron-ion. Etape 1 : ionisation (formation de la paire), 2 : thermalisation, 3 : recombinaison ou séparation.	51
Figure 1.8 : Diagramme de Perrin-Jablonski et positions relatives des spectres d'absorption, de fluorescence et de phosphorescence.	53
Figure 1.9 : Représentation des intégrales des composantes rapide et lente de la fluorescence du p-TP soumis à un bombardement de particules alpha de 2 MeV.....	58
Figure 1.10 : Schémas de principe de l'analyse en forme à gauche et discrimination neutron gamma en résultat à droite.	60
Figure 1.11 : Discrimination n- γ du NE-213 via l'étude de la forme de l'impulsion lumineuse (méthode PSD - Résultats obtenus en comptage direct).	61
Figure 2.1 : Cations utilisés classiquement dans les liquides ioniques.	67
Figure 2.2 : Dernière étape de la synthèse des liquides ioniques scintillants [70]. A : fluorophore (2,5-diphenyloxazole). B : imidazolium / anion bromure. C : chaîne alkyle.....	69
Figure 2.3 : Métathèse anionique [70].	70

Figure 2.4 : Structure générale des liquides ioniques scintillants (LIS).....	70
Figure 2.5 : Arrangement moléculaire du OxImC ₁₆ Br à l'état cristallin [68].....	72
Figure 2.6 : Spectre d'absorption (rouge) et d'émission (vert) d'un liquide ionique scintillant typique (OxImC ₁₆ -PF ₆).	73
Figure 2.7 : Spectre d'absorption des LIS. Solutions à 5.10 ⁻⁶ M dans CH ₂ Cl ₂	75
Figure 2.8 : Spectre d'émission des LIS et du bromo-oxazole dissous à 5.10 ⁻⁶ M dans du CH ₂ Cl ₂ . Longueur d'onde d'excitation : 317 nm (le pré-pic situé autour de 315 nm correspond à l'excitation des échantillons).....	77
Figure 2.9 : Spectre d'excitation des LIS et du bromo-oxazole à 5.10 ⁻⁶ M dans CH ₂ Cl ₂ . Emission observée à 375 nm.	78
Figure 2.10 : Température de fusion de la série OxImC _n Br (n = 1, 6, 8, 10, 12, 14, 16).	79
Figure 2.11 : Dégradation, par des protons, de l'intensité de scintillation du OxImC ₁₆ -Br avec la fluence, comparée à celles du BC-418 et de l'anthracène.	80
Figure 2.12 : Décomposition d'un déclin de fluorescence, en échelle semi logarithmique, du paraterphényle (p-TP) soumis à un bombardement de protons de 2 MeV.	83
Figure 2.13 : Schéma représentatif des réponses d'un photomultiplicateur (PM), soumis à une forte illumination, en comptage direct et en régime de type photoélectron unique (PEU).	88
Figure 2.14 : Schéma du principe de la technique de comptage de photon unique corrélés en temps. S : source d'irradiation, E : échantillon, CTA : Convertisseur Temps Amplitude, AMC : Analyseur MultiCanaux.....	88
Figure 2.15 : Couche fine solide de OxP(C ₈) ₃ -Br déposée sur un substrat de tantale (e ≈ 20μm).	89
Figure 2.16 : Film de OxImC ₁₆ -PF ₆ chauffé à T > T _f sur porte échantillon chauffant en cuivre puis solidifié.....	90
Figure 2.17 : de gauche à droite : pastilles de OxImC ₁₆ -Br, OxImC ₁₆ -PF ₆ et OxImC ₁₆ -Tf ₂ N.	90
Figure 2.18 : OxImC ₁₆ -PF ₆ dissous à 40% dans une matrice de PMMA.	91
Figure 2.19 : Terminal haute tension de l'accélérateur.	92
Figure 2.20 : Ligne de faisceau dédiée à la radiolyse pulsée.	93
Figure 2.21 : Principe de fonctionnement du générateur d'impulsion.	94
Figure 2.22 : Ligne de faisceau dédiée aux études de fluorescence (Institut d'Electronique des Solides et des Surfaces). 1 : déflexion magnétique (électroaimants), 2 : déflexion électrique, 3 : fente de sortie, 4 : chambre de détection (avec porte échantillon).	94
Figure 2.23 : Principe de la déflexion magnétique.....	96
Figure 2.24 : Champ magnétique générée par l'électroaimant en fonction de la tension appliquée.....	96
Figure 2.25 : Ionisation de l'air résiduel entre les deux plaques chargées du système de déflexion électrique.	97
Figure 2.26 : Lampe à décharge dans l'hydrogène.....	98
Figure 2.27 : Impulsion électrique, après atténuation, générée par la lampe à décharge dans l'hydrogène.....	98

Figure 2.28 : Dispositif de mesure de fluorescence dédié aux irradiations de particules non-chargées. 1 : porte échantillon chauffant, 2 : guides de lumière.	100
Figure 2.29 : Schéma du principe de la technique de comptage de photon unique corrélée en temps pour des irradiations de particules non-chargées. S : source de ⁶⁰ Co, E : Echantillon, CTA : Convertisseur Temps Amplitude, AMC : Analyseur MultiCanaux.....	100
Figure 3.1 : Molécule de p-TP Figure 3.2 : cristal de p-TP obtenu par fusion de zone	104
Figure 3.3 : Constituants du BC-418.....	105
Figure 3.4 : Ampoule contenant du NE-213, spécialement créée pour les irradiations de particules chargées.	106
Figure 3.5 : Déclins de fluorescence normalisé, aux maxima d'intensités, pour un échantillon de BC-418 (10 µm), sous bombardement de protons de 1 (rouge), 2 (vert) et 3 MeV (noir) (échelle semi-log).	109
Figure 3.6 : Rapport des composantes rapide, lente et totale en fonction de l'énergie totale déposée dans un film de BC-418 (10 µm).....	110
Figure 3.7 : Déclin de fluorescence du BC-418 soumis à un bombardement de protons de 1 MeV (échelle log-log).	110
Figure 3.8 : Déclins de fluorescence, normalisés aux maxima d'intensités, du p-TP soumis à un bombardement de particules alphas de 2 MeV (vert), de protons de 2 MeV (rouge) et de photons de 1,17 et 1,33 MeV issus d'une source de ⁶⁰ Co (bleu) (échelle semi-log).	114
Figure 3.9 : déclins de fluorescence, normalisés aux maxima d'intensités, du NE-213 (rouge), p-TP (vert) et BC-418 (noir) sous bombardement de protons de 2 MeV (échelle semi-log).....	116
Figure 3.10 : Déclin de fluorescence du a) NE-213, b) paraterphényle et c) BC-418, soumis à un bombardement de protons de 2 MeV (échelle log-log).....	118
Figure 3.11 : Déclins de fluorescence du a) NE-213, b) p-TP et c) BC-418, normalisés aux maxima d'intensités, soumis à un bombardement de protons de 2 MeV (rouge) et de photons γ issus d'une source de ⁶⁰ Co (bleu) (échelle semi-log).....	121
Figure 3.12 : Spectre de discrimination neutron gamma du NE-213 obtenu avec une source AmBe par méthode PSD.	123
Figure 3.13 : Spectre de discrimination neutron gamma du p-TP obtenu avec une source AmBe par méthode PSD.	124
Figure 4.1 : Comparaison des déclins de fluorescence, normalisés aux maxima d'intensités des <i>OxImC_n-Br</i> (n = 1, 8, 10, 12, 14, 15) et du BC-418 soumis à un bombardement de protons de 2 MeV (échelle semi-log).....	129
Figure 4.2 : Déclins de fluorescence, normalisés aux maxima d'intensités des scintillateurs, contenant le cation <i>OxIm⁺C₁₆</i> et les anions Br ⁻ (jaune), PF ₆ ⁻ (bleu), Tf ₂ N ⁻ (vert) et ReO ₄ ⁻ (rouge), soumis à un bombardement de protons de 2 MeV (échelle semi-log).	132
Figure 4.3: Allure de la composante lente de la fluorescence du <i>OxImC₁₆-PF₆</i> (vert) et du <i>OxImC₁₆-Br</i> (rouge) soumis à un bombardement de protons de 2 MeV (échelle log-log).	132
Figure 4.4 : Déclins de fluorescence, normalisés aux maxima d'intensités, des scintillateurs à base d'Im ⁺ , de P ⁺ et de N ⁺ , auxquels on a associé les anions	

Br ⁻ (bleu) et PF ₆ ⁻ (rouge). Irradiations de protons de 2 MeV (échelle semi-log).....	135
Figure 4.5 : Comparaison des déclins de fluorescence, normalisés aux maxima d'intensités, des scintillateurs contenant l'anion PF ₆ ⁻ et les cations Im ⁺ (rouge), P ⁺ (vert) et N ⁺ (bleu) et le BC-418 (1), soumis à un bombardement de protons de 2 MeV (échelle semi-log).....	136
Figure 4.6 : Déclins de fluorescence normalisés au maximum d'intensité des scintillateurs contenant l'anion PF ₆ ⁻ et les cations Im ⁺ (rouge), P ⁺ (vert) et N ⁺ (bleu) et le BC-418 (1), soumis à un bombardement de particules alpha de 1 MeV (échelle semi-log).	136
Figure 4.7 : Photographies d'un échantillon de OxImC ₁₆ -PF ₆ à différentes températures. A : T < T _f ^(PF6) ; B, C et D : T = T _f ^(PF6) = 107°C ; E : T = 140°C > T _f ^(PF6) ; F : T < T _f ^(PF6) (LIS solidifié)	142
Figure 4.8 : Déclins de fluorescence du OxImC ₁₆ -Br en phase solide à 30°C (rouge) et 70 °C (bleu), et liquide à 97°C (vert) et 140°C (noir), normalisés aux maxima d'intensités. Irradiation de particules alpha de 2 MeV (échelle semi-log).	143
Figure 4.9 : Déclins de fluorescence du OxImC ₁₆ -PF ₆ en phase solide à 30°C (rouge), liquide à 107°C (vert) et 140°C (noir) et refroidi à 30°C (bleu), normalisés aux maxima d'intensités. Irradiation de particules alpha de 2 MeV (échelle semi-log).	143
Figure 4.10 : Déclins de fluorescence du OxImC ₁₆ -PF ₆ à différentes températures, normalisés aux maxima d'intensités, sous irradiations de protons de 3 MeV (échelle log-log).....	144
Figure 4.11 : Evolution des composantes rapide et lente du OxImC ₁₆ -PF ₆ liquide, par rapport à la fluorescence totale, en fonction de la température.	144
Figure 4.12 : Déclins de fluorescence, normalisés aux maxima d'intensités, du OxImC ₁₆ -PF ₆ pur (vert) et dissous à 10% (noir), 20% (jaune), 30% (bleu) et 40% (rouge) dans du PMMA, sous bombardement de protons de 2 MeV (échelle semi-log).	148
Figure 4.13 : Comparaison des déclins de fluorescence, normalisés au maximum d'intensité, des scintillateurs contenant l'anion PF ₆ ⁻ et les cations Im ⁺ , P ⁺ et N ⁺ , soumis à une irradiation de photons γ (⁶⁰ Co) (échelle semi-log).....	150
Figure 4.14 : Déclins de fluorescence, normalisés aux maxima d'intensités, du OxImC ₁₆ -PF ₆ sous irradiations de photons γ (bleu), de protons 2 MeV (rouge) et alphas 2 MeV (vert) (échelle semi-log).	151
Figure 4.15 : Déclins de fluorescence, normalisés aux maxima d'intensités, du OxImC ₁₆ -Br sous irradiations de photons γ (bleu), de protons 2 MeV (rouge) et alphas 2 MeV (vert) (échelle semi-log).	151
Figure 4.16 : Spectre de discrimination neutron gamma du OxImC ₁₆ -Br obtenu, avec une source AmBe, par méthode PSD.	152
Figure 4.17 : Spectre de discrimination neutron gamma du OxImC ₁₆ -PF ₆ obtenu, avec une source AmBe, par méthode PSD.	152

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Notations employées dans la formule de Bethe-Bloch.	34
Tableau 1.2 : Potentiels d'ionisation moyens recommandés par l'ICRU pour différents éléments à gauche et composés à droite.	36
Tableau 1.3 : Contribution des différents nombres d'arrêt (en %) pour un proton dans l'aluminium, selon différents auteurs.	36
Tableau 1.4 : Classement des neutrons selon leurs énergies.	47
Tableau 1.5 : Fraction maximale de l'énergie primaire transférée à quelques atomes (avec $M_n = 1$).	48
Tableau 1.6 : Temps caractéristiques des différents processus consécutifs à une irradiation en milieu organique.	50
Tableau 1.7 : Processus radiatifs (en rouge) et non-radiatifs (en noir) présents dans les milieux organiques irradiés.	53
Tableau 1.8 : Représentation schématique des processus successifs aboutissant à des états singulets de plus basse énergie dans le cas d'irradiations de particules chargées.	56
Tableau 2.1 : Principaux anions organiques et inorganiques contenus dans les LI.	67
Tableau 2.2 : Notation attribuée à chaque liquide ionique scintillant.	71
Tableau 2.3: Propriétés d'absorption comparées des LIS et de scintillateurs connus, dissous à 5.10^{-6} M dans du CH_2Cl_2	75
Tableau 2.4 : Propriétés d'émission comparées des liquides ioniques scintillants, du Bromo-Oxazole et de l'anthracène.	76
Tableau 2.5 : Rendements relatifs de fluorescence des LIS et du fluorophore seul (Bromo-Oxazole).	78
Tableau 2.6 : Température de fusion et de dégradation de différents LIS.	79
Tableau 2.7 : Température de fusion et de dégradation de la série $OxImC_n.Br$ ($n = 1, 6, 8, 10, 12, 14, 16$).	79
Tableau 3.1 : Incertitudes relatives théoriques et expérimentales des différents paramètres issus du déclin de fluorescence du BC-418, sous irradiation de photons γ	108

Tableau 3.2 : Rapport des composantes lente, rapide et totale de la fluorescence du BC-418 sous irradiation de protons. $Q_1 = L_d/L_p$, $Q_2 = L_d/L_t$ et $Q_3 = L_p/L_t$	109
Tableau 3.3 : Caractéristiques des déclin de fluorescence du BC-418 sous irradiation de protons ($\tau_F^{(fabricant)}=1,4$ ns).....	109
Tableau 3.4 : Rapport des composantes lente, rapide et totale de la fluorescence du p-TP pour différents rayonnements. $Q_1 = L_d/L_p$, $Q_2 = L_d/L_t$ et $Q_3 = L_p/L_t$	113
Tableau 3.5 : Caractéristiques des déclin de fluorescence du p-TP pour différents rayonnements.....	113
Tableau 3.6 : Rapport des composantes lente, rapide et totale de différents scintillateurs sous irradiations de protons de 2 MeV et de photons γ du ^{60}Co . $Q_1 = L_d/L_p$ et $Q_2 = L_d/L_t$	117
Tableau 3.7 : Caractéristiques des déclin de fluorescence de différents scintillateurs sous irradiation de protons de 2 MeV.....	117
Tableau 3.8 : Pouvoirs de discrimination Ω du NE-213, du p-TP et du BC-418, calculés à partir des rapports $Q_1 = L_d/L_p$ déterminés dans le cas d'irradiations de proton et de γ	120
Tableau 4.1 : Propriétés de fluorescence de la série de LIS $\text{OxImC}_n\text{-Br}$ ($n = 1, 8, 10, 12, 14, 15$) sous irradiations de protons de 2 MeV.....	130
Tableau 4.2 : Influence de l'intervalle d'intégration de L_d sur les rapports $Q_1 (L_d/L_p)$, $Q_2 (L_d/L_t)$ et $Q_3 (L_p/L_t)$, pour la série de LIS $\text{OxImC}_n\text{-Br}$ ($n = 1, 8, 10, 12, 14, 15$) sous irradiations de protons de 2 MeV. Bornes d'intégration pour L_p : [0,3] et L_t : [0,600] ns.....	130
Tableau 4.3 : Propriétés de fluorescence d'une série de LIS à base d'imidazolium et de différents anions sous irradiations de protons de 2 MeV.....	133
Tableau 4.4 : Rapport $Q_1 (L_d/L_p)$, $Q_2 (L_d/L_t)$ et $Q_3 (L_p/L_t)$ d'une série de LIS à base d'imidazolium et de différents anions sous irradiations de proton de 2 MeV. Bornes d'intégration pour L_p : [0,3], L_d : [15,600] et L_t : [0,600] ns.....	133
Tableau 4.5 : Propriétés de fluorescence d'une série de LIS composés de l'anion PF_6^- et différents cations sous irradiations de protons de 3 MeV. Bornes d'intégration pour L_p : [0,3], L_d : [15,600] et L_t : [0,600] ns.....	137
Tableau 4.6 : Composantes rapide L_p , lente L_d et totale L_t calculées pour des temps d'acquisition identiques (60 sec.), pour une série de LIS composés de l'anion PF_6^- et différents cations sous irradiations de protons de 3 MeV. Bornes d'intégration pour L_p : [0,3], L_d : [15,600] et L_t : [0,600] ns.....	137
Tableau 4.7 : Rapport $Q_1 (L_d/L_p)$ et $Q_2 (L_d/L_t)$ d'une série de LIS composés de l'anion PF_6^- et différents cations sous irradiations de protons de 3 MeV.....	137
Tableau 4.8 : Propriétés de fluorescence d'une série de LIS composés de l'anion PF_6^- et différents cations sous irradiations de protons de 1, 2 et 3 MeV.....	138
Tableau 4.9 : Rapport $Q_1 (L_d/L_p)$ et $Q_2 (L_d/L_t)$ d'une série de LIS composés de l'anion PF_6^- et différents cations sous irradiations de protons de 1,2 et 3 MeV. Bornes d'intégration pour L_p : [0,3], L_d : [15,600] et L_t : [0,600] ns.....	138
Tableau 4.10 : Paramètres des échantillons de $\text{OxImC}_{16}\text{-PF}_6$ et $\text{OxImC}_{16}\text{-Br}$	141
Tableau 4.11 : Propriétés de fluorescence du $\text{OxImC}_{16}\text{-PF}_6$ solide à différentes températures sous irradiations alpha de 2 MeV. Bornes d'intégration pour L_p : [0,3], L_d : [15,800] et L_t : [0,800] ns.....	145

Tableau 4.12 : Propriétés de fluorescence du $OxImC_{16}-PF_6$ liquide avec la température sous irradiations de protons de 3 MeV. Bornes d'intégration pour L_p : [0,3], L_d : [15,800] et L_t : [0,800] ns.....	145
Tableau 4.13 : Propriétés de fluorescence des $OxImC_{16}-PF_6$ dissous dans du PMMA pour des irradiations de protons de 2 MeV.....	148
Tableau 4.14 : Rapport L_d/L_p (Q_1), L_d/L_t (Q_2) et L_p/L_t (Q_3) des $OxImC_{16}-PF_6$ dissous dans du PMMA pour des irradiations de protons de 2 MeV. Bornes d'intégration pour L_p : [0,3], L_d : [15,600] et L_t : [0,600] ns.....	149
Tableau 4.15 : Propriétés de discrimination proton-gamma du $OxImC_{16}-PF_6$ et du $OxImC_{16}-Br$. Bornes d'intégration pour L_d : [15,600] L_d' : [100,600] et L_d'' : [200,600] ns.	151

INTRODUCTION GENERALE

La valeur d'un homme tient dans sa capacité à donner et non dans sa capacité à recevoir.

A. Einstein

L'étude des rayonnements ionisants, naturels ou artificiels, et de leurs propriétés d'interaction avec la matière est un sujet des plus fondamentaux qui intéresse aujourd'hui tous les domaines de la physique, mais également ceux de la physico-chimie et de la chimie, sans compter les domaines médicaux de l'imagerie et de la radiothérapie qui voient dans les techniques nucléaires d'immenses bénéfices pour les patients.

Depuis la découverte des rayons X par W.C. Röntgen en 1895 et la réalisation, par lui-même, de la première image radiographique, les rayonnements permettent de sonder la matière afin d'en connaître les propriétés, ceci à toutes les échelles allant de la physique des particules à la médecine, en passant par la physique nucléaire, la physique atomique et la physique de la matière condensée. Dès les premiers accidents d'irradiation, survenus quelques années à peine après la découverte de la radioactivité, le besoin est apparu de mieux comprendre les effets des rayonnements sur la matière, dans un premier temps par l'étude des phénomènes de radiolyse, ensuite par la compréhension des modes d'interaction des rayonnements avec la matière et la connaissance des quantités d'énergie déposées lors de ces interactions.

Par essence interdisciplinaire, l'étude des effets des rayonnements ionisants sur la matière progresse aujourd'hui dans de nombreux domaines industriels, tels ceux de la détection et de la dosimétrie, ou encore celui des instruments médicaux pour l'imagerie. Là, coexistent, entre autres, deux grandes familles de détecteurs, toutes deux fondées sur le principe de la détection des charges produites par l'ionisation d'un matériau actif.

La première de ces familles englobe l'ensemble des détecteurs, solides, liquides ou gazeux, au sein desquels on effectue une collecte directe des charges libérées, généralement des paires électron-trou (e,h), par électrométrie ou par mesure de courant. La seconde famille englobe l'ensemble des détecteurs basés sur le principe d'une émission lumineuse, fluorescence ou phosphorescence, consécutive au passage d'un rayonnement dans un milieu actif. Deux contributions à cette émission de lumière sont alors communément admises : l'excitation, directe ou indirecte, primaire ou secondaire, d'états luminescents moléculaires, et l'émission de lumière consécutive à la recombinaison des paires (e,h). Si l'on ne s'intéresse qu'à l'ionisation, ces deux grandes familles ont en commun de détecter les charges libres produites, la première lorsqu'elles échappent à la recombinaison, la seconde lorsqu'elles n'y échappent pas et recombinent.

Depuis les années 50, avec l'avènement des semi-conducteurs, les techniques basées sur la collecte de charges n'ont cessé de progresser, notamment par l'utilisation du silicium, pour la détection des rayonnements chargés (alpha, proton, électron,...), ou du germanium, pour la détection X et la spectrophotométrie gamma à haute résolution. Aujourd'hui, alors que les techniques de production de semi-conducteurs sont bien maîtrisées, les progrès se font essentiellement en direction des systèmes de traitement des signaux et des systèmes de traitement numérique de l'information, autrement dit, plutôt au niveau de la chaîne d'acquisition que du détecteur lui-même, même si dans le domaine des multidétecteurs et de la fabrication de clusters ou de matrices, le façonnage des matériaux reste encore une technologie de pointe.

Très ancien sujet d'interrogation, la propriété que possèdent certains matériaux d'émettre naturellement de la lumière, d'en émettre à la suite d'une réaction chimique interne (chimie luminescence) ou bien à la suite d'une exposition à un rayonnement, est restée inexplicée pendant de nombreux siècles. Ce n'est qu'à la fin du 19^{ème} siècle, avec l'étude du minerai de Pechblende et la découverte de la radioactivité par H. Becquerel, que le sujet repris de l'intérêt. Bien plus tard, après la mise sur le marché d'un cristal scintillant d'iodure de sodium, dans les années 1950, les développements les plus prometteurs ont eu lieu, notamment en direction de la matière organique. Ainsi, c'est dans les années 1970 à 1980, que d'importants efforts, particulièrement dans le Groupe de Physique des Rayonnements du Centre de Recherches Nucléaires de Strasbourg, ont été consentis à l'étude de la scintillation organique à des fins de détection nucléaire. Aujourd'hui, il ne fait aucun doute que le développement de la chimie de synthèse ouvre d'immenses perspectives de développement dans le domaine de détecteurs nucléaires comme, d'ailleurs, dans le domaine des semi-conducteurs organiques.

De façon générale, dès l'instant où la détection d'un rayonnement ionisant s'effectue par collecte des charges libres produites, que celle-ci se fasse de façon directe

(électrométrie ou conduction) ou indirecte (fluorescence de recombinaison), l'objectif premier de la conception d'un matériau détecteur doit être double : d'une part, assurer la production du plus grand nombre de charges libres à chaque interaction, ceci, bien évidemment, pour une probabilité maximale d'interaction avec le rayonnement primaire à détecter et, d'autre part, de permettre que les charges produites donnent lieu à un signal mesurable d'intensité suffisante et en adéquation avec la sensibilité de la chaîne de mesure.

En ce qui concerne l'interaction primaire et l'efficacité du couplage rayonnement matière dans le transfert de l'énergie primaire, on considère le plus souvent, et à juste titre, que les matériaux les plus denses sont ceux qui possèdent la meilleure efficacité, car l'observation montre qu'ils arrêtent bien les rayonnements. Dans cette approche, les matériaux organiques, tels que ceux qui seront étudiés dans ce travail, de par leur densité proche de l'unité (équivalents tissus) seraient de mauvais candidats. Néanmoins, une approche plus fine de la question fait apparaître que la plupart des interactions des rayonnements avec la matière, que celle-ci concerne l'interaction primaire ou celle des électrons secondaires libérés, s'effectue le plus généralement à l'échelle locale, c'est-à-dire que le rayon de la fonction d'onde associée au rayonnement couplé au milieu ne dépasse jamais la taille moléculaire. Dans ce cas, il n'y aurait aucune raison pour que la fonction d'onde du système couplé soit dépendante de la densité, cette dernière étant un paramètre du milieu (réseau) à laquelle cette fonction d'onde, très localisée, n'est pas sensible. L'effet de densité observé, alors que la plupart des interactions sont locales, vient donc très clairement du fait que les milieux denses possèdent, à l'échelle atomique ou moléculaire, des nuages électroniques denses (numéro atomique élevé). Par ailleurs, la présence rapprochée d'atomes ou de molécules à fortes densités électroniques, par exemple au sein d'un réseau, réduit les libres parcours moyens entre deux interactions consécutives et favorise donc, en moyenne, l'augmentation des dépôts d'énergie. Dans la pratique, la conception de nouvelles molécules organiques efficaces pour la détection devra nécessairement impliquer la présence, sur ces molécules, d'atomes lourds (plomb, rhénium), ceci afin d'augmenter l'efficacité de couplage avec le rayonnement primaire, et aussi associer des molécules de petite taille et de cristallographie dense, afin d'augmenter l'efficacité de couplage des charges secondaires produites avec le milieu.

En ce qui concerne la collecte des charges produites, notamment en phase dense, l'approche globale doit être celle de la physique de la matière condensée, considérant le milieu comme une chambre d'ionisation solide. De façon générale, l'interaction primaire et la thermalisation des charges secondaires produites s'effectuent en un temps extrêmement court, environ 10^{-16} (excitation électronique) à 10^{-14} (thermalisation) seconde, ce qui est, en tout état de cause, très inférieur à la réponse naturelle d'un réseau cristallin (10^{-13} à 10^{-10}), par exemple. Le milieu détecteur doit donc être considéré comme figé par rapport à une production instantanée de paires de charges dont l'évolution, après production, sera fonction des réponses naturelles de ces charges, plus ou moins chaudes, en interaction avec le milieu. Le couplage sera alors décrit au travers

d'un Hamiltonien impliquant un potentiel dépendant des masses effectives des charges libres produites, construit sur une base de fonctions d'ondes traduisant les symétries du milieu. Dans la pratique, la collecte des charges libres, ou leur recombinaison, est toujours consécutive à la complète thermalisation de celles-ci, c'est-à-dire en équilibre avec le milieu. Les masses effectives sont donc celles de polarons vibroniques, plus ou moins lourds, évoluant en bas de bande de conduction, pour les électrons, et en haut de bande de valence, pour les trous généralement moins mobiles. De ce point de vue, la conception de nouveaux matériaux organiques pour la détection nucléaire devra favoriser les matériaux organisés en réseaux cristallins compacts à fortes symétries, de façon à assurer une bonne mobilité de charges par une très faible diffusion de leurs fonctions d'ondes. Ceci devra notamment être le cas pour une détection à collecte de charge. Dans le cas de la mesure de fluorescence de recombinaison, la production de paires géminées (faibles distances de thermalisation) devra être majoritaire pour assurer des recombinaisons corrélées. Un équilibre devra être trouvé entre efficacité de recombinaison géminée et séparation des charges par diffusion en champ coulombien mutuel, ceci afin d'assurer une émission de fluorescence retardée d'intensité suffisante à une bonne détection. Le contrôle de tous ces paramètres ne peut, bien évidemment, pas être envisagé dans un milieu conducteur. Seul des matériaux très purs, se situant dans une gamme de conductivité allant du semi-conducteur à l'isolant, sont donc envisageables.

Au-delà des contraintes physiques qui viennent d'être exposées, la conception de nouveaux matériaux organiques pour la détection doit naturellement prendre en compte la fragilité aux rayonnements des milieux faiblement liés, et la dégradation de ceux-ci lors des dépôts d'énergie. L'aspect le plus important, compte tenu du fait que la séparation ou la recombinaison des charges produites est intrinsèquement dépendante du tenseur de mobilité, est donc que les symétries et l'ordre du réseau cristallin ne soient pas dégradés, notamment en bas de bande de conduction et en haut de bande de valence, ce qui provoquerait la disparition des états à forte mobilité par diffusion destructive des fonctions d'ondes associées aux charges libres thermalisées. Rappelons qu'un fort couplage de charges mobiles à un milieu désordonné, responsable de multiples diffusions des fonctions d'ondes, conduit à des charges décorréélées des causes de leur production (bruit). Dans la pratique, une destruction significative du réseau ne devient rédhibitoire qu'en conditions de forte fluence et à haut TEL (cœur de trace). Néanmoins, et ceci même en conditions plus raisonnables d'irradiation, il est des plus important de noter que la matière organique sous irradiation possède un comportement très différent de celui d'un semi-conducteur de type germanium ou silicium, ceci par le simple fait de l'existence d'une physico-chimie et d'une chimie induites par les dépôts d'énergies primaires et secondaires. Des transformations moléculaires transitoires et permanentes sont donc à prévoir, lesquelles pouvant affecter de façon définitive les caractéristiques d'un matériau détecteur.

Enfin, la conception de nouveaux matériaux fluorescents pour la discrimination des rayonnements neutron et gamma, objet du présent mémoire, devra aussi prendre en compte l'ensemble des paramètres et contraintes qui viennent d'être décrits. A la complexité du sujet, se rajoute le fait que la discrimination ne peut se faire sur l'intensité totale de fluorescence émise, car à l'émission de lumière par recombinaison des charges produites se rajoute l'émission due à l'excitation non ionisante d'états moléculaires fluorescents. La forte efficacité de l'une pouvant compenser la faible efficacité de l'autre, et réciproquement, il deviendra nécessaire que l'expérience permette de faire la part des choses entre la lumière issue de l'excitation non ionisante et celle issue de la recombinaison des porteurs de charges, tout en se basant sur le fait que les protons dits « de recul » issus de la réaction (n, p), témoin de la présence des neutrons, ont des TEL plus élevés que les photons gamma. Quant au matériau, il devra être conçu de manière à permettre une bonne mobilité des charges, celle-ci ne devant pas être excessive de façon à ce que les recombinaisons géminées ne se produisent pas trop rapidement, occasionnant une émission de lumière à temps court, cette dernière pouvant être confondue avec la lumière émise, également à temps court, par excitation non ionisante du chromophore.

Ce mémoire est consacré à l'étude de nouvelles molécules fluorescentes à base de liquides ioniques, spécialement conçues pour la discrimination neutron gamma, et à la comparaison de leurs propriétés avec celles de scintillateurs organiques modèles utilisés de longue date dans le domaine de la détection nucléaire.

Dans un premier temps, nous aborderons, de manière théorique, le sujet de l'interaction des rayonnements ionisants avec la matière organique, en portant un intérêt particulier à la relaxation des paires de charges créées au sein du milieu irradié. Comme décrit plus haut, les systèmes de détection reposant, dans la majorité des cas, sur les propriétés d'interaction des particules à détecter avec le matériau constituant le détecteur, il est donc nécessaire de connaître les différents processus d'interaction existant au sein de nos nouveaux matériaux afin de mieux comprendre leur fonctionnement en tant que détecteur.

Dans un deuxième temps, nous présenterons nos scintillateurs ainsi que nos dispositifs expérimentaux basés sur une mesure fine de fluorescence de recombinaison, en résolution temporelle nanoseconde. Cette méthode de mesure est, en effet, la seule capable de déterminer, avec une aussi grande précision, l'intensité de lumière émise au cours du temps, consécutivement à l'excitation d'un composé scintillant.

Les deux dernières parties de ce travail concernent les études expérimentales, réalisées dans un premier temps sur des détecteurs modèles, afin de relier théorie et expérience, puis sur nos scintillateurs, ce qui nous a permis de définir les différents processus de relaxation des paires à l'origine de l'émission de fluorescence. Pour conclure ce travail, nous comparerons les pouvoirs de discrimination neutron gamma de

nos détecteurs, avec ceux des détecteurs actuels, notamment en faisant le lien entre nos expériences de fluorescence résolue en temps et une méthode de discrimination par comparaison des formes d'impulsion, largement utilisée dans le domaine. Nous présenterons enfin, un modèle simple de recombinaison des charges au sein des liquides ioniques scintillants.

*Suspends un violon un jambon à ta porte
Et tu verras rappliquer les copains
Tous les soucis que le diable les emporte
Jusqu'à demain.*

Serge Gainsbourg, Un violon un jambon.

*Nous avons beau enfler nos conceptions au-delà
des espaces imaginables, nous n'enfantons que
des atomes, au prix de la réalité des choses.*

Blaise Pascal, Pensées.

Chapitre 1

MECANISMES DE SCINTILLATION DANS LES MILIEUX ORGANIQUES

La luminescence est le phénomène d'émission de lumière par une substance solide, liquide ou gazeuse, lorsque celle-ci subit une excitation. Sa découverte date de la fin du XVI^{ème} siècle [1] mais ce n'est qu'au XIX^{ème} siècle que E. Wiedeman va définir la luminescence et la classer en six catégories, encore valable aujourd'hui, dont le préfixe décrit la nature de l'excitation :

- La photoluminescence, qui inclut entre autre la fluorescence, définie par Georges Gabriel Stokes comme « *une émission de lumière qui cesse immédiatement dès que l'on supprime l'irradiation* » ainsi que la phosphorescence comme « *une émission de lumière se prolongeant après l'irradiation par les rayons ultraviolets* ».
- La thermoluminescence.
- L'électroluminescence.
- La cristalloluminescence.
- La triboluminescence.
- La chimiluminescence.

Cependant, c'est grâce à la découverte des rayons X, en 1895, par Wilhelm Conrad Röntgen, que naît l'intérêt pour les détecteurs basés sur le principe de luminescence car ceux-ci permettront alors de détecter ce « *rayon invisible qui traverse les corps* » [2]. Les matériaux qui absorbent ces rayonnements pour émettre en réponse des photons de basse énergie (de longueur d'onde plus grande) sont appelés scintillateurs¹.

Lorsqu'un milieu scintillant est soumis à un rayonnement ionisant, il va répondre en émettant de la lumière. Cette émission est toujours le résultat de 3 étapes successives : La première consiste en l'interaction du rayonnement incident avec le

¹ Le mot scintillateur vient du latin *scintilla* qui signifie étincelle.

matériau scintillant, ce qui conduit à la création de paires électron-trou dits « primaires », puis à leur multiplication (électrons secondaires) et à leur relaxation. La seconde étape correspond au transfert d'énergie des électrons (et des trous) excités aux centres luminescents. Ces mécanismes de perte d'énergie seront étudiés dans la première partie de ce chapitre, pour différentes sources de rayonnements, ceci permettant alors d'examiner la distribution des espèces activées au sein d'un milieu irradié. Nous en profiterons également pour présenter, de manière assez succincte, les différents modèles de structure de trace et de dépôt de dose décrits dans les publications de référence du domaine. Enfin, lors de la troisième étape, les centres luminescents activés vont relaxer en émettant de la lumière. Nous appellerons cette dernière étape la phase de luminescence ; elle fera l'objet d'une seconde partie où il sera question d'analyser en détails le phénomène de fluorescence issu d'un milieu scintillant. Les efficacités relatives de ces trois étapes du mécanisme de scintillation diffèrent, bien entendu, avec la nature du matériau scintillant, notamment au niveau de son caractère organique ou inorganique.

Il existe essentiellement quatre types de scintillateurs : les scintillateurs organiques, les verres, les gaz inertes et les cristaux inorganiques. Leur choix dépend de l'application visée. Dans ce travail, seuls les scintillateurs de type organique sont envisagés. On peut classer ces scintillateurs en trois catégories : les cristaux purs, les scintillateurs plastiques et les scintillateurs liquides. Leur fluorescence est notamment liée à la structure propre des molécules qui les constituent. Dans le cas des molécules organiques, la scintillation découle de l'existence d'électrons π délocalisés au niveau des liaisons C-C. Parmi les scintillateurs organiques cristallins modèles on compte, par exemple, l'anthracène, le paraterphényle (p-TP), le naphthalène, le stilbène, etc. Les scintillateurs organiques plastiques ou liquides sont des composés souvent binaires ou ternaires, c'est-à-dire constitués d'au moins deux composants principaux : un solvant et un ou plusieurs solutés. Le rôle du solvant est d'absorber l'énergie et de la transférer au soluté en l'excitant. C'est alors le soluté qui jouera le rôle d'émetteur. On trouve généralement comme solvant, ou matrice, le polyvinyltoluène (PVT), comme pour le BC-418, (commercialisé par Saint-Gobain Crystals), du polyvinylbenzène ou encore du polystyrène alors que dans les liquides il est fréquent de trouver du benzène, du toluène ou du xylène. Ce dernier est aussi le solvant majoritaire entrant dans la composition du NE-213 (commercialisé par Nuclear Enterprises). Les solutés les plus utilisés, que ce soit pour les liquides ou pour les plastiques, sont le p-TP, ainsi que des dérivés d'oxazole ou d'oxadiazole comme le 2-phényl-5-(4-biphényl)-1,3,4-oxadiazole (PBD), le 2,5-diphényloxazole (PPO), ou encore le 1,4-bis-[2-(5-phényloxazolyl)]-benzène (POPOP).

I PROCESSUS PRIMAIRES A L'ORIGINE DE LA SCINTILLATION

Nous nous intéressons ici aux deux premières étapes du processus de scintillation, citées plus haut, qui correspondent au transfert au milieu de l'énergie cinétique de la particule primaire et des électrons secondaires.

II Interaction des rayonnements ionisants avec la matière

Il existe différents types de rayonnements ionisants. Nous pouvons les organiser en deux catégories à savoir :

- Les rayonnements de particules chargées, parmi lesquels on peut distinguer les particules chargées dites légères, comme les électrons, et les particules chargées dites lourdes², comme les protons et les particules alpha.
- Les rayonnements de particules non-chargées comme les rayonnements électromagnétiques (photons) ou encore les neutrons.

Leurs interactions avec la matière, qui constituent la première étape d'une suite de processus qui pourra conduire à la scintillation. Elles dépendront de la nature du rayonnement, ainsi que du matériau.

III Interaction des particules chargées avec la matière

Ces particules, qu'il s'agisse d'électrons ou d'ions lourds, interagissent dans le milieu selon les mêmes processus. Ceux-ci résultent du couplage électromagnétique entre la charge de la particule incidente et les particules chargées constituant le milieu cible. Ces interactions ont lieu par ralentissement nucléaire avec les atomes (représentée par les noyaux écrantés par les électrons) et par ralentissement électronique avec les électrons du milieu. Par la suite, nous tiendrons compte uniquement du ralentissement électronique pour les calculs de perte d'énergie, puisqu'il s'agit du processus le plus efficace dans le domaine d'énergie étudié (quelque MeV).

Les particules incidentes transfèrent alors leur énergie en ionisant et en excitant les molécules de la cible le long de leur trajectoire et ce dès leur entrée dans le milieu. Elles sont alors ralenties progressivement par les interactions successives jusqu'à leur arrêt complet. Bien qu'un électron et un ion lourd soient tous deux des particules chargées, leur différence de masse va conduire à des mécanismes de ralentissement et des géométries des trajectoires différents.

² On définit généralement une particule comme lourde si sa masse est très grande devant celle de l'électron (ex : $M_{proton} = 1836,15 m_e$).

a) Perte d'énergie des ions dans la matière

Dans le cadre de notre étude, c'est-à-dire pour des énergies de l'ordre du MeV, les particules chargées lourdes vont perdre leur énergie principalement par collisions avec des électrons des différents cortèges atomiques du milieu cible (ralentissement électronique). Dans la matière organique, ces électrons sont par ailleurs considérés comme quasi-libres. Le dépôt d'énergie est alors caractérisé par le transfert d'énergie linéique (TEL), qui correspond à la perte d'énergie, dE , d'une particule chargée par unité de longueur, dx , parcourue dans le milieu cible. Dans le cas des particules dont les masses sont très supérieures à celle d'un électron, ce qui est par exemple le cas des protons, la perte d'énergie moyenne, par unité de longueur, appelée également pouvoir d'arrêt, est donné par la formule de Bethe-Bloch. D'après J.F. Ziegler [3], cette équation est de la forme:

$$S = -\left.\frac{dE}{dx}\right|_{ion} = \frac{\kappa}{\beta^2} z^2 Z [L_0(\beta) + zL_1(\beta) + Z^2L_2(\beta)], \quad 1-1$$

avec $\kappa = \frac{4\pi r_0^2 m_e c^2 N_A}{10^{21} M_A}$, de manière à obtenir S en keV/(mg/cm²).

Le Tableau 1.1 rend compte des différents symboles utilisés dans la formule de Bethe-Bloch.

c	vitesse de la lumière	3.10^8 m.s^{-1}
m_e	masse de l'électron	$9,11.10^{-31} \text{ kg}$
$m_e c^2$	masse de l'électron $\times c^2$	0,511 MeV
r_0	rayon de Bohr de l'électron : e/mc^2	$0,529.10^{-10} \text{ m}$
z	nombre de charge de la particule incidente	-
Z	nombre de charge du milieu cible	-
M_A	nombre de masse (masse atomique) du milieu cible	en uma
N_A	Nombre d'Avogadro	$6,022.10^{23}$
β	vitesse relative de la particule	v/c
κ	constante	0.0005099 si S en eV/(10 ¹⁵ atome/cm ²) $0.3071/M_A$ si S en keV/(mg/cm ²)

Tableau 1.1 : Notations employées dans la formule de Bethe-Bloch.

Le terme L_0 de l'équation 1-1, calculé par Fano [4], représente le nombre d'arrêt primaire et compte en général pour plus de 95% de la perte d'énergie totale. Il s'exprime notamment en fonction du potentiel moyen d'ionisation $\langle I \rangle$ du milieu cible tel que :

$$L_0(\beta) = \ln \left[\frac{2m_e v^2}{\langle I \rangle} - \ln(1 - \beta^2) - \beta^2 - \frac{c}{Z} - \frac{\delta}{2} \right].$$

En posant $f(\beta) = \ln\left(\frac{2m_e c^2 \beta^2}{1-\beta^2}\right) - \beta^2$, on obtient :

$$L_0(\beta) = f(\beta) - \ln\langle I \rangle - \frac{c}{z} - \frac{\delta}{2}.$$

Dans cette équation $\frac{c}{z}$ est le terme de correction d'effet de couche atomique. Ce terme tient compte du fait qu'à basse énergie, les particules incidentes ont peu de chance d'interagir avec les électrons situés sur les orbites les plus profondes du cortège électronique. Il constitue une correction importante dans la gamme d'énergie 1-100 MeV avec un maximum de correction égal à 6%. Il devient, par contre, négligeable aux énergies relativistes. Le terme $\frac{\delta}{2}$ est un paramètre d'écrantage du champ électrique de la particule incidente par le milieu ; il permet de corriger le champ électrique qui est réduit par la permittivité relative du milieu par rapport à sa valeur dans le vide. Cette correction est cependant négligeable pour des énergies inférieures à 1 GeV/uma. Le potentiel moyen d'ionisation est déterminé de manière expérimentale. Le Tableau 1.2 donne quelques valeurs de $\langle I \rangle$ pour différents éléments simples et composés. On remarque qu'il ne dépasse jamais quelques dizaines d'électron-volt dans la matière organique. Les deux autres termes $zL_1(\beta)$ et $z^2L_2(\beta)$ sont également des termes de correction. Le premier, proposé par Barkas [5,6], permet de prendre en compte la polarisation du milieu par le projectile. Ceci permet d'expliquer, notamment, le fait que le parcours des particules chargées négativement est légèrement plus grand que celui des particules de même masse mais chargées positivement. Il explique également les déviations du pouvoir d'arrêt par rapport à l'échelle en z^2 , importantes (jusqu'à 20 % de la perte d'énergie totale) pour des énergies de l'ordre du MeV. Le second terme, proposé par Bloch [7], tient compte des interactions à grand paramètre d'impact mais reste cependant largement inférieure à la correction de Barkas avec au maximum quelques pour cent de la perte d'énergie totale. Pour illustrer cela prenons l'exemple d'une irradiation de protons de 10 MeV sur une cible d'argent. La contribution des trois termes est : $L_0 \cong 98,8\%$, $zL_1 \cong 1,1\%$ et $Z^2L_2 \cong 0,1\%$. Ces différentes contributions sont variables notamment selon l'énergie des particules incidentes (voir Tableau 1.3).

De manière générale, on déduit de l'équation 1-1 que le TEL augmente avec la densité de la cible et le nombre de charge de la particule incidente. Il va au contraire diminuer lorsque la vitesse de la particule incidente va augmenter. Nous pouvons également remarquer que la masse de la particule incidente n'intervient pas dans l'équation. Ainsi plus la particule ralentit, plus le TEL augmente. Les interactions sont donc beaucoup plus nombreuses en fin de parcours.

Elément simples	$\langle I \rangle$ (eV)	Éléments composés	$\langle I \rangle$ (eV)
H	19.2	Eau (CNTP)	75
C	81	Air (CNTP)	87.7
Al	166	Anthracène	68.5
Au	790	Iodure de sodium (NaI)	452
Pb	823	Germanate de bismuth (BGO)	534.1

Tableau 1.2 : Potentiels d'ionisation moyens recommandés par l'ICRU³ pour différents éléments à gauche et composés à droite.

Energie (MeV)	L_0 (Fano [4])	L_1 (Barkas [5,6])	L_2 (Bloch [7])
1	95.95	5.24	-1.19
5	98.84	1.31	-0.15
10	99.25	0.81	-0.06
100	99.79	0.21	-0.005
1000	99.93	0.07	-0.001

Tableau 1.3 : Contribution des différents nombres d'arrêt (en %) pour un proton dans l'aluminium, selon différent auteurs.

b) Courbe de Bragg

Le TEL est généralement représenté en fonction de l'énergie des particules incidentes comme dans les Figures 1.1 et 1.2 (fournies par la base de données du NIST⁴). Il peut être utile de représenter cette perte d'énergie en fonction de la distance parcourue au sein du milieu (Figure 1.3) par une particule d'énergie initiale fixée. On peut constater qu'au fur et à mesure que la particule traverse un milieu, elle perd de plus en plus d'énergie par unité de longueur, c'est-à-dire que son TEL augmente. Toutes ces courbes, que ce soit le dE/dx , en fonction de l'énergie ou de la distance parcourue, passent par un maximum puis diminuent brutalement. Cette chute s'explique par le fait qu'aux faibles énergies, la charge effective de la particule diminue par capture d'électrons ce qui réduit les importances des interactions coulombiennes (ralentissement électronique). Ces courbes portent le nom de courbes de Bragg et le pic obtenu au maximum de TEL est appelé pic de Bragg (voir Figure 1.3).

Les effets résultant de ce dépôt d'énergie ne seront pas les mêmes sur toutes les parties de la trajectoire. Cependant, lorsque la particule est arrêtée dans le milieu, il

³ International Committee on Radiation Units

⁴ National Institute of Standards and Technology

est courant de moyenner les événements dans la masse. On parlera alors de TEL moyen, défini comme le rapport de l'énergie totale de la particule sur son parcours dans le milieu. Ainsi, si l'on veut identifier les différents effets du dépôt d'énergie sur la trajectoire d'une particule, il semble indispensable que le TEL soit constant dans l'épaisseur du milieu analysée. Cela implique l'utiliser de cibles dont l'épaisseur est la plus fine possible, de manière à ce que l'énergie de la particule à la sortie de celle-ci soit très proche de son énergie à l'entrée. Nous reviendrons sur ce point dans la partie expérimentale de ce travail.

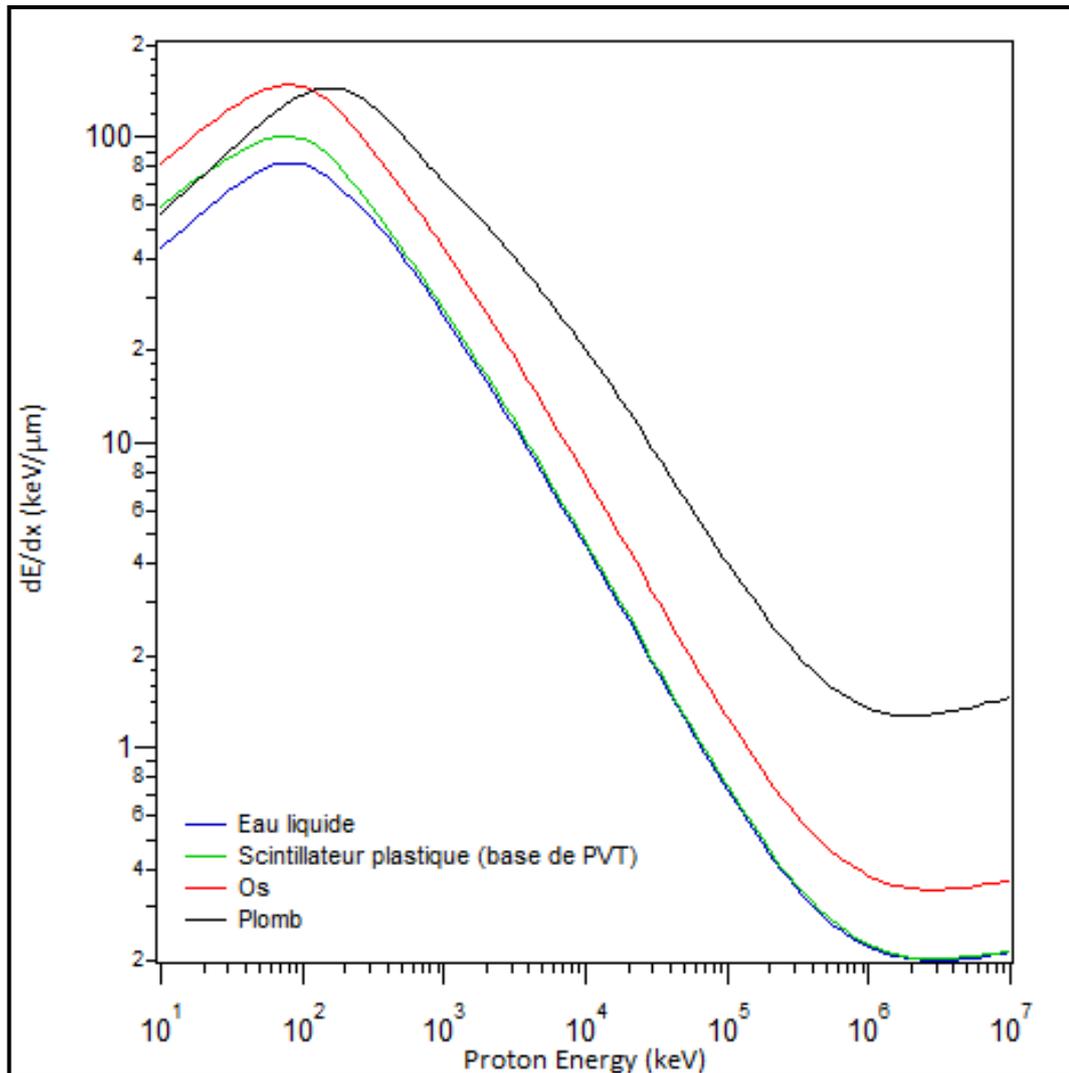


Figure 1.1 : Transfert d'énergie linéique (TEL) dans des matériaux de densité ρ différente en fonction de l'énergie des protons. Données NIST – programme PSTAR. ($\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{PVT}} = 1.03 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{os}} = 1.85 \text{ g/cm}^3$ et $\rho_{\text{pb}} = 11.35 \text{ g/cm}^3$).

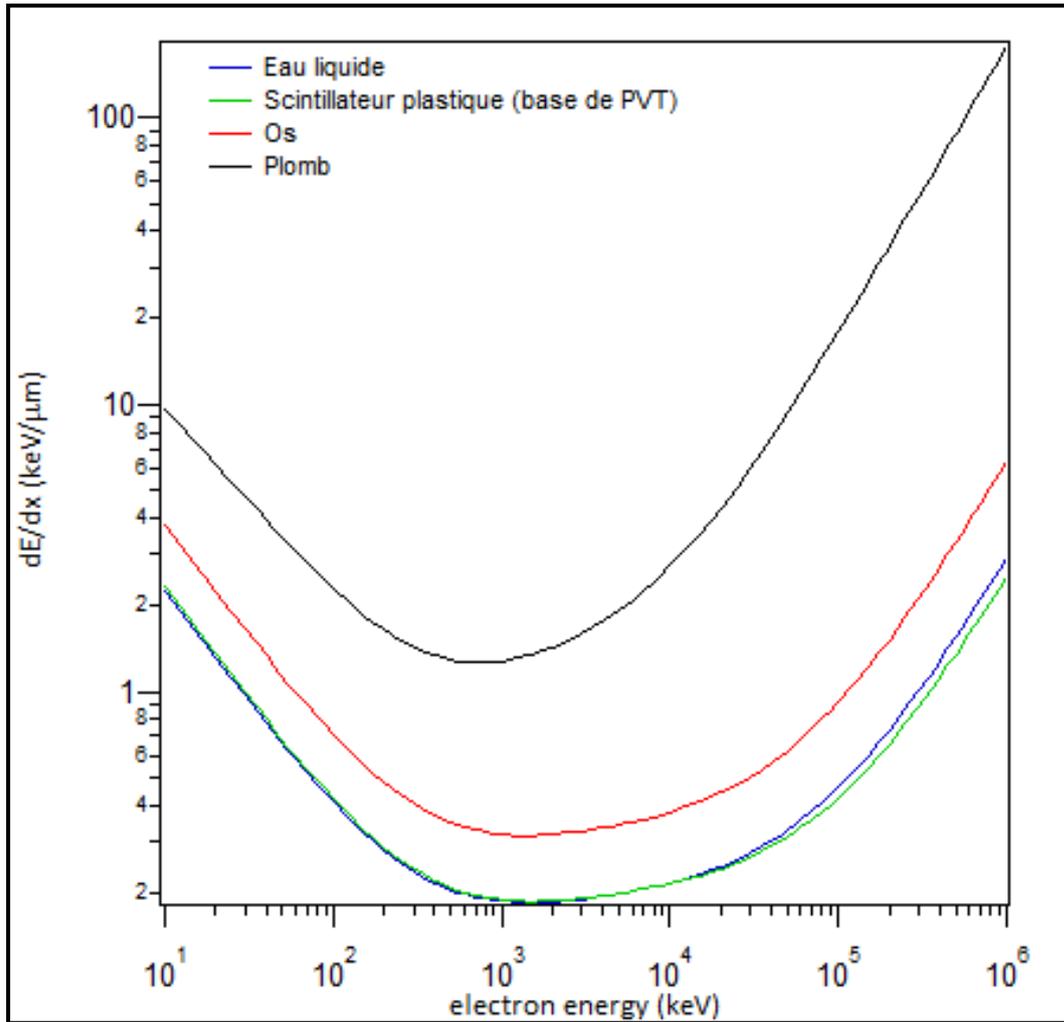


Figure 1.2 : TEL dans différents matériaux en fonction de l'énergie des électrons. Données NIST – programme ESTAR.

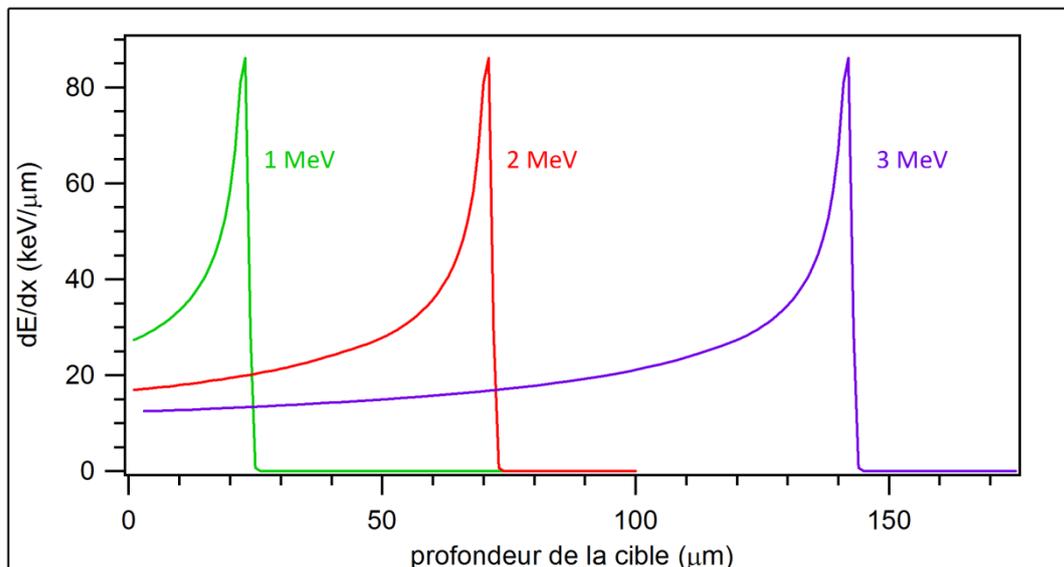


Figure 1.3 : TEL des protons d'énergies initiales 1, 2 et 3 MeV dans une cible de (PVT) en fonction de la profondeur traversée.

c) *Création d'électrons secondaires*

Le processus par lequel les électrons (les trous) sont éjectés lors du passage de la particule ionisante est appelé « ionisation primaire » et l'énergie minimale requise correspond à l'énergie de liaison de l'électron (du trou). De manière générale, un nombre important d'électrons secondaires va être généré lors de l'interaction des ions avec la matière dense. Il apparaît comme essentiel, lorsque l'on veut étudier l'action des ions sur les mécanismes de scintillation, de prendre en compte le dépôt d'énergie de ces électrons dans le milieu. Pour cela il est nécessaire de connaître leur distribution initiale en énergie (l'évolution des trous, généralement peu mobiles, est souvent négligée). Ainsi, l'énergie T transférée à un électron par une particule chargée de masse M et d'énergie E est donnée par :

$$T = 4 \frac{mM}{(m+M)^2} \cos^2(\varphi)E,$$

où φ est l'angle de diffusion de l'électron par rapport à la trajectoire de l'ion incident et m sa masse. D'après cette équation, lorsque la particule ionisante est un électron, toute l'énergie peut être transférée à un électron du milieu, à condition que l'angle de diffusion soit nul.

Dans le cas d'une collision entre un ion ($M \gg m$) et un électron, l'énergie maximale transférée est atteinte lorsque $\varphi = 0$ et :

$$T_{max} = \frac{4m}{M} E.$$

Les calculs de l'énergie transférée lors d'une collision entre une particule chargée et un électron sont détaillés dans l'annexe I.

d) *Perte d'énergie des électrons secondaires dans la matière*

Ces électrons traversent le milieu en créant des ionisations et des excitations. Ce sont des rayonnements plus pénétrants que les protons ou les ions lourds. Ils se différencient des particules plus lourdes, entre autres, par le fait qu'ils peuvent perdre une partie de leur énergie selon un processus radiatif (rayonnement de freinage) mais également par une trajectoire erratique.

Afin de montrer l'analogie avec la formule de Bethe-Bloch pour les ions, nous présentons ici l'écriture de Seltzer et Berger [8,9], qui nous donne l'expression générale de la perte d'énergie des électrons par ralentissement électronique :

$$-\frac{dE}{dx}\Big|_{elec} = C_e \frac{Z}{A} \frac{1}{\beta^2} \left[B_0(T) - 2 \ln \left(\frac{I}{m_e c^2} \right) - \delta \right], \quad \mathbf{1-2}$$

avec $C_e = \frac{2\pi N_A e^4}{m_e c^2} \cong 0.1535$, de manière à obtenir la perte d'énergie en MeV/(g/cm²). Ici B_0 est l'équivalent du nombre d'arrêt primaire L_0 dans le cas des ions.

Cette expression de la perte d'énergie des électrons n'est plus valable pour les énergies inférieures à une dizaine de keV [10]. Notons alors que Miterev [11] a

présenté une méthode générale pour calculer la perte d'énergie de l'électron pour des énergies supérieures à 10 eV, où il prend notamment en compte les pertes d'énergies par collisions élastiques et inélastiques ainsi que le rayonnement de freinage.

Dès lors que les électrons atteignent le domaine énergétique de sous-excitation, c'est-à-dire lorsque leur énergie cinétique devient inférieure au premier état électronique excité, il devient nécessaire de traiter leur spectre de dégradation d'une manière différente, sans prendre en compte les activations électroniques et avec des pertes d'énergie largement réduites. Dans ce domaine énergétique, on considère que les électrons sont quasi libres, avec une masse effective propre et interagissent avec les vibrations moléculaires et du réseau [12,13]. Voltz propose dans [14] des calculs de perte d'énergie de ces électrons lors des différentes interactions avec le milieu.

e) *Distribution des zones d'activation*

L'étude des structures de trace, créées par des rayonnements ionisants de haute énergie, a largement été étudiée depuis le milieu des années 1950, notamment par Fano [15,16,17], et Mozumder et Magee [18]. L'énergie déposée par un ion dans la matière organique dense est relativement hétérogène. Il apparaît alors différentes zones d'activations au sein du milieu irradié, correspondant aux zones où la densité d'ionisation est plus ou moins importante.

D'après S. A. Rice [19], les zones à faible densité d'ionisation, que l'on désignera par *spurs* ou *grappes isolées* sont formées par les électrons secondaires de basse énergie mais suffisante pour créer des ionisations. Ces zones, que l'on peut associer à de petites sphères contenant quelques molécules ionisées (2 à 10 ions dans les solvants organiques), s'étendent sur de faibles distances, correspondant aux distances de thermalisation d des électrons dans le milieu. Dans ces zones à faible densité d'ionisation, la distance λ séparant les *spurs* est suffisamment importante (plusieurs centaines de nanomètres) pour que ceux-ci n'interagissent pas entre eux. Lorsque le TEL augmente, λ diminue jusqu'à atteindre d . Au-delà de cette limite les *spurs* peuvent se chevaucher. Dans de telles zones, les molécules excitées et/ou ionisées sont soumises aux interactions avec les molécules voisines. En effet, l'interaction coulombienne entre les ions est relativement forte ce qui peut amener à des phénomènes de recombinaisons croisées entre deux paires (M^+, e^-) proches. Mozumder et Magee [20] ont séparé cette région en deux catégories : les *blobs*, ou *essaims*, lorsque l'énergie cédée atteint 200 eV et les *short tracks* lorsque l'énergie totale cédée est supérieure à 500 eV. Cependant, dans un souci de simplification, nous diviserons les différentes zones d'activation en deux régions, à savoir les régions à faible densité d'ionisation, contenant les *spurs* et les zones à forte densité d'ionisation, où peuvent avoir lieu des phénomènes de recombinaisons croisées. La figure 1.4 représente une vue schématique des différentes zones d'activation. Ici, les rayons δ correspondent aux électrons secondaires rapides.

Il est intéressant de noter que lorsque le rayonnement est peu ionisant, ce qui est notamment le cas des rayonnements β , X et γ , les zones présentent se réduisent aux *spurs*. En effet, en raison de leur TEL relativement faible, la probabilité de recouvrement des *spurs* est quasi-nulle.

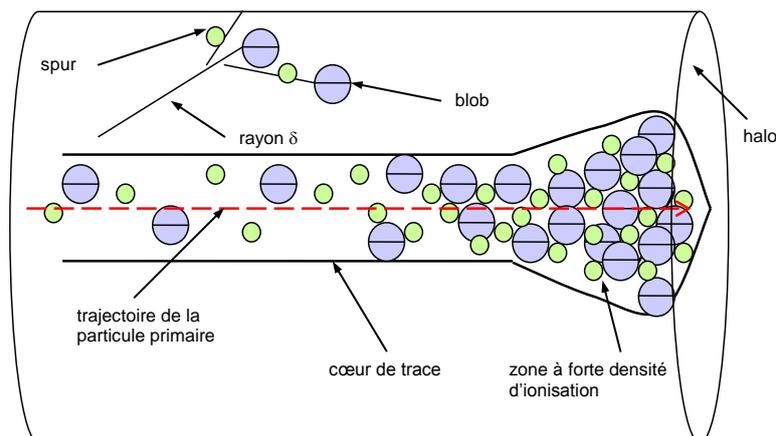


Figure 1.4 : Structure de trace. Représentation schématique de la distribution spatiale des zones d'activation créées suite au passage d'un rayonnement ionisant au sein de la matière dense.

f) *Energie déposée et luminescence*

De nombreux modèles de structure de trace laissée par des ions traversant la matière ont été proposés depuis les années 1960, notamment en radiobiologie, afin de prévoir l'action biologique des ions sur l'organisme. Nous pouvons citer notamment celui de Katz et Kobetich [21], qui sera amélioré par la suite par Katz et Cucinotta [22] ainsi que celui de Michaelian et Menchaca-Rocha, tous basés sur la notion de flux radial d'électrons. Ce dernier modèle a été récemment appliqué pour décrire le comportement non linéaire de détecteurs à semi-conducteurs [23,24]. Broggio *et al.* [25] ont développé quant à eux un modèle de trace moyenne, basé sur l'équation de transport de Lewis et sur l'utilisation de la distribution d'énergie dissipée de Spencer afin de prendre en compte tous les électrons émis le long de la trace et non plus un flux radial d'électrons.

Ces mêmes auteurs se sont, par la suite, intéressés à la description de la luminescence, ou scintillation induite par les ions. Ils se sont alors basés sur leurs modèles de structure de trace afin de relier dépôt radial d'énergie et luminescence. Parmi eux, nous pouvons citer Michaelian et Menchaca-Rocha, qui ont proposé un modèle dans lequel ils considèrent que la scintillation d'une région dépend directement de l'énergie qui y est déposée par les électrons secondaires [26,27]. Voltz *et al.* [28], quant à eux, ont calculé séparément la luminescence spécifique due aux deux composantes de la fluorescence. Ce modèle fait en plus la distinction entre le cœur de trace, dans lequel l'efficacité de scintillation atteint son maximum et un halo dans lequel la réponse ne sature pas. Quelques modifications ont ensuite été apportées à ce modèle, notamment par Botelho do Rego et Lopes Da Silva [29]. Ahlen *et al.* [30] ont simplifié le modèle de Voltz en choisissant de négliger la composante lente de la fluorescence. Ce modèle trouve son utilité dans le domaine relativiste où la contribution due aux électrons secondaires de haute énergie devient prédominante et la réponse du scintillateur varie linéairement avec le pouvoir d'arrêt. Enfin Broggio *et al.* [25] ont également proposé un modèle basé sur leur méthode de calcul de la dose radiale. Ces différents modèles, largement étudiés dans [25] ne seront pas détaillés ici.

Différentes approches ont donc été proposées depuis les années 1960 afin de décrire au mieux la scintillation iono-induite, traitant soit de scintillation globale, soit de scintillation spécifique, c'est-à-dire en considérant l'aspect temporel de l'émission de scintillation, résultant de processus physique différents. Cependant, il a été constaté que des études complémentaires des processus de scintillation semblent encore nécessaires pour pouvoir relier au mieux dépôt radial et scintillation, notamment en ce qui concerne l'importance des différentes composantes de la fluorescence avec le type d'ions.

112 Interactions des photons avec la matière

Les photons ne portant aucune charge électrique, se comportent de manière totalement différente des particules chargées. Les interactions entre les photons et la matière modifient la trajectoire et l'énergie des photons ou peuvent également conduire à leur disparition. En effet, les photons ont une probabilité non nulle de traverser un milieu sans interagir. On ne parle donc plus de parcours et de ralentissement comme dans le cas des particules chargées mais de libre parcours moyen et d'atténuation.

Soit N_0 , le nombre de photons incidents et N celui des photons de même énergie observée après la traversée du milieu cible. La diminution du nombre de photons est :

$$-dN = Nn\sigma dx, \quad 1-3$$

où n est le nombre d'atome par unité de volume du matériau et σ la section efficace totale d'interaction. On peut également définir μ le coefficient d'atténuation linéaire total tel que :

$$\mu = n\sigma. \quad 1-4$$

D'après les équations 1.3 et 1.4 on obtient :

$$N = N_0 \exp(-\mu x).$$

De la même manière, l'intensité I du faisceau de photons varie donc avec l'épaisseur x et :

$$I = I_0 \exp(-\mu x). \quad 1-5$$

Notons que le coefficient d'atténuation linéaire est cependant souvent remplacé par le coefficient d'atténuation massique μ/ρ , où ρ est la densité du matériau (Figure 1.5). Le coefficient d'atténuation linéaire est également défini comme la somme des coefficients d'atténuation des 3 phénomènes principaux régissant l'interaction des photons avec la matière, à savoir l'effet photoélectrique, l'effet Compton et la création de paires. Ainsi on a :

$$\mu = \mu_{PE} + \mu_C + \mu_{CP}, \quad 1-6$$

où μ_{PE} , μ_C et μ_{CP} représentent les coefficients d'atténuation partiels de l'effet photoélectrique, Compton et de la création de paires respectivement. La Figure 1.5 rend compte de l'importance de ces trois processus dans l'iodure de sodium (NaI).

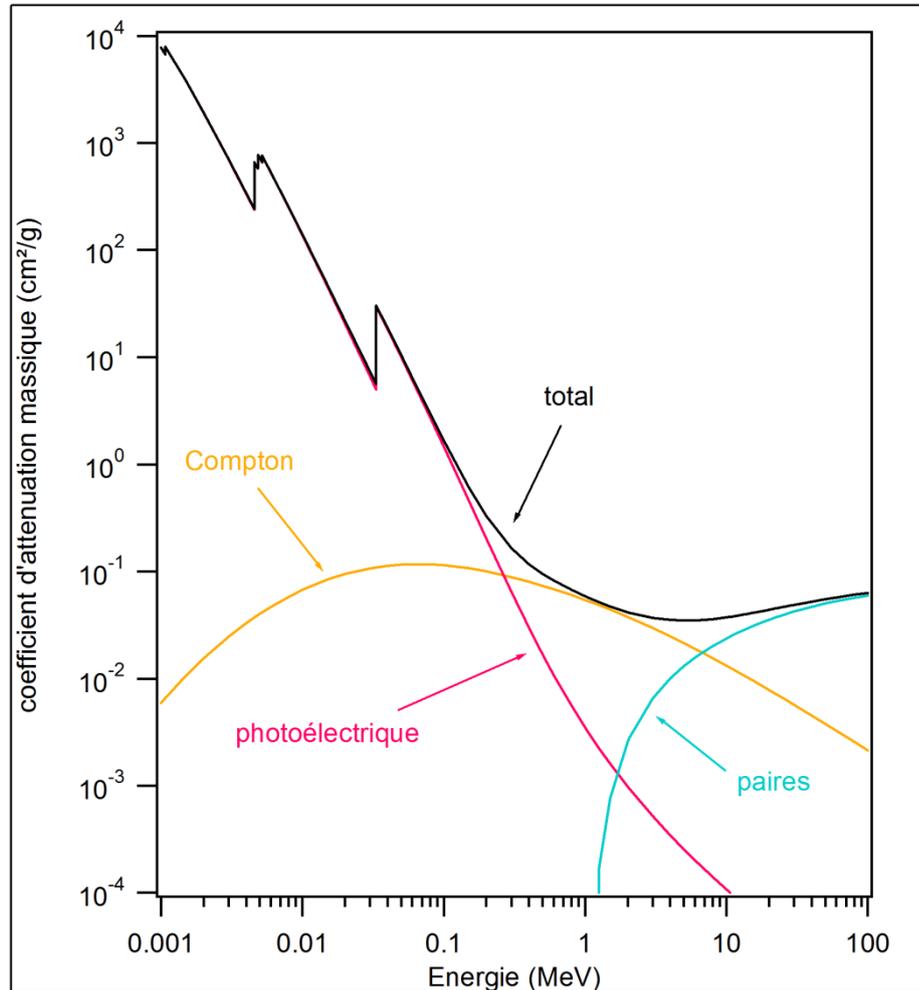


Figure 1.5 : Coefficient d'atténuation massique des photons dans le NaI en fonction de leurs énergies. Données NIST – XCOM.

a) Effet photoélectrique

Un photon qui interagit avec un électron d'un atome cible peut éjecter celui-ci de son orbite avec une énergie cinétique E_e . La loi de conservation de l'énergie nous donne l'expression suivante :

$$E_e + T = h\nu - E_B ,$$

où T est l'énergie de recul de l'ion parent, $h\nu$ l'énergie du photon incident et E_B l'énergie de liaison de l'électron dans le cortège atomique. Le photon doit donc apporter une énergie au moins égale à l'énergie de liaison de l'électron.

Lorsque $h\nu \ll Mc^2$ ($M =$ masse de l'ion), c'est-à-dire pour des énergies inférieures au GeV, le recul du noyau peut être négligé et l'équation précédente devient :

$$E_e = h\nu - E_B .$$

Notons également la section efficace σ_{PE} de l'effet photoélectrique :

$$\sigma_{PE} \sim h\nu^{-3,5} Z^5 ,$$

Faisant apparaître que l'effet photoélectrique devient le processus prépondérant à des énergies relativement faibles et lorsque le milieu est dense (Z élevé).

b) Effet Compton

Ici le photon interagit encore avec un électron qui est, cette fois-ci, faiblement lié, c'est-à-dire que l'énergie de liaison de l'électron à l'atome peut être négligée ($h\nu \gg E_B$). Cet électron emporte une partie de l'énergie du photon sous forme d'énergie cinétique et sa trajectoire formera un angle φ avec la direction initiale du photon incident. Contrairement à l'effet photoélectrique, le photon n'est pas absorbé mais sera dévié de sa trajectoire initiale avec un angle θ et son énergie $h\nu'$ sera telle que :

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{m_e c^2} (1 - \cos \theta)} ,$$

où $m_e c^2$ est l'énergie de l'électron au repos.

Cette dernière expression nous permet d'obtenir la forme du spectre en énergie des électrons Compton :

$$T = \frac{E\varepsilon(1 - \cos \theta)}{1 + \varepsilon(1 - \cos \theta)} ,$$

Avec $\varepsilon = \frac{E}{m_e c^2}$.

Ainsi, l'énergie maximale T_{max} est transférée à l'électron lorsque l'angle de diffusion du photon est égal à π (Figure 1.6) et :

$$T_{max} = \frac{2\varepsilon}{1 + 2\varepsilon} E .$$

Par conséquent, pour des photons de 1 MeV et 2 MeV, on aura une énergie maximale transférée respectivement égale à 0.796 MeV et 1.773 MeV. On constate d'après la Figure 1.5 que cet effet est dominant pour des photons d'énergie comprise entre la centaine de keV et une dizaine de MeV.

L'électron émis a un parcours relativement court dans la matière. Les photons diffusés, quant à eux, peuvent quitter le milieu (l'énergie ne sera pas absorbée). On donne alors le coefficient total d'atténuation par effet Compton :

$$\mu_C = \mu_C^d + \mu_C^a, \quad 1-7$$

où μ_C^d représente le coefficient d'atténuation par diffusion Compton (cf. : énergie des photons diffusés) et μ_C^a le coefficient d'atténuation par absorption Compton (cf. : énergie transmise aux électrons).

c) *Effet de création de paires*

Il s'agit de l'absorption complète d'un photon au voisinage d'un noyau atomique (plus rarement d'un électron) suivi par sa matérialisation en une paire électron – positon (e^-, e^+). Cette réaction n'est possible que lorsque $h\nu \geq 2m_e c^2 = 1,022 \text{ MeV}$. L'énergie en excès par rapport à l'énergie du photon incident est alors distribuée de manière égale sous forme d'énergie cinétique E_{e^+} et E_{e^-} . Lorsque le positon est ralenti, il se combine à un électron du milieu pour donner deux photons d'annihilation de 511 keV chacun. Ainsi, on définit également le coefficient d'atténuation par cet effet par :

$$\mu_P = \mu_P^d + \mu_P^a, \quad 1-8$$

où μ_P^d représente le coefficient d'atténuation par annihilation et μ_P^a le coefficient d'atténuation par absorption. Notons enfin que la section efficace de création de paire augmente avec Z^2 , ce qui implique encore une fois que les atomes lourds favorisent ce type d'interaction.

En résumé, contrairement aux particules chargées qui cèdent progressivement leur énergie à la matière, les rayonnements électromagnétiques peuvent disparaître de manière brutale à la suite d'une interaction. On ne peut donc plus parler de ralentissement mais plutôt d'atténuation en nombre. Notons également qu'il est important de différencier les notions d'atténuation et absorption, cette dernière correspondant au rayonnement réellement absorbé par le milieu cible. Ainsi, on définit généralement :

$$\mu = \mu^d + \mu^a,$$

où μ^d correspond au coefficient de diffusion et μ^a au coefficient d'absorption. En tenant compte de cela, ainsi que équations 1-6, 1-7 et 1-8 on a :

$$\mu^a = \mu_{PE} + \mu_C^a + \mu_{CP}^a.$$

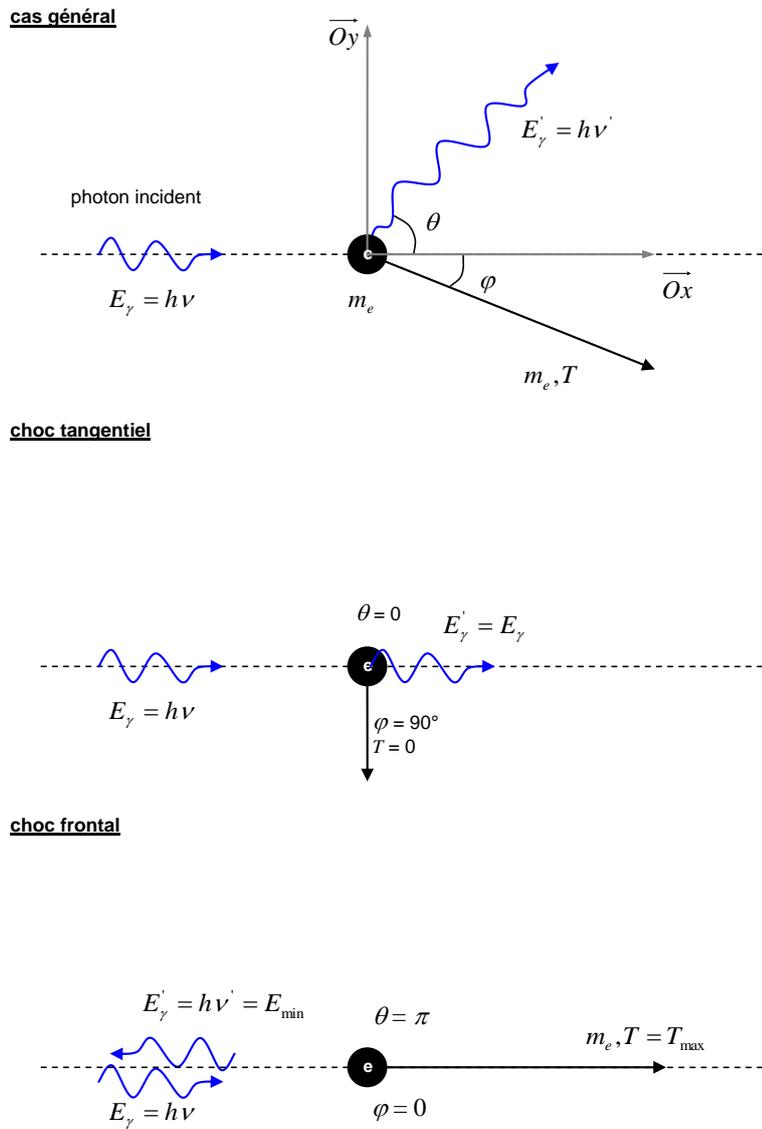


Figure 1.6 : Effet Compton : cas général et cas limites.

113 Interactions des neutrons avec la matière

A la différence des photons, les neutrons interagissent avec les noyaux du milieu cible et les produits de réactions sont des particules chargées et des photons. La détection des neutrons, tout comme celle des photons, ne se fait donc pas de manière directe mais via les particules chargées créées suite aux différentes interactions. La nature de ces interactions dépend de l'énergie incidente des neutrons. Il est donc courant de les classer en différentes catégories selon leurs énergies, comme présenté dans le Tableau 1.4. Ainsi les neutrons dits « rapides » agissent avec les atomes de la cible essentiellement par collisions élastiques alors que les neutrons plus lents produisent des collisions inélastiques. Nous pouvons, par ailleurs, remarquer ici que cette situation est inverse à celle des ions.

Energie	Type de neutron	Interaction
0.025 eV – 0.5 eV	Lents ou froids	Capture
0.5 eV – 1 keV	Epithermiques	Diffusion inélastique
1 keV – 0.5 MeV	Intermédiaires	Diffusion inélastique
0.5 MeV – 50 MeV	Rapides	Diffusion élastique
> 50 MeV	Relativistes	

Tableau 1.4 : Classement des neutrons selon leurs énergies.

Les études en discrimination neutron gamma menées dans notre laboratoire font intervenir des neutrons dans une gamme d'énergie de l'ordre du MeV, ainsi nous nous intéresserons par la suite uniquement aux interactions entre les neutrons rapides et un milieu cible. L'expression de l'énergie transférée lors d'une collision élastique est de la forme :

$$T = 4 \frac{M_n M}{(M_n + M)^2} E_0 \cos^2 \varphi , \quad 1-9$$

où M_n et M sont respectivement les masses du neutron et de la cible, E_0 l'énergie cinétique du neutron incident et φ l'angle de recul dans le repère du laboratoire.

Selon 1.9 la quantité maximale d'énergie transférée est obtenue lorsque $\varphi = 0$, et l'on obtient alors :

$$T_{max} = 4 \frac{M_n M}{(M_n + M)^2} E_0 . \quad 1-10$$

La fraction maximale d'énergie transférée est donnée par :

$$R_{max} = \frac{T_{max}}{E_0} = 4 \frac{M_n M_2}{(M_n + M_2)^2} . \quad 1-11$$

En considérant un faisceau parallèle constitué de N_0 neutrons dans un milieu ralentisseur de densité atomique n_A , le nombre $N(r)$ de neutrons parvenant à la profondeur r est donné par :

$$N(r) = N_0 \exp(-n_A r \sigma), \quad 1-12$$

où σ est la section efficace de diffusion.

Au cours du ralentissement, les neutrons rapides vont donc perdre leur énergie par collisions successives avec les atomes et les molécules du milieu jusqu'à atteindre l'équilibre thermique. En fin de parcours, le transport des neutrons alors dits « thermalisés » est décrit par une équation de diffusion. Soit $n(\vec{r}, t)$ le nombre de neutrons en \vec{r} à l'instant t , on a :

$$\frac{\partial n(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 n(\vec{r}, t) + q - \frac{n(\vec{r}, t)}{\tau}, \quad 1-13$$

où le premier terme de droite représente la diffusion sous l'influence d'un gradient de concentration. Le second terme est le terme source et le dernier terme est le puit. Notons également que la durée de vie moyenne d'un neutron est donnée par :

$$\tau = \frac{1}{n_A \sigma_{abs} \nu} = \frac{\lambda_{abs}}{\nu}, \quad 1-14$$

où, σ_{abs} représente la section efficace d'absorption du neutron thermique, ν sa vitesse moyenne et λ_{abs} son libre parcours moyen avant absorption.

Notons également, d'après les équations 1.10 et 1.11, que parmi l'ensemble des collisions élastiques possibles entre un neutron rapide et un atome du milieu cible, la plus efficace est la collision avec un atome d'hydrogène (Tableau 1.5). Ceci s'explique par le fait que ces deux entités ont la même masse, ainsi, le choc entre ces deux particules peut conduire à un transfert total de l'énergie du neutron au proton. Cette collision conduit à l'éjection d'un proton appelé alors proton de recul. C'est précisément grâce à ce phénomène que nous allons pouvoir détecter les neutrons, lors des expériences de discrimination. De ce fait, nos expériences d'irradiation porteront essentiellement sur la réponse des scintillateurs soumis à des faisceaux de protons d'énergie de l'ordre du MeV.

Noyau cible	M	Fraction max
1_1H	1	1
2_1H	2	0.889
3_2He	3	0.750
4_2He	4	0.640
$^{12}_6C$	6	0.284
$^{16}_8O$	12	0.221

Tableau 1.5 : Fraction maximale de l'énergie primaire transférée à quelques atomes (avec $M_n = 1$).

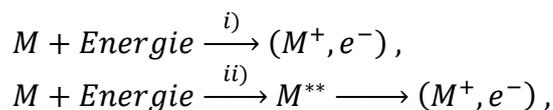
I2 Nature des excitations et des ionisations moléculaires créées par des rayonnements ionisants

La formation des états moléculaires excités, responsables de l'émission de fluorescence, résulte d'une succession de phénomènes élémentaires que nous allons examiner ici. Le trou (h) créé lors d'une excitation ou d'une ionisation correspond à l'absence d'un électron dans le cortège électronique d'une molécule. Un électron et un trou peuvent être corrélés (liés) et donner naissance un mode propre d'excitation appelé exciton. Les excitons créés lors de l'irradiation de matériaux organiques sont très instables et leur énergie n'est, de manière générale, convertie en énergie radiante, ou luminescence, qu'en faible proportion. Cette émission est l'étape finale d'un ensemble de processus physico-chimiques complexes qui dégradent l'énergie cédée au milieu par la particule ionisante. Ce mécanisme de dégradation de l'énergie peut se décrire en plusieurs étapes successives qui varient selon la nature et l'énergie des particules incidentes. Le Tableau 1.6 représente les temps caractéristiques des différents processus liés à l'irradiation d'un milieu.

I21 Origine des états excités

Dans un premier temps, la particule primaire ainsi que les électrons secondaires vont être ralentis dans le milieu et vont produire des états d'excitation et/ou d'ionisation dits primaires. Dans les matériaux organiques, lorsqu'une molécule est excitée, les électrons peuvent accéder à des orbitales supérieures inoccupées et, suivant les différentes configurations possibles, il se forme une multitude d'états excités. Ces états impliquent le plus souvent un électron excité (spin $\frac{1}{2}$) associé au reste de l'atome ou de la molécule, représentée par un trou (spin $\frac{1}{2}$). L'électron et le trou forment un système à 2 spins. Selon les états de spins de l'électron et du trou, on parle d'états triplets ($S = 1$) ou d'état singulets ($S = 0$) de la paire électron-trou (e,h). Dans les milieux purs, ces états moléculaires excités, lorsqu'ils sont produits par des particules suffisamment énergétiques, sont des états S_n (n : nombre quantique principal) singulets de haute énergie. Ces niveaux sont peuplés par des excitations directes. D'autres excitations peuvent apparaître sous forme d'états triplets T_n , notamment après le passage d'une particule ionisante peu énergétique. Cette étape d'excitation est très brève et conduit à différents phénomènes selon l'énergie E de la particule incidente [31]:

$E > E_i$: l'énergie E de la particule incidente est supérieure à l'énergie de liaison minimale E_i de l'électron du milieu (correspond à l'énergie du premier état d'ionisation). L'électron sera éjecté de son orbite et on parle alors i) d'ionisation directe ou ii) d'autoionisation :



où M^{**} représente une molécule dans un état superexcité.

$E < E_i$: Dans ce cas les phénomènes de transfert d'énergie peuvent se faire de plusieurs manières selon que l'énergie de la particule incidente soit supérieure ou non à l'énergie du premier niveau électronique excité de la molécule cible M . Si l'énergie de la particule incidente est supérieure à l'énergie du premier niveau électronique excité de la molécule (ou atome), il y aura un transfert d'énergie permettant aux électrons de passer à des orbitales d'énergie plus élevée. Les molécules du milieu irradié passent alors à un état excité M^* . Dans le cas contraire, le transfert d'énergie se fera de manière thermique, ce qui correspond à des translations, rotations ou encore à des vibrations intra ou intermoléculaires. Le couplage, fort ou faible, de la particule incidente avec le mode électronique excité est alors prépondérant. Ces processus se produiront jusqu'à ce que l'énergie cinétique des particules primaires et des électrons secondaires devienne inférieure aux énergies des premiers états vibroniques du milieu dense.

Il est important de noter que la répartition spatiale des états excités singulets et triplets dépend fortement du pouvoir ionisant du rayonnement [32]. En effet, les états S_n de haute énergie sont issus des excitations directes des molécules lors des collisions à distance produites par des particules chargées rapides. Ils trouvent également leur origine au sein des recombinaisons des ions, générés soit par les particules primaires et secondaires, soit provenant des états superexcités M^{**} . Les autres excitations qui apparaissent suite au passage d'un rayonnement ionisant d'énergie plus faible sont, quand à elles, à l'origine des états T_n , majoritairement présents dans la « trace » et les zones à forte densité d'ionisation. La production et l'évolution de ces états ont largement été détaillées, notamment par Birks dans [33], aussi bien pour des systèmes unitaires comme les cristaux (anthracène), les liquides (xylène) ou encore les plastiques (polystyrène) purs, que pour des systèmes binaires (p-TP dans du toluène ou du polystyrène) ou ternaires (p-TP et POPOP dans du toluène ou du polystyrène).

Les deux phénomènes qui viennent d'être décrits sont beaucoup trop rapides pour pouvoir être observés avec nos moyens expérimentaux (résolution temporelle nanoseconde), c'est pourquoi nous considérerons par la suite, la formation des états S_1 et T_1 comme instantanée.

processus	Temps caractéristique (s)
Absorption	10^{-15}
Ionisation directe	$10^{-17} - 10^{-16}$
Autoionisation	$10^{-14} - 10^{-13}$
Création des excitons, paires électron-trou (e,h)	$10^{-14} - 10^{-13}$
Thermalisation des électrons	10^{-14}
Durée de vie des états S_n ($n > 1$)	$10^{-14} - 10^{-12}$
Relaxation vibrationnelle intramoléculaire	$10^{-13} - 10^{-11}$
Fluorescence ($S_1 \rightarrow S_0$)	$10^{-9} - 10^{-7}$
Intercombinaison non-radiative ou conversion intersystème (CIS)	$10^{-10} - 10^{-8}$
Conversion interne (CI)	$10^{-11} - 10^{-9}$
phosphorescence	$10^{-6} - 1$

Tableau 1.6 : Temps caractéristiques des différents processus consécutifs à une irradiation en milieu organique.

122 Evolution des paires électrons-trous (e, h)

Lors de l'irradiation de la matière et dans le cas d'ionisations, il y aura, comme nous venons de le voir, formation de paires électron-trou (M^+, e^-) (étape 1 de la Figure 1.7). Ces paires peuvent ensuite évoluer de deux manières. En effet, les électrons secondaires créés vont se déplacer dans le milieu et ainsi s'éloigner de la molécule mère jusqu'à leur thermalisation ; laquelle s'opère principalement par interaction avec des vibrations intermoléculaires (phonons). Une fois thermalisés (étape 2), ils vont pouvoir soit recombiner avec un trou ou cation, notamment suite à l'attraction coulombienne produite par celui-ci et reformer une molécule neutre, soit diffuser et rester libre dans le milieu (étape 3).

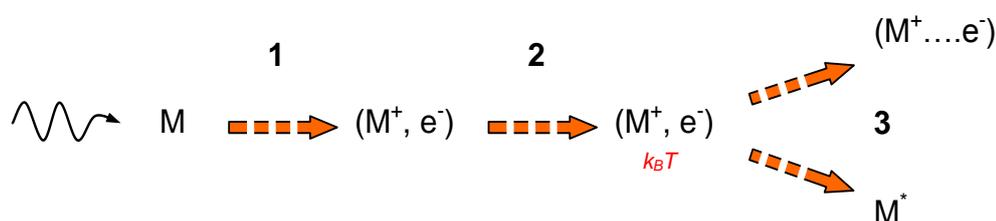


Figure 1.7 : Création et évolution d'une paire électron-ion. Etape 1 : ionisation (formation de la paire), 2 : thermalisation, 3 : recombinaison ou séparation.

a) Thermalisation des électrons

La seconde étape se caractérise par la dissipation de l'énergie, ou thermalisation des électrons, qui s'accompagnera de transitions non radiatives vers les niveaux excités moléculaires de plus basses énergies singulet S_1 ou triplet T_1 . Il pourra s'agir d'ionisation ou de réorganisation avec dissociation, isomérisation ou conversion interne dont la durée inférieure à 10^{-9} s. Comme nous avons pu voir précédemment, on peut distinguer deux zones au sein d'un milieu irradié, caractérisées par des concentrations faibles et élevées en molécules activées et dont l'importance relative varie avec le pouvoir ionisant du rayonnement. Ainsi, dans les zones à forte densité d'activation, il est nécessaire de tenir compte des perturbations créées par le voisinage d'une molécule activée. Ces processus d'interaction entre molécules conduisent notamment à la formation d'états T_n , qui seront alors majoritaires dans ces zones, au détriment des états S_n . Ainsi, on aura au sein de ces zones une population élevée d'états T_1 , obtenus suite à diverses transitions non-radiatives. Dans le cas des paires (électron corrélé à un trou) de plus basse énergie, dans les cristaux aromatiques, il a également été montré que l'interaction entre deux excitons singulets sur des sites moléculaires voisins peuvent amener une des deux molécules à retomber à son niveau fondamental et l'autre dans un état excité élevé. L'interaction entre deux excitons triplets T_1 quant à elle, donne une molécule retombant dans son état fondamental S_0 et une autre dans un état excité S_1 , c'est ce que l'on appelle l'annihilation triplet-triplet (T-T), représenté dans le Tableau 1.7.

Les deux phénomènes qui viennent d'être décrits sont beaucoup trop rapides pour pouvoir être observés avec nos moyens expérimentaux (résolution temporelle nanoseconde), c'est pourquoi nous considérerons par la suite, la formation des états S_1 et T_1 comme instantanée.

b) Recombinaisons des paires

Enfin, la troisième et dernière étape représente l'évolution des états S_1 et T_1 , dont la durée de vie est de l'ordre de 10^{-9} s pour S_1 et largement supérieure en ce qui concerne T_1 . C'est précisément cette dernière étape qui sera observée lors de nos expériences puisqu'elle correspond, avec une certaine probabilité à la recombinaison radiative des molécules excités. Nous l'appellerons étape de recombinaison des paires de charges. En effet, les molécules se trouvant dans des états excités S_1 ou T_1 , vont relaxer selon différentes voies de désexcitation que l'on peut diviser en deux groupes (Figure 1.8) :

- Les transitions non-radiatives, qui correspondent aux processus se produisant sans émission de rayonnement. Parmi elles on peut citer les intercombinaisons ou combinaisons intersystèmes (CIS), possibles grâce au couplage spin-orbite et les conversions internes (CI) ainsi que les relaxations vibrationnelles selon qu'il y ait ou pas retournement de spin. Ces deux dernières ont une efficacité beaucoup plus importante dans le cas des transitions entre états excités que dans le cas des transitions du premier état excité vers l'état fondamental. Ceci est dû notamment à la différence d'énergie beaucoup plus grande entre S_1 et S_0 . Par conséquent, la conversion interne dans ce dernier cas peut entrer en compétition avec le passage intersystème vers l'état triplet ainsi qu'avec l'émission de photons (fluorescence).
- Les transitions radiatives sont à l'origine de l'émission de photons et donc de la luminescence. Elles obéissent à la règle de Kasha [34], définie par les règles de sélection de la mécanique quantique, qui impose que l'émission radiative ne peut provenir que de la recombinaison du premier état excité singulet S_1 vers le niveau fondamental S_0 . Le temps de vie de fluorescence est déterminé par le temps de séjour moyen des molécules dans l'état excité S_1 et est généralement compris entre 10^{-10} et 10^{-7} s. Contrairement à la fluorescence, si l'émission a lieu avec changement de spin, de l'état T_1 à S_0 , on parle de phosphorescence. Notons qu'il s'agit alors d'un processus lent d'émission de lumière, avec une durée de vie comprise entre 10^{-6} et 1 s, due au fait que cette transition est interdite. Rappelons que la transition de l'état S_1 vers T_0 est normalement interdite dans un atome isolé, mais qu'elle est possible lorsque cet atome se trouve dans une molécule.

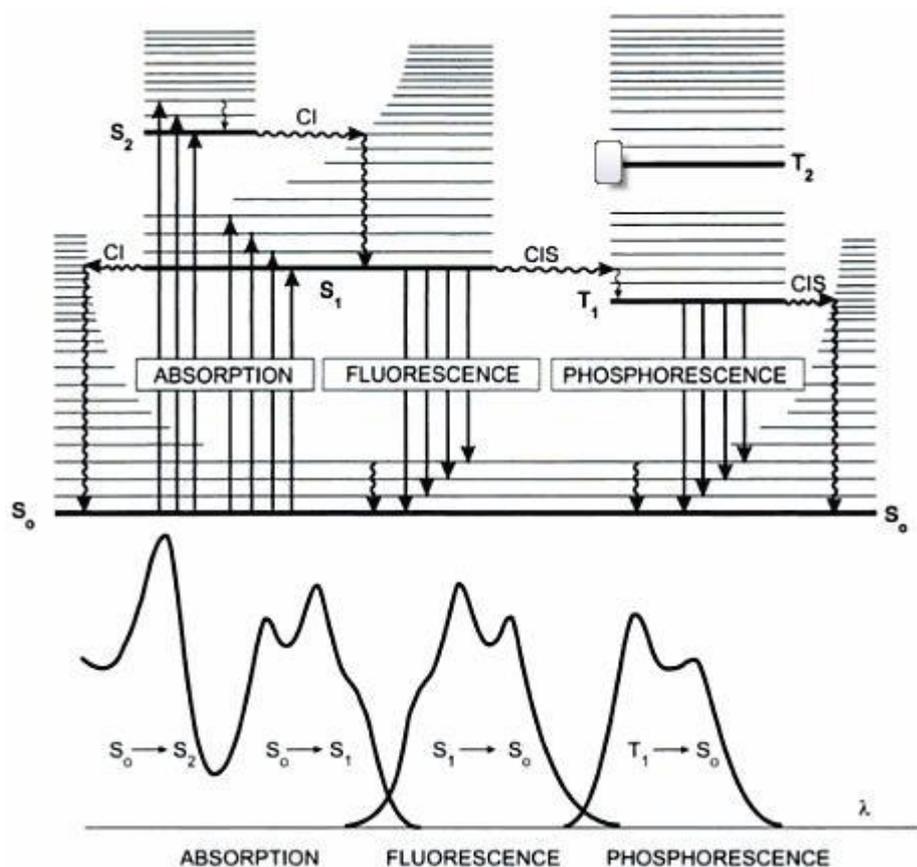


Figure 1.8 : Diagramme de Perrin-Jablonski et positions relatives des spectres d'absorption, de fluorescence et de phosphorescence⁵.

Processus	
$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_s$	Fluorescence
$S_1 \rightarrow T_1$	Intercombinaison ou conversion intersystème
$S_1 \rightarrow S_0$	Conversion interne
$S_1 + D \rightarrow S_0 + D$	Dégradation par une impureté D
$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu_T$	Phosphorescence
$T_1 \rightarrow S_0$	Dégradation interne
$T_1 + D \rightarrow S_0 + D$	Dégradation par une impureté D
$T_1 + T_1 \rightarrow S_1 + S_0$	Annihilation triplet-triplet (T-T)
$T_1 + T_1 \rightarrow T_1 + T_0$	Annihilation triplet-triplet (T-T)

Tableau 1.7 : Processus radiatifs (en rouge) et non-radiatifs (en noir) présents dans les milieux organiques irradiés.

⁵ Illustration issue du livre de Bernard Valeur *Invitation à la fluorescence moléculaire*.

La probabilité, pour un électron, d'échapper à une recombinaison géminée $P(r)$, si celui-ci se trouve à une distance r de l'ion parent, est définie dans la théorie d'Onsager [35,36] et :

$$P(r) \sim \exp\left(-\frac{r_c}{r}\right),$$

où $r_c = \frac{e^2}{\epsilon kT}$ est appelé « rayon critique d'Onsager », lequel représente la distance entre l'électron et l'ion parent pour laquelle l'énergie d'attraction coulombienne est égale à l'énergie thermique kT du milieu. Ainsi, une certaine fraction des paires (e,h) thermalisées va échapper à la recombinaison. Celle-ci pourra être détectée, par exemple, par des expériences de photoconduction. Quant aux autres paires, il sera possible de suivre leur recombinaison par une mesure de fluorescence, à condition que celles-ci recombinaison de manière radiative.

L'étude de la production, du transport (mobilité), des interactions et de la recombinaison des charges dans les milieux organiques solides et/ou liquides a largement été étudiée et a donné lieu à de nombreuses publications [37,38,39,40,41,42,43]. Dans le cas des composés binaires ou ternaires, le composé fluorescent étant dissous dans un solvant, il est essentiel de s'intéresser aux transferts d'énergie et de charges entre la matrice et le soluté, puisque c'est uniquement ce dernier qui va émettre des photons. De telles études ont déjà été menées dans le passé [44,45,46]. Cependant, du fait des propriétés des nouvelles molécules étudiées dans le cadre de cette thèse, notre intérêt portera de manière préférentielle sur les études de la fluorescence de recombinaison au sein des solides organiques purs. Le suivi des paires de charges, notamment au niveau de leur cinétique de recombinaison, sera alors analysé par l'étude de la fluorescence de recombinaison résolue en temps, à l'échelle nanoseconde.

II FLUORESCENCE DE RECOMBINAISON RESOLUE EN TEMPS

L'étude résolue en temps de la fluorescence permet, entre autres, de caractériser un état moléculaire excité et permet de suivre et d'étudier l'évolution temporelle d'une population excitée ou ionisée. Ainsi, peuvent être observés de nombreux processus physico-chimiques, intra ou intermoléculaires comme les transferts de charges ou d'énergie ainsi que les dynamiques de recombinaisons des paires de charges créées suite au passage d'un rayonnement ionisant [31,39].

III Etude temporelle et décomposition

La recombinaison d'une paire électron-trou conduit à la formation d'un état moléculaire excité lié qui sera radiant uniquement si la paire se trouve dans un état de spin total singulet à l'instant de la neutralisation (voir annexe : principe de Franck Condon). Si l'on considère que chaque paire électron-trou, créée suite au passage d'un rayonnement ionisant, va pouvoir recombiner et générer avec une certaine probabilité un état singulet radiant, alors, il est possible de mesurer via l'intensité de fluorescence $i(t)$, la probabilité d'émission d'un photon de fluorescence à un instant t . L'étude de la dépendance dans le temps de la fluorescence de scintillateurs organiques purs nous informe sur l'existence de deux composantes distinctes : une composante prompte, que l'on notera $i_p(t)$ et une composante différée, $i_d(t)$ [31,47,48,49,50]. L'intensité résultante $i(t, E)$ est alors égale à la somme de ces deux composantes [51,52] :

$$i(t, E) = i_p(t, E) + i_d(t, E) . \quad \text{1-15}$$

Ici, E représente l'énergie d'excitation.

Les études de Birks [33], et Walter [53] ont permis d'expliquer, en partie, l'origine physique de ces deux composantes :

- La composante prompte correspond à la désactivation radiative des molécules excitées directement et de manière impulsionnelle dans un état singulet par le passage d'une particule primaire, d'électrons secondaires (rayons δ) et par des transferts d'énergie du réseau. Sa décroissance suit donc une loi de type exponentielle correspondant au dépeuplement de l'état S_1 .
- La composante différée de la fluorescence, quant à elle, résulte de la formation retardée des états singulets S_1 . Son intensité est donc proportionnelle au nombre d'ionisations produites ainsi qu'au dépôt d'énergie dans le milieu. Lorsque le dépôt d'énergie est important, la composante différée trouve principalement son origine dans la recombinaison radiative retardée des états singulets S_1 résultant de l'interaction T-T entre paires (e,h). Ce phénomène est présent majoritairement dans les composés organiques purs. La décroissance de cette composante ne suit alors plus une loi exponentielle comme pour la fluorescence rapide mais plutôt une loi en puissance résultant des processus de transport des paires avant recombinaison. Ces processus sont, bien évidemment, en compétition, comme le montre le Tableau 1.8.

Ces deux composantes de la fluorescence seront étudiées en détails dans le chapitre 2. Nous nous attarderons en particulier sur les équations décrivant leurs évolutions temporelles.

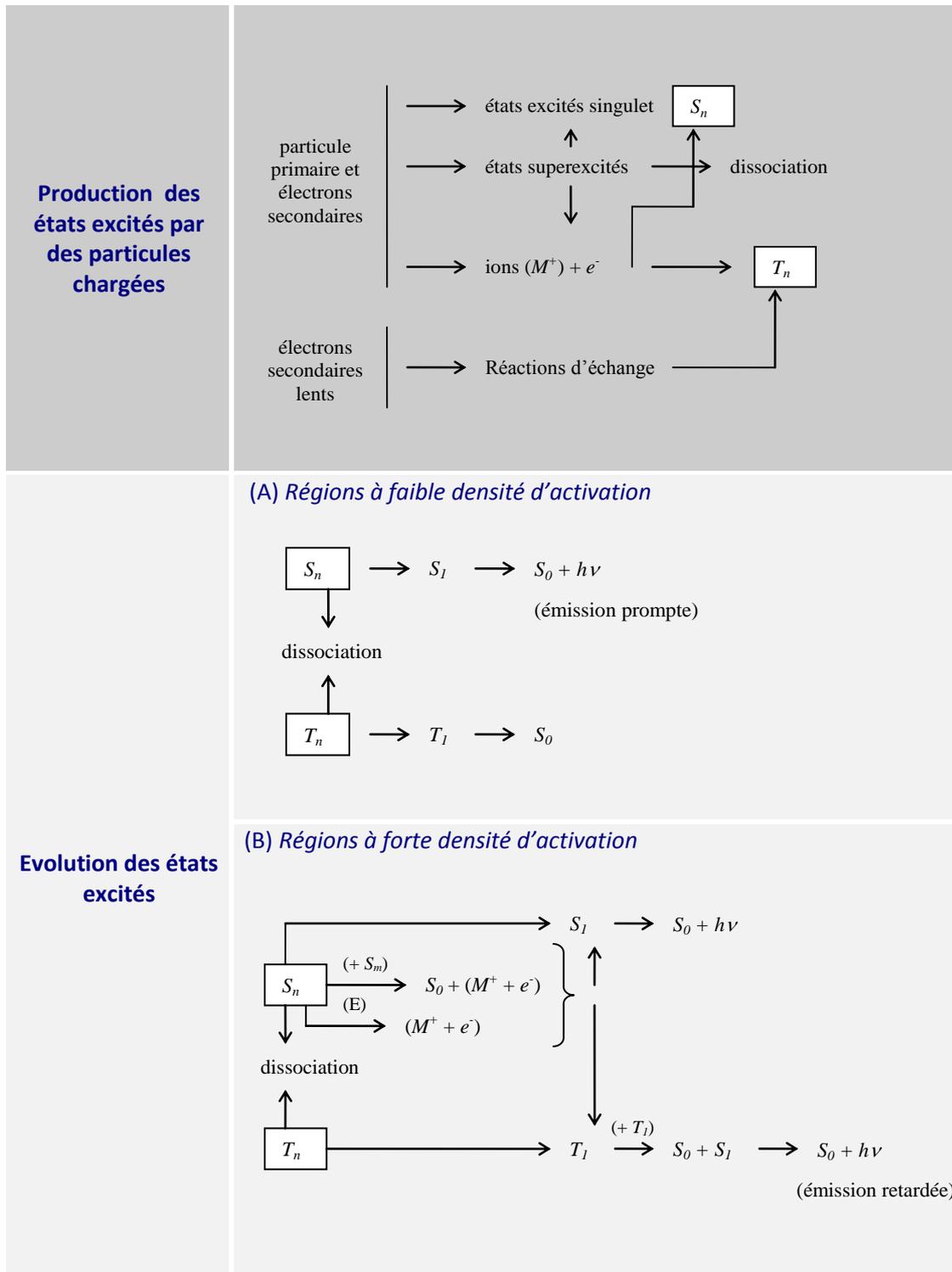


Tableau 1.8 : Représentation schématique des processus successifs aboutissant à des états singlets de plus basse énergie dans le cas d'irradiations de particules chargées.

II2 Composantes intégrées

On définit généralement comme composante rapide L_p la partie de l'émission lumineuse globale (prompte et différée) qui a lieu entre l'instant initial et un temps t_1 , correspondant généralement au temps de vie de fluorescence τ_F du composé scintillant afin d'éviter une contamination de cette composante par le signal différé. On obtient ainsi :

$$L_p = \int_0^{t_1} i(t)dt \text{ avec } t_1 \cong \tau_F . \quad \text{1-16}$$

La partie de la scintillation émise après cet intervalle de temps est désigné par composante lente et est notée L_d . De manière générale, la composante lente est définie à partir de $t_2 \geq 10\tau_F$ (Figure 1.9) afin d'éviter que celle-ci comporte une partie du signal prompt. On a alors :

$$L_d = \int_{t_2}^{t_3} i(t)dt \text{ avec } t_2 \geq 10\tau_F . \quad \text{1-17}$$

Nous pouvons également définir la composante totale comme l'intégrale de l'émission lumineuse $i(t)$ entre l'instant initial et t_3 .

$$L_t = \int_0^{t_3} i(t)dt . \quad \text{1-18}$$

L'instant final t_3 correspond au temps auquel l'intensité $i(t)$ a rejoint la valeur 0 (fin du signal de fluorescence).

Les intensités intégrées dépendent de la perte d'énergie et du nombre de charge des particules incidentes. Cette propriété est utilisée notamment pour réaliser des dispositifs de discrimination de particules [54,55]. Ainsi, les rapports Q_1 , Q_2 et Q_3 entre les composantes lente, rapide et totale sont définis par :

$$\begin{aligned} Q_1 &= \frac{L_d}{L_p} ; \\ Q_2 &= \frac{L_d}{L_t} ; \\ Q_3 &= \frac{L_p}{L_t} . \end{aligned} \quad \text{1-19}$$

Les valeurs de Q_1 , Q_2 et Q_3 nous permettront, par la suite, d'effectuer une discrimination sur la nature des rayonnements détectés par fluorescence. Cette discrimination reposera sur le fait que les rapports Q_i dépendent du TEL et donc du rayonnement.

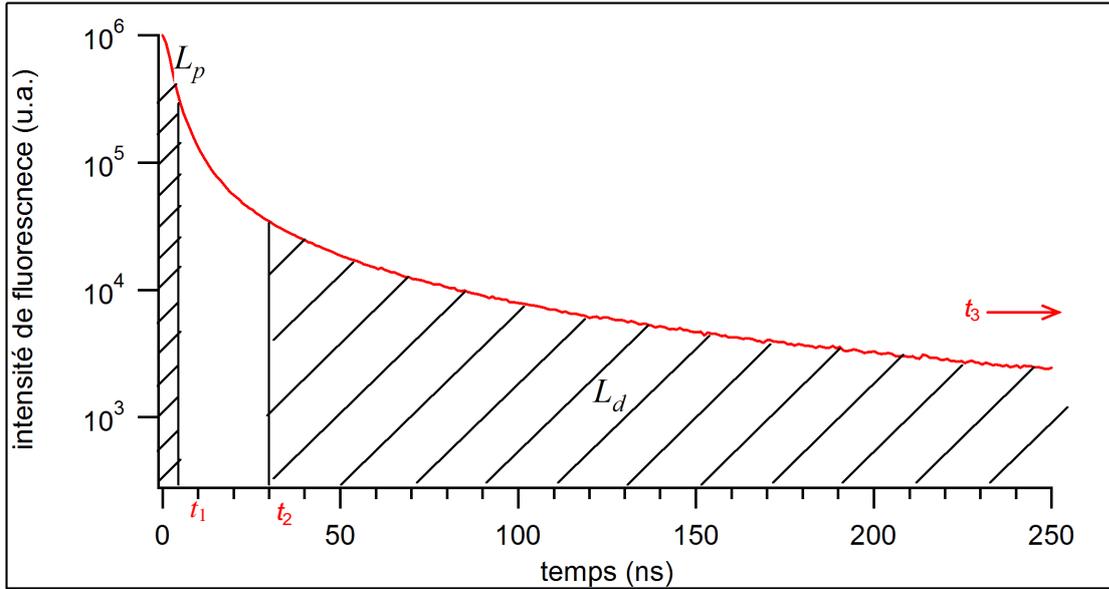


Figure 1.9 : Représentation des intégrales des composantes rapide et lente de la fluorescence du p-TP soumis à un bombardement de particules alpha de 2 MeV.

III DISCRIMINATION NEUTRON GAMMA

Les noyaux à haute énergie d'excitation peuvent émettre des neutrons ainsi que des photons lors de leur relaxation. Cependant, la plupart des détecteurs de neutrons sont également sensibles aux rayonnements gamma, ce qui peut poser problème dans les expériences où seuls les neutrons doivent être détectés. Ceci est notamment le cas dans les expériences concernant l'étude des processus de fusion-fission [56], où il est alors nécessaire de pouvoir identifier le type de rayonnement interagissant dans le détecteur. Ainsi, la discrimination des neutrons et des gammas, utilisant des scintillateurs organiques, a fait l'objet de nombreuses études [57,58,59,60,61].

III1 Rappel

Comme nous l'avons remarqué précédemment, les neutrons rapides ont une section efficace de capture très faible et le processus prédominant est la diffusion élastique sur des noyaux du milieu traversé. Le nombre moyen de collisions permettant de faire passer un neutron de l'énergie E_0 à l'énergie minimale E_{min} est donné par :

$$\langle n \rangle(E_0, E_{min}) = \frac{1}{\xi} \ln \frac{E_0}{E_{min}},$$

où

$$\xi = \begin{cases} 1 & \text{pour } M_2 = 1 \text{ (cas de l'hydrogène)} \\ \frac{2M_2}{(1+M_2)^2} \approx \frac{2}{M_2} & \text{pour } M_2 \gg 1 \text{ (cas des noyaux lourds)} \end{cases} \quad \mathbf{1-20}$$

Cette équation nous montre que plus l'atome cible est léger, plus le transfert d'énergie sera important. Dans le cas d'une collision avec l'hydrogène, il faudra statistiquement, par exemple, 18.2 chocs pour amener des neutrons de 2 MeV à l'énergie thermique 0.025 eV, alors qu'il en faudra 128 dans le ^{12}C . Ainsi, pour favoriser au maximum ce processus, le milieu devra, par exemple, être riche en atomes d'hydrogène, c'est pourquoi les scintillateurs organiques sont particulièrement efficaces pour la détection des neutrons rapides.

Les rayonnements γ issus des noyaux, vont également interagir avec le milieu. Ces interactions se font principalement par diffusion Compton produisant des électrons dans le milieu. Ces électrons interagissent, à leur tour, dans le détecteur et contribuent également à la scintillation du milieu, tout comme les protons de recul. Il existe alors différentes méthodes de discrimination permettant de définir la nature du rayonnement ayant interagi avec le détecteur : soit par des mesures de temps de vol ou TOF (Time Of Flight), permettant de remonter à l'énergie des neutrons incidents, soit par la méthode de discrimination par comparaison des formes d'impulsion ou PSD (Pulse Shape Discrimination) [62,63]. Nous nous intéresserons uniquement à la seconde méthode puisque c'est cette technique qui a été utilisée dans nos expériences, notamment sur le détecteur DéMoN (Détecteur Modulaire à Neutrons) [64] de notre laboratoire.

III2 Méthode de discrimination par comparaison des formes d'impulsions

La méthode PSD est la plus utilisée pour différencier la scintillation issue des neutrons (proton de recul) et des rayonnements gamma, majoritairement les électrons Compton, dans les scintillateurs organiques.

Il est possible d'identifier la nature des particules interagissant dans un scintillateur, en comparant leurs déclins de fluorescence comme nous venons de le voir. En effet, dans les scintillateurs organiques, le peuplement des différents états participant à l'émission de lumière dépend de la particule incidente et notamment de son pouvoir ionisant. Les particules ayant un fort pouvoir ionisant, comme les ions, favorisent le peuplement des états triplets majoritairement responsables de la composante différée (voir chapitre 1). Par exemple, l'annihilation triplet-triplet a lieu uniquement si deux excitons voisins sont suffisamment proches pour interagir entre eux. C'est pourquoi la composante lente est plus marquée dans les milieux irradiés par des particules lourdes que dans les milieux irradiés par des rayonnements β ou γ par exemple [65,66]. Ainsi, dans notre cas, le spectre de fluorescence aura une composante lente plus importante pour des neutrons (protons de recul) que pour des photons. En général, on reporte sur un graphique (Figure 1.10) les rapports Q_1 (ou Q_2) entre l'intégrale des signaux lent L_d et rapide L_p (ou lent et total L_t), pour chaque signal délivré par un photomultiplicateur fonctionnant en régime continu. De cette manière, on obtient deux « traces » (ou plus) correspondant aux différentes particules ionisantes. Dans notre travail, un intérêt particulier sera apporté à la définition de l'intervalle d'intégration du signal lent (porte lente).

Les premiers scintillateurs utilisés dans ce type d'expérience étaient des cristaux organiques (anthracène, *trans*-stilbène, p-TP). Cependant, ce type de scintillateur présentait plusieurs inconvénients tels qu'une anisotropie de l'efficacité de scintillation ou encore le fait que l'élaboration de cristaux de grande taille soit difficile à réaliser, ce qui implique un coût relativement élevé. De nos jours, les scintillateurs les plus utilisés sont sous forme liquide, avec en général un soluté fluorescent dissous dans un solvant approprié.

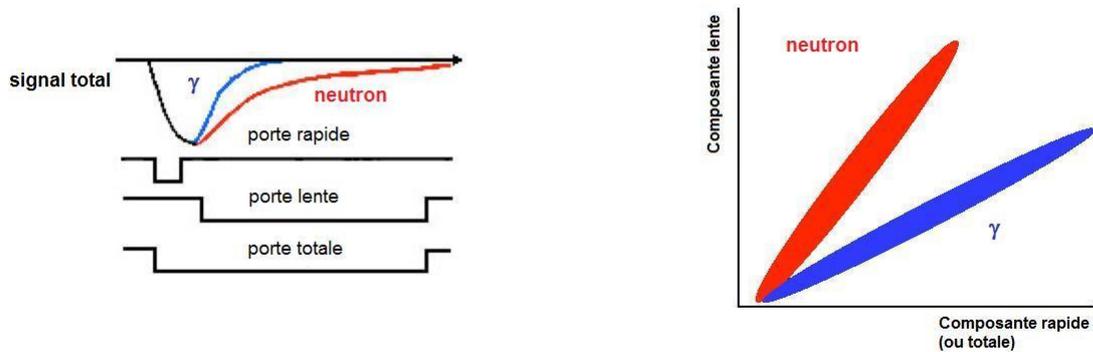


Figure 1.10 : Schémas de principe de l'analyse en forme à gauche et discrimination neutron gamma en résultat à droite.

III3 Scintillateur liquide : NE-213

Le NE-213 est un scintillateur organique liquide commercialisé par Nuclear Enterprises (Canada). Il est composé d'une solution de xylène et de naphthalène, à laquelle il a été ajouté un soluté primaire, le PPO, et un soluté secondaire, le POPOP ayant tous deux pour rôle un décalage en longueur d'onde de la fluorescence vers le spectre UV-visible. Ce scintillateur est une référence dans le domaine de la discrimination et c'est un des plus efficace (Figure 1.11). Il est notamment utilisé dans le détecteur DéMoN pour la détection des neutrons émis lors des réactions induites par des ions lourds dans la gamme d'énergie 10 et 100 MeV/uma [67].

Les scintillateurs organiques liquides présentent aujourd'hui les meilleures caractéristiques pour la détection des neutrons avec, cependant, des inconvénients non-négligeables. En effet, la présence de xylène et de naphthalène engendre non seulement une grande inflammabilité et un caractère explosif mais les rend également cancérigènes et nocifs pour l'environnement.

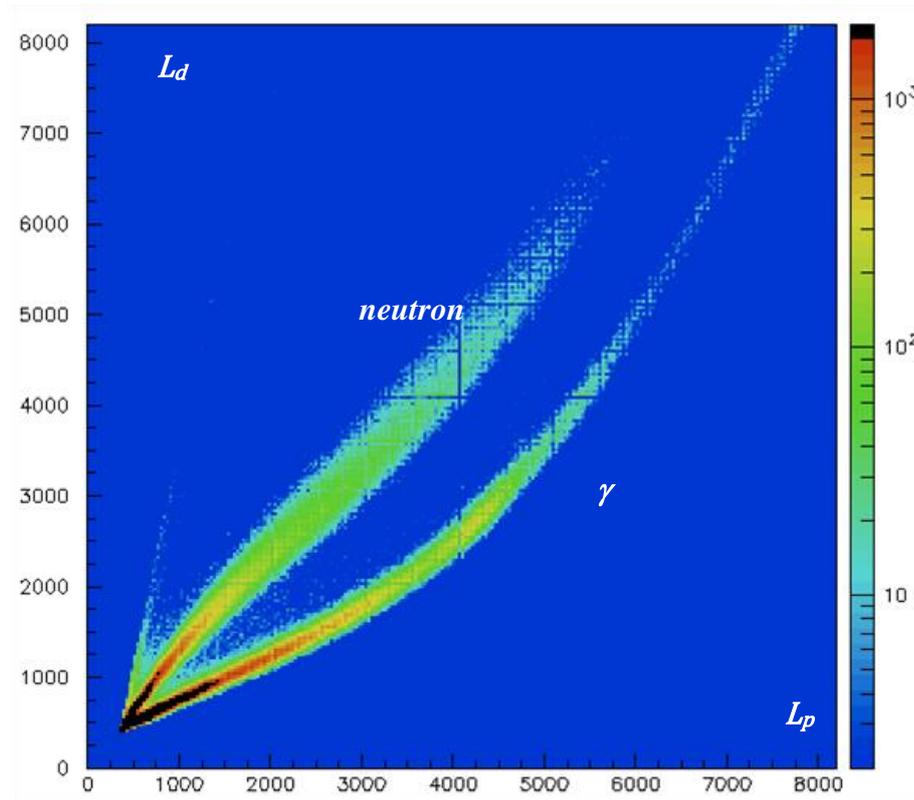


Figure 1.11 : Discrimination n- γ du NE-213 via l'étude de la forme de l'impulsion lumineuse (méthode PSD - Résultats obtenus en comptage direct).

III4 Projet Neutromania

L'objectif du projet *Neutromania* [68] est de développer un nouveau scintillateur permettant une discrimination entre les neutrons et les γ selon la forme de l'impulsion lumineuse. La toxicité des scintillateurs ainsi que leur dangerosité interdit leur utilisation dans certaines situations (milieu hospitalier, centrales nucléaires...). Leur transport et leur manipulation pose également un problème de sécurité. Un autre défaut de ces produits est leur caractère liquide, ce qui les rend inutilisables sous vide, imposant une limite supplémentaire à leur utilisation. L'idée de développer de nouveaux scintillateurs pour ce type d'application n'est cependant pas récente. Dans les années 1960, par exemple, Brooks *et al.* avaient déjà développé un scintillateur plastique à base de PVT et de divers solutés fluorescents comme le p-TP et le POPOP [69]. Cependant le pouvoir de discrimination de ces scintillateurs était largement inférieur à ceux obtenus avec les cristaux et les scintillateurs liquides.

Ce projet de recherche est à l'origine d'une collaboration entre physiciens et chimistes de différents groupes (Strasbourg, Caen, Saclay). En ce qui concerne notre groupe de Strasbourg, nous avons axé nos recherches sur des scintillateurs organiques solides originaux, à base de liquides ioniques. Ces scintillateurs pourront également être utilisés en dosimétrie.

Le cahier des charges de ce projet concerne donc le développement de nouveaux scintillateurs dont les caractéristiques doivent répondre aux conditions suivantes :

- Solide.
- Discriminant neutron gamma.
- Rapide (réponse de l'ordre de la nanoseconde).
- Bonne efficacité quantique.
- Transparent à sa propre lumière.
- Faible tension de vapeur (tenue au vide).
- Volume important.
- Facilement polissable.
- Bon marché.

A ce jour, aucun détecteur solide ayant les propriétés citées ci-dessus n'a été développé pour les expériences de discrimination neutron gamma.

Pour répondre à ce cahier des charges, nous nous sommes intéressés au développement et à l'étude d'une nouvelle gamme de molécules scintillantes originales à base de liquides ioniques, ce qui a par ailleurs fait l'objet d'un dépôt de brevet en 2008 [70]. Ces molécules, dont la description fera en partie l'objet du chapitre suivant, semble répondre à ce cahier des charges, mais le point le plus intéressant est la possibilité d'ajuster les propriétés selon l'utilisation envisagée. Dans notre cas il sera donc question de procéder à la synthèse originale de molécules organiques scintillantes présentant à la fois les propriétés du liquide ionique mais également celles du fluorophore qui lui sera greffé.

*Don't question why she needs to be so free
She'll tell you it's the only way to be
She just can't be chained
To a life where nothing's gained.*

The Rolling Stones, Ruby Tuesday.

Chapitre 2

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA LUMINESCENCE

L'étude expérimentale de la fluorescence émise par un composé organique soumis à une irradiation passe obligatoirement par la maîtrise des sources d'excitation (émetteurs naturels, sources de lumière accordables et accélérateurs pulsés ou à flux continus), mais aussi par la mise en œuvre de moyens expérimentaux spécifiquement capables de mesurer, ceci avec la plus grande précision, l'intensité de lumière émise au cours du temps, consécutivement à une excitation impulsionnelle ou non. Pour cela, il est aujourd'hui plus que jamais essentiel, avec le développement du nucléaire et de la radiobiologie, de connaître les effets des rayonnements sur la matière. Nombreuses sont d'ailleurs les installations dédiées à ces études. Nous pouvons citer parmi elles le LEAF (Laser Electron Accelerator Facility) à Brookhaven (USA), l'accélérateur pulsé d'électron picoseconde du centre de radiolyse ELYSE à Orsay, le HIMAC (Heavy Ion Medical Accelerator in Chiba) à Chiba (Japon), le GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds) à Caen, ou des plus récents comme SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d'Energie Intermédiaire de LURE) à Saint Aubin ou encore le cyclotron ARRONAX (Accélérateur pour la Recherche en Radiochimie et Oncologie à Nantes Atlantique) à Nantes. Plus modestement, on peut aussi évoquer la ligne pulsée nanoseconde développée par notre équipe auprès de l'accélérateur Van De Graaff de l'Institut d'Electronique du Solide et des Systèmes (InESS) de Strasbourg, permettant l'excitation d'échantillons par des ions (proton, alpha, essentiellement) et la mesure, résolue en temps (nanoseconde), de la fluorescence émise.

Comme dans toute étude expérimentale impliquant la matière organique sous irradiation, il est d'une importance majeure de comprendre, de la façon la plus fine, l'ensemble des étapes et processus radiolytiques induits. Pour cela, on ne peut faire l'économie d'une étude physico-chimique et chimique de l'ensemble de la chaîne de

dégradation de l'énergie cédée par le rayonnement primaire, ceci en accordant une attention toute particulière aux espèces transitoires formées, de même qu'aux nouveaux équilibres chimiques induits (espèces stables). C'est ainsi que l'on pourra raisonnablement espérer accéder aux relations liant l'énergie primaire déposée par le rayonnement à l'observable expérimentale intensité de fluorescence et savoir dans quelle mesure cette observable est le reflet du dépôt d'énergie primaire.

Les premières expériences menées lors de cette étude ont donc consisté à exciter des échantillons largement connus dans le domaine de la scintillation organique grâce à différents types de sources d'irradiation. Nous avons, entre autres, accès, pour ce qui est des rayonnements de haute énergie, à des faisceaux pulsés de protons et de particules alpha d'énergie comprise entre 1 et 4 MeV mais également à des sources de rayonnement gamma issues par exemple du ^{60}Co ou du ^{137}Cs . Nous avons ensuite comparé les résultats obtenus aux théories et données existantes sur le sujet, ceci afin de valider les différents dispositifs expérimentaux mis en place au sein du laboratoire. Par la suite, nous avons étudié les réponses des différentes familles de scintillateurs à base de liquide ionique pour ces mêmes types de rayonnements et avec les mêmes instruments. Une étude de la fluorescence résolue en temps nous a permis d'accéder à la cinétique de recombinaison des porteurs de charge au sein de ces matériaux. Pour cela, il a été nécessaire de bien définir l'observable qui est l'intensité de fluorescence, liée à la vitesse de recombinaison des paires de charge.

Dans ce chapitre, nous aborderons les aspects expérimentaux de notre étude. Dans un premier temps, nous ferons une présentation des molécules que nous avons synthétisées, puis nous décrirons le principe général des expériences. Nous nous attarderons ensuite sur une description détaillée des différentes expériences menées au sein de notre laboratoire ainsi que sur différents sites expérimentaux. Nous présenterons enfin les résultats obtenus, dans un premier temps avec des scintillateurs connus, afin de valider les expériences, puis pour les nouvelles molécules scintillantes à base de liquides ioniques. L'interprétation détaillée des résultats concernant les liquides ioniques sera présentée dans le chapitre suivant.

I PRESENTATION DES SCINTILLATEURS A BASE DE LIQUIDES IONIQUES

I1 Etude bibliographique

Les liquides ioniques (LI) forment une nouvelle classe de liquides constitués d'ions. Leurs structures et leurs interactions moléculaires complexes conduisent à des propriétés physico-chimiques remarquables et à un très grand potentiel d'application [71]. L'intérêt particulier qui leur est porté s'explique notamment par la nécessité de mettre au point des procédés plus respectueux de l'environnement. En effet, développés au départ pour leurs propriétés électrochimiques, ils sont utilisés, depuis la fin des années 80, comme solvants de réaction dans des domaines tels que l'électrochimie, pour

le dépôt électrolyte de métaux et les électrolytes de batteries et le génie des procédés, en tant que solvants de séparation ou d'extraction liquide-liquide, ou encore en synthèse et catalyse, comme solvants de réactions organiques, catalytiques ou biochimiques [72].

III Généralités sur les liquides ioniques

Les LI sont des sels liquides qui se différencient de l'ensemble des sels fondus par une température de fusion généralement inférieure à 100°C. Cependant beaucoup sont liquides à température ambiante, c'est pourquoi on les nomme liquides ioniques à température ambiante (où Room Temperature Ionic Liquid : RTIL). Ils sont constitués d'un cation, le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique. Il en découle ainsi que le nombre de combinaisons cations/anions possible est très élevé ($>10^6$) et en évolution constante [73,74]. Un des grands avantages des LI est la possibilité d'adapter leur structure en fonction des propriétés désirées.

Les cations les plus utilisés sont généralement volumineux et dissymétriques et sont centrés sur l'azote (Figure 2.1), comme c'est le cas pour le tétraalkylammonium, l'alkylpyridinium ou l'imidazolium, mais également sur le phosphore (tétraalkylphosphonium) ou le soufre (sulfonium). Cependant, les LI les plus étudiés sont les sels d'imidazolium, diversement substitués sur les atomes d'azote et de carbone.

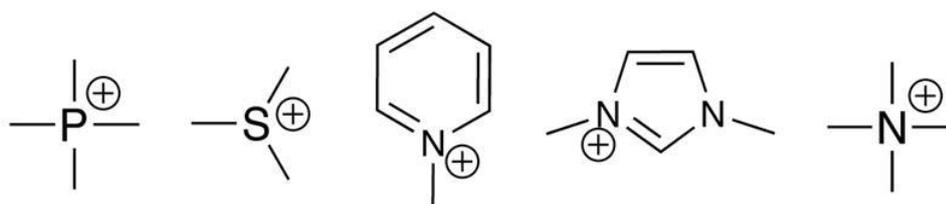


Figure 2.1 : Cations utilisés classiquement dans les liquides ioniques.

Comme on peut le voir dans le Tableau 2.1, on retrouve parmi les anions les plus utilisés, le BF_4^- et le PF_6^- pour ce qui est des anions inorganiques, mais également des anions fluorés comme CF_3CO_2^- ou encore des dérivés sulfoniques comme CF_3SO_3^- et $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ pour les anions organiques.

Anions Inorganiques	Anions Organiques
F^- , Cl^- , Br^- , I^-	CH_3CO_2^- , CF_3CO_2^-
BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^-	CF_3SO_3^- (OTf)
NO_3^- , SO_4^{2-}	$\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ (NTf ₂ ⁻)

Tableau 2.1 : Principaux anions organiques et inorganiques contenus dans les LI.

112 Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques

Les propriétés physiques et chimiques des LI sont modifiables par variation des combinaisons cation/anion. En effet, le facteur primordial qui influence les propriétés des LI est la taille des ions et leur capacité à interagir entre eux. De manière générale, ils possèdent :

- possibilité d'établir des liaisons hydrogène très fortes, et celle de l'acétonitrile pour ceux portant de longues chaînes aliphatiques [75].
- Une conductivité non négligeable, comprise entre 3 et 7 mS.cm⁻¹ pour la majorité d'entre eux.
- Une fenêtre électrochimique large, dont l'ordre de grandeur est de 4 – 5 V.
- Un point de fusion variable en fonction des ions choisis [76]. De manière générale, plus l'anion est volumineux, plus le point de fusion est bas. De même, les cations encombrés et portant des substituants dissymétriques conduisent à des LI à plus bas point de fusion [77].
- Une viscosité modulable par variation de la longueur de la chaîne alkyle et de l'anion. Il a été largement constaté que les liquides ioniques comportant l'anion NTf₂⁻ sont moins visqueux que ceux avec PF₆⁻. De manière générale, on a en terme de viscosité : Cl⁻ > PF₆⁻ > BF₄⁻ > NO₃⁻ > NTf₂⁻ [78]. Ceci s'explique notamment dans le cas du NTf₂⁻, par le fait que la délocalisation de la charge sur l'anion affaiblit la liaison hydrogène avec le cation, ce qui favorise à priori une viscosité faible [79,80]. De même, l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle a pour conséquence l'augmentation de la viscosité, ce qui s'explique par des interactions de Van der Waals plus fortes [81,82,83].
- Une grande stabilité thermique et chimique.
- Une faible tension de vapeur saturante. Certains LI sont non-volatiles jusqu'à leur température de décomposition.
- Une structure organisée, gouvernée par divers paramètres dont la taille des ions, leur distribution de charge, la présence de donneurs et/ou d'accepteurs de liaisons hydrogène, les interactions $\pi - \pi$ entre les cations imidazolium mais surtout par les forces d'attraction coulombienne entre les ions de charges opposées [84]. A l'état liquide, les LI présentent une structure très organisée, semblable à celle observée an phase cristalline. Plusieurs études ont montré que cette organisation est maintenue à l'échelle macroscopique [85,86].

Cependant, nous avons pu constater, au cours de nos recherches bibliographiques sur les propriétés des LI, qu'il existait une grande variabilité en ce qui concerne les propriétés physico-chimiques. Ceci semble en partie dû à la présence d'impuretés comme l'eau ou encore des ions halogénures dans les produits [87].

La possibilité d'ajuster les caractéristiques physico-chimiques en modifiant les substituants portés par le cation et/ou l'anion est un atout majeur pour une utilisation spécifique [78]. Ces LI sont alors appelés « liquides ioniques à tâche spécifique » (LITS). Cette fonction peut être chimique, physique, biologique, spectroscopique etc...

Ces modifications impliquent cependant une augmentation de leur point de fusion, liée à la complexité de la fonctionnalisation, ce qui engendre quelques difficultés d'utilisation. L'utilisation des LI en tant que détecteurs est, de ce fait, une alternative particulièrement intéressante aux semi-conducteurs.

I2 Choix et synthèse de liquides ioniques scintillants

Nous venons de montrer la grande variabilité des paramètres physico-chimiques des LI, qui est à l'évidence liée à la structure chimique particulière de chacun d'entre eux. Ainsi, du fait du très grand nombre de LI existant et/ou pouvant être synthétisé, nous avons décidé de nous baser sur une approche semi-empirique afin de corrélérer chaque donnée physico-chimique nous intéressant à des paramètres du LI. De cette manière, L. Douce et son équipe, E. Bouajila et A. Al-Abbas, au sein du département des matériaux organiques (DMO) de l'IPCMS de Strasbourg, ont pu synthétiser de nouveaux LI spécifiques [70], répondant notamment au cahier des charges de l'ANR *Neutromania*.

Il a été choisi, dans un premier temps, de synthétiser des liquides ioniques scintillants (LIS) à base d'imidazolium (Im^+), celui-ci étant un des cations les plus largement utilisés, puis d'y greffer un fluorophore de la famille des oxazoles, scintillateur très connu, conférant ainsi ses propriétés de fluorescence rapide (1 ns) au LI. Nous avons également fait varier la longueur de la chaîne alkyle de 1 à 16 carbones. Les produits ont été obtenus avec un bon rendement suivant une synthèse à plusieurs étapes [70]. La synthèse de ces produits est largement détaillée dans le brevet. Dans un premier temps il a été question de préparer le dérivé oxazole 2-(4-(bromométhyl)phényl)-5-phényloxazole ainsi que les alkyles imidazoles. Une réaction de substitution de ces deux précurseurs constitue la dernière étape de la synthèse (Figure 2.2).

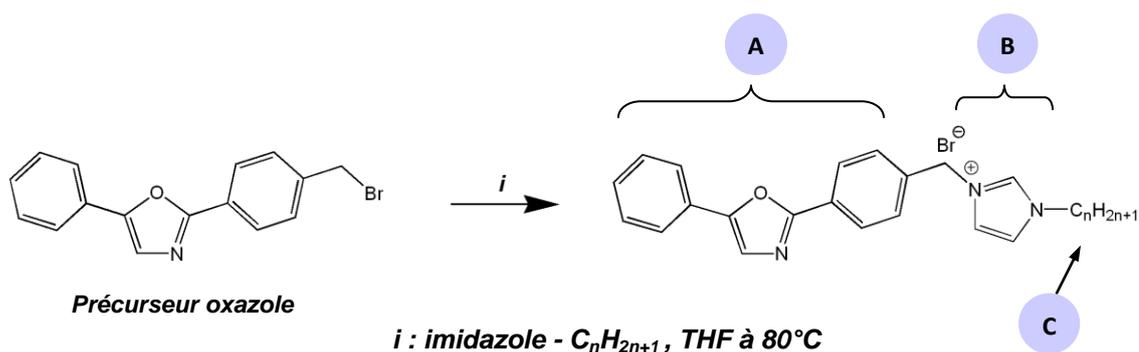


Figure 2.2 : Dernière étape de la synthèse des liquides ioniques scintillants [70]. A : fluorophore (2,5-diphényloxazole). B : imidazolium / anion bromure. C : chaîne alkyle.

En ce qui concerne l'anion, nous avons donc choisi, dans un premier temps, un bromure qui sera par la suite remplacé par du PF_6^- et du NTf_2^- . Pour ce faire, une réaction d'échange par métathèse d'anion (Figure 2.3) a été utilisée. En effet cette réaction conduit aux LI avec un haut rendement et une très bonne pureté. D'autres LIS

ont été synthétisés par la suite, notamment à base d'ammonium (N^+), de phosphonium (P^+) et de sulfonium (S^+). La synthèse de ces produits est largement détaillée dans la thèse de A. Al-Abbas [88]. Nous avons cependant remarqué que le LIS contenant le cation S^+ était très fragile et se dégradait très rapidement. Celui-ci ne pourra donc pas être étudié par la suite.

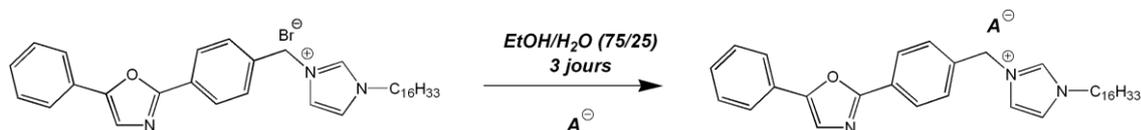


Figure 2.3 : Métathèse anionique [70].

I3 Nomenclature

Afin de simplifier les écritures, nous avons choisi une notation spécifique pour chaque LIS. De manière générale, on notera : *fluo* Y^+ $R - X^-$.

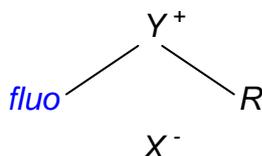


Figure 2.4 : Structure générale des liquides ioniques scintillants (LIS).

Le terme *fluo* représente le fluorophore, Y^+ le groupe organique cationique, R la chaîne alkyle de longueur variable et X^- l'anion organique ou inorganique. Y^+ peut éventuellement être substitué par deux ou trois chaînes carbonées R_1 , R_2 et R_3 selon les cas. La liste des notations pour chaque molécule est représentée dans le Tableau 2.2.

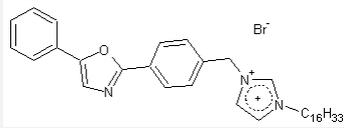
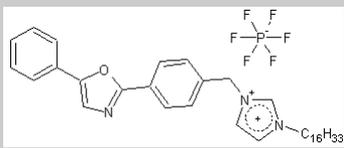
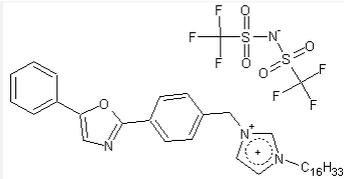
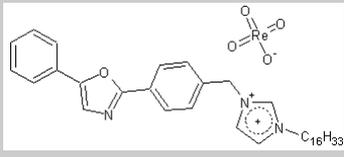
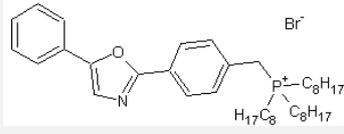
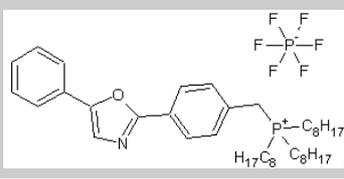
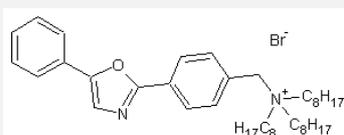
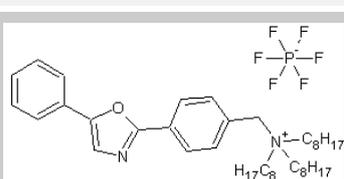
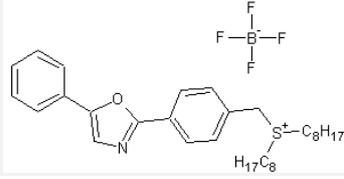
Molécule	Nom	Notation
	1-hexadécyl-3-[4-(5-phényl-oxazol-2-yl)benzyl]-1H-imidazol-3-ium bromide	$OxImC_{16}-Br$
	1-hexadécyl-3-[4-(5-phényl-oxazol-2-yl)benzyl]-1H-imidazol-3-ium hexafluorophosphate	$OxImC_{16}-PF_6$
	1-hexadécyl-3-[4-(5-phényl-oxazol-2-yl)benzyl]-1H-imidazol-3-ium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	$OxImC_{16}-NTf_2$
	1-hexadécyl-3-[4-(5-phényl-oxazol-2-yl)benzyl]-1H-imidazol-3-ium perrhéate	$OxImC_{16}-ReO_4$
	Trioctyl[4-(5-phényl-oxazol-2-yl)benzyl]phosphonium bromide	$OxP(C_8)_3-Br$
	Trioctyl[4-(5-phényl-oxazol-2-yl)benzyl]phosphonium hexafluorophosphate	$OxP(C_8)_3-PF_6$
	Trioctyl[4-(5-phényl-oxazol-2-yl)benzyl]ammonium bromide	$OxN(C_8)_3-Br$
	Trioctyl[4-(5-phényl-oxazol-2-yl)benzyl]ammonium hexafluorophosphate	$OxN(C_8)_3-PF_6$
	Dioctyl[4-(5-phényl-oxazol-2-yl)benzyl]sulfonium tetrafluoroborate	$OxS(C_8)_2-BF_4$

Tableau 2.2 : Notation attribuée à chaque liquide ionique scintillant.

I4 Caractéristiques des liquides ioniques nouvellement synthétisés

Ces LIS ont été synthétisés dans le but d'obtenir des molécules originales ayant à la fois les propriétés générales des liquides ioniques mais également celles du fluorophore qui lui aura été greffé.

I41 Structure cristallographique

Une étude par diffraction des rayons X a été réalisée au laboratoire Densité Electronique et Composé OrganOMETallique (DECOMET) de l'institut de chimie de Strasbourg par R. Welter, E. Bouajila et L. Douce, sur un monocristal de $OxImC_{16}Br$. Il s'agit du seul composé pour lequel la structure a pu être déterminée par cette méthode. Nous n'avons en effet pu obtenir, pour aucun des autres composés, des cristaux de taille suffisante pour cette étude. La structure cristallographique (Figure 2.5) d'une maille élémentaire nous indique que celle-ci est constituée d'un empilement de 4 molécules. Les molécules $OxIm^+C_{16}$ sont représentées en rouge et vert et l'anion Br^- en rose. Le recourbement de la molécule laisse penser que le chromophore serait en étroite interaction avec la chaîne alkyle. Cette observation sera prise en compte lors de l'interprétation des résultats en fluorescence de recombinaison notamment pour ce qui est des transferts de charge inter et intramolécule.

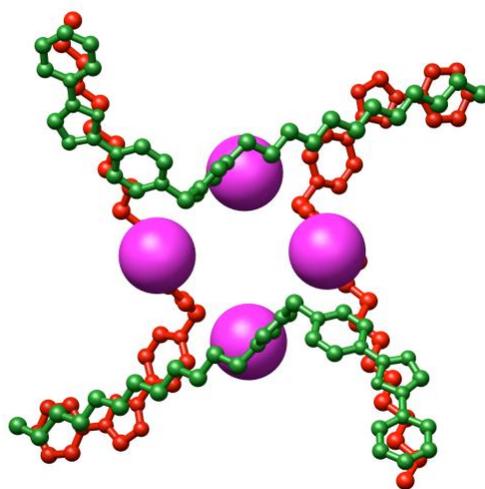


Figure 2.5 : Arrangement moléculaire du $OxImC_{16}Br$ à l'état cristallin [68].

I42 Analyses spectroscopiques

Des études en spectroscopie d'absorption et d'émission ont été réalisées sur les LIS synthétisés, dans le but de vérifier, dans un premier temps, la transparence de ces produits à leur émission propre ainsi que leurs rendements de fluorescence relatifs. Notons cependant que les résultats présentés ici concernent des LIS en milieu liquide et

fortement dilué. En effet, leurs caractéristiques physico-chimiques, notamment un état solide à température ambiante, nous ont amené à les diluer dans un solvant lors des différentes analyses spectroscopiques. Ainsi, les données issues des analyses suivantes nous permettront uniquement de caractériser ces matériaux de manière qualitative. En effet, les résultats obtenus ne pourront être utilisés pour l'analyse de la fluorescence des LIS sous irradiation puisque dans le cas présent, c'est-à-dire pour des LIS fortement dilués dans un solvant, les différents processus de relaxation des états excités sont largement influencés par la présence du solvant.

Une molécule fluorescence présente deux spectres caractéristiques : son spectre d'absorption (et / ou d'excitation) et son spectre d'émission. Le décalage en longueur d'onde, ou de manière équivalente en énergie, entre le maximum d'absorption (d'excitation) et le maximum d'émission est dû à l'énergie perdue à travers des phénomènes de relaxation moléculaire. C'est ce que l'on appelle le décalage de Stokes (Figure 2.6).

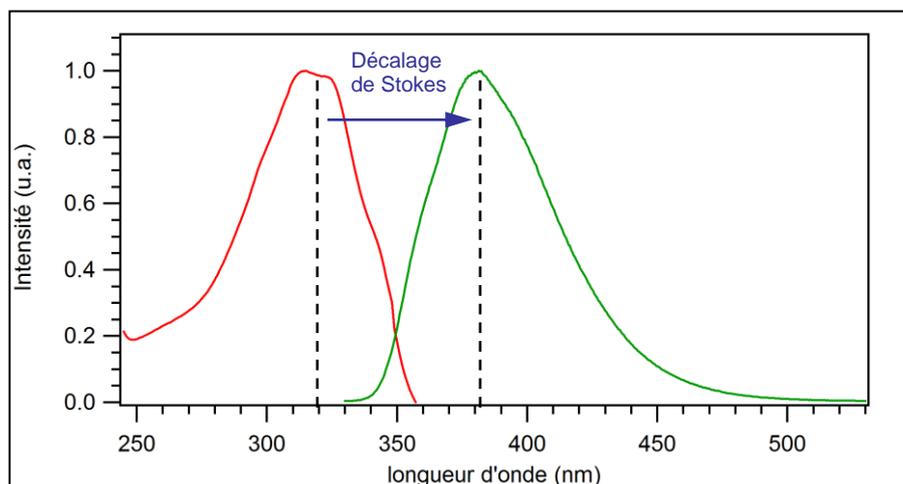
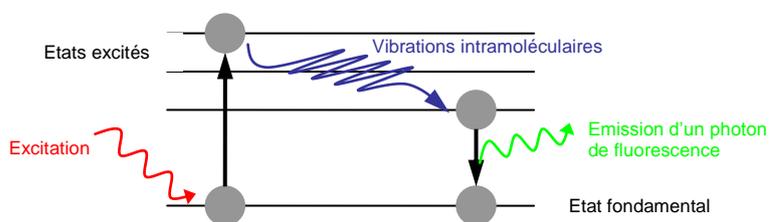


Figure 2.6 : Spectre d'absorption (rouge) et d'émission (vert) d'un liquide ionique scintillant typique ($OxImC_{16}PF_6$).

Pour un fluorophore donné, la quantité de lumière ainsi que la longueur d'onde de l'énergie absorbée et réémise dépend non seulement du fluorophore lui-même, mais également de son environnement chimique. Pour les analyses spectroscopiques suivantes, les LIS ont été dissous dans du dichlorométhane (CH_2Cl_2) et placés dans des cuves en quartz de 1 cm de côté. Les résultats pour les LIS sont comparés à ceux

obtenus pour le bromo-oxazole et l'anthracène dans les mêmes conditions d'expériences. Ce dernier sera pris comme scintillateur de référence dans ces analyses puisqu'il s'agit du scintillateur organique solide le plus couramment utilisé et qu'il présente un des rendements de fluorescence les plus importants pour cette famille de scintillateurs [1].

a) Absorption UV-visible

La section efficace d'absorption de photons d'énergie E est, de manière générale, obtenue expérimentalement en se basant sur la loi de Beer-Lambert, qui relie l'intensité du faisceau incident $I_0(E)$ à celle transmise $I(E)$ après avoir traversé un milieu optique tel que :

$$I(x, E) = I_0(E) \exp[k(E)x] , \quad 2-1$$

avec $k(E)$, le coefficient d'absorption linéique et x le parcours optique en cm. On définit généralement l'absorbance $A(x, E)$ comme le rapport de l'intensité transmise $I(x, E)$ sur l'intensité initiale $I_0(E)$ tel que :

$$A(x, E) = -\log \left[\frac{I(x, E)}{I_0(E)} \right] = \varepsilon(E)[M]x , \quad 2-2$$

avec le coefficient d'absorption linéique, le coefficient d'extinction molaire ε (en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et la concentration molaire $[M]$ (en mol.L^{-1}) reliés par la relation :

$$k(E) = \frac{\varepsilon(E)[M]}{2,303} .$$

Nous avons, dans un premier temps, vérifié la validité de la loi de Beer-Lambert dans le domaine de concentrations choisi tel que de $10^{-4} > C > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ avec C la concentration de molécule scintillante dans CH_2Cl_2 (Figure 2.7). Nous avons alors déterminé, pour chaque composé, l'absorbance maximale λ_E ainsi que le coefficient d'extinction molaire ε correspondant (Tableau 2.3). Les analyses qui suivent concernent des solutions à $5.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'analyse des résultats obtenus pour les différents scintillateurs nous montre deux tendances :

- La longueur d'onde d'absorption n'est pas modifiée par la nature de l'anion, cependant on remarque un léger décalage selon le cation (Figure 2.7). En effet, les spectres d'absorption présentent, dans le cas des scintillateurs à base d'imidazolium et de phosphonium, une large bande de 310 à 335 nm et de 305 à 325 nm dans les cas des ammoniums.
- L'absorbance varie de manière significative avec le cation, avec par ordre croissant :

$$A(\text{phosphonium}) > A(\text{ammonium}) > A(\text{imidazolium}) .$$

Scintillateur	λ_E (nm)	A	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
OxImC ₁₆ -Br	320	0.13	26200
OxImC ₁₆ -PF ₆	320	0.14	26500
OxImC ₁₆ -Tf ₂ N	320	0.13	26200
OxP(C ₈) ₃ -Br*	-	-	-
OxP(C ₈) ₃ -PF ₆	320	0.19	37400
OxN(C ₈) ₃ -Br	313	0.16	32200
OxN(C ₈) ₃ -PF ₆	313	0.15	31600
Bromo-Oxazole	321	0.12	30069
Anthracène	359	0.05	10613

Tableau 2.3: Propriétés d'absorption comparées des LIS et de scintillateurs connus, dissous à 5.10^{-6} M dans du CH₂Cl₂.

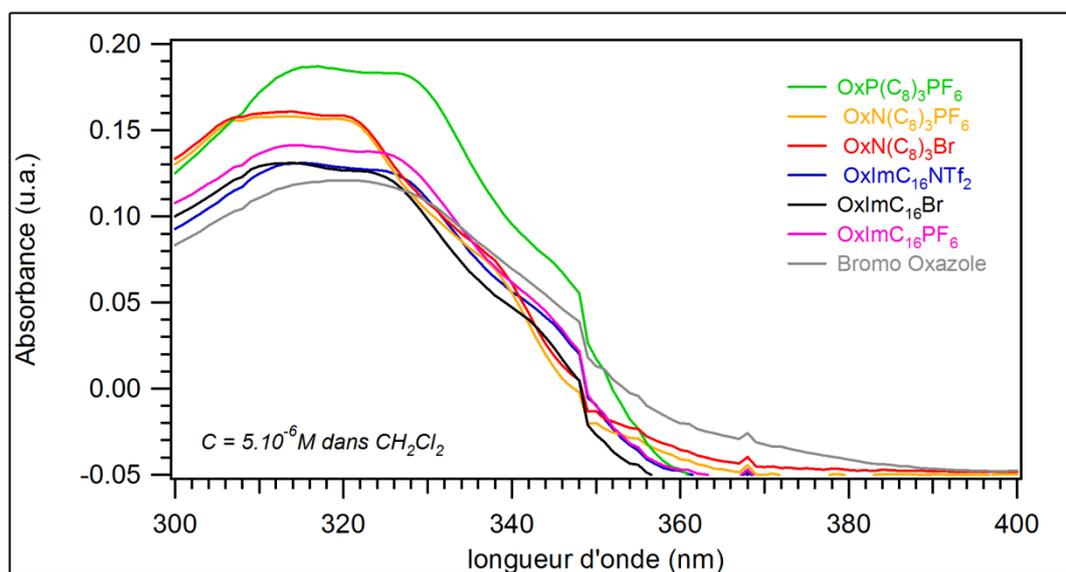


Figure 2.7 : Spectre d'absorption des LIS. Solutions à 5.10^{-6} M dans CH₂Cl₂.

b) Emission

Notons que, tout comme pour les analyses en absorption, nous avons vérifié ici la linéarité entre l'intensité maximale de fluorescence I_{max} émise, correspondant à la longueur d'onde λ_F et la concentration C. Les résultats présentés ci-dessous concernent des solutions de LIS dissous à 5.10^{-6} mol.L⁻¹. Les spectres d'émission ont été obtenus pour des excitations correspondant aux longueurs d'ondes d'absorption maximale λ_E soit 320 nm pour les OxImC₁₆-X (X = Br⁻, PF₆⁻ et NTf₂⁻) et les OxP(C₈)₃-X (X = Br⁻ et PF₆⁻) et 313 nm pour les OxN(C₈)₃-X (X = Br⁻ et PF₆⁻). Les

* Le fort caractère hygroscopique de ce produit n'a pas permis une pesée précise du produit. Les résultats biaisés des analyses en spectroscopie d'absorption ne sont donc pas présentés ici (valable également pour la spectroscopie d'émission).

longueurs d'ondes d'émission maximale λ_F sont de 380 nm pour les $OxImC_{16}X$ ($X = Br^-$, PF_6^- et Nf_2^-) et les $OxP(C_8)_3X$ ($X = Br^-$ et PF_6^-) et de 365 nm pour les $OxN(C_8)_3X$ ($X = Br^-$ et PF_6^-) (tableau 2.4).

La longueur d'onde d'émission des scintillateurs est relativement proche des longueurs d'ondes correspondant à la gamme d'efficacité maximale des photomultiplicateurs utilisés lors de nos expériences (autour de 400 nm). Ceci est un avantage non négligeable pour un détecteur puisqu'on aura une production maximale d'électrons au niveau de la photocathode et donc une sensibilité de détection maximale. Cette propriété semble les rendre alors tout à fait compatibles pour un remplacement des scintillateurs actuels puisqu'ils ne nécessitent aucune modification des chaînes de détection et d'analyse.

Les résultats obtenus (Tableau 2.4) nous montrent que, pour les différents scintillateurs :

- La longueur d'onde λ_F correspondant à l'émission maximale $I_{max}(\lambda_E, \lambda_F)$ varie légèrement avec la nature du cation. En effet, de la même manière que pour l'absorption, on remarque une nette différence entre les LIS à base de P^+ et Im^+ , où λ_F est de l'ordre de 380 nm et ceux à base de N^+ , pour lesquels λ_F se situe plutôt autour de 365 nm. On observe une intensité maximale à une longueur d'onde similaire pour le bromo-oxazole.
- La différence est beaucoup plus nette en ce qui concerne l'intensité d'émission de fluorescence, où l'on peut remarquer à nouveau un large effet du cation (Figure 2.8) avec :

$$I_{max}^{(phosphonium)} > I_{max}^{(imidazolium)} \gg I_{max}^{(ammonium)} .$$

Scintillateur	λ_E (nm)	I_{max}	λ_F (nm)
$OxImC_{16}-Br$	320	$3,35.10^6$	375
$OxImC_{16}-PF_6$	320	$3,34.10^6$	379
$OxImC_{16}-Tf_2N$	320	$3,43.10^6$	382
$OxP(C_8)_3-Br$	-	-	-
$OxP(C_8)_3-PF_6$	320	$4,36.10^6$	382
$OxN(C_8)_3-Br$	313	$1,34.10^6$	366
$OxN(C_8)_3-PF_6$	313	$1,09.10^6$	365
Bromo-Oxazole	321	$2,99.10^5$	370
Anthracène	359	$3,53.10^5$	402

Tableau 2.4 : Propriétés d'émission comparées des liquides ioniques scintillants, du Bromo-Oxazole et de l'anthracène.

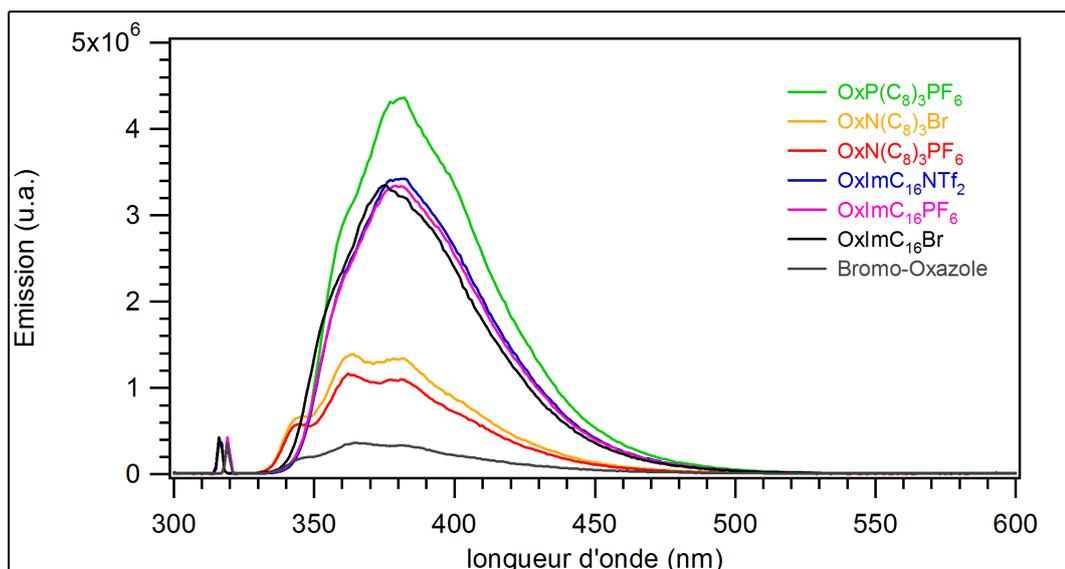


Figure 2.8 : Spectre d'émission des LIS et du bromo-oxazole dissous à $5 \cdot 10^{-6}$ M dans du CH_2Cl_2 . Longueur d'onde d'excitation : 317 nm (le pré-pic situé autour de 315 nm correspond à l'excitation des échantillons).

c) Rendement de fluorescence relatif

Les analyses en absorption et en émission ont permis de définir un rendement relatif de fluorescence ϕ_{Re} des LIS entre eux. Celui-ci a été défini par :

$$\phi_{Re}(X/Y) = \frac{[I_{max}(\lambda_E, \lambda_F) \times A(\lambda_E)]_X \cdot [\sigma_E]_X}{[I_{max}(\lambda_E, \lambda_F) \times A(\lambda_E)]_Y \cdot [\sigma_E]_Y},$$

avec X et Y deux scintillateurs. σ_E représente la section efficace d'émission. D'après les résultats présentés dans le tableau ci-dessous, on constate que les composés à base de Im^+ et de P^+ ont un rendement de fluorescence largement supérieur à celui des LIS à base de N^+ . Ceci nous incite à penser que le N^+ joue un rôle d'intercepteur de fluorescence, du moins par rapport à celle émise par les deux autres types de LIS.

Toujours d'après les résultats présentés dans ce même tableau, on constate également que le fait d'associer un fluorophore à un LI va considérablement augmenter son rendement de fluorescence, par rapport à celui du fluorophore seul. Ceci indique une fermeture des canaux de relaxation non radiatifs par le LI par rapport au fluorophore non greffé.

Les spectres d'excitation de ces mêmes produits (Figure 2.9) confortent également notre première analyse concernant le N^+ , puisqu'à la longueur d'onde d'émission maximale λ_F , l'intensité de fluorescence émise I_F des composés à base de N^+ est largement inférieure à celle des autres composés, sur toute la gamme des longueurs d'ondes d'excitation comprise entre 300 et 400 nm, y compris pour λ_E .

Molécules (X/Y)	$\phi_{Re} (X/Y)$
<i>OxImC₁₆-PF₆ / OxImC₁₆-Br</i>	0.92
<i>OxImC₁₆-PF₆ / OxImC₁₆-Tf₂N</i>	0.90
<i>OxImC₁₆-PF₆ / OxP(C₈)₃-PF₆</i>	1.04
<i>OxImC₁₆-PF₆ / OxN(C₈)₃-Br</i>	2.85
<i>OxImC₁₆-PF₆ / OxN(C₈)₃-PF₆</i>	3.28
<i>OxImC₁₆-PF₆ / Bromo-Oxazole</i>	9.57
<i>OxN(C₈)₃-PF₆ / Bromo-Oxazole</i>	2.92

Tableau 2.5 : Rendements relatifs de fluorescence des LIS et du fluorophore seul (Bromo-Oxazole).

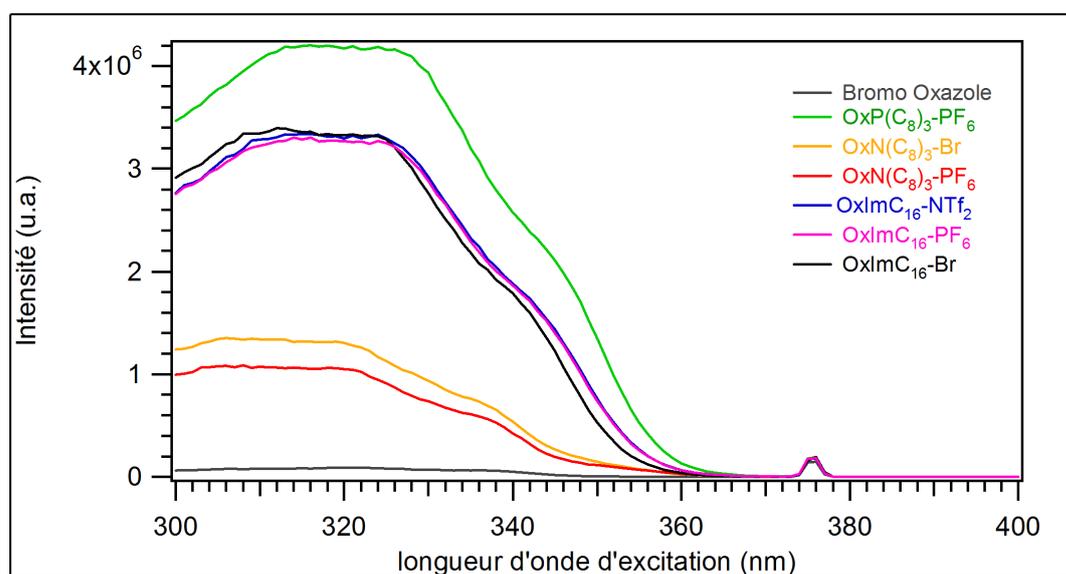


Figure 2.9 : Spectre d'excitation des LIS et du bromo-oxazole à 5.10^{-6} M dans CH_2Cl_2 . Emission observée à 375 nm.

I43 Stabilité

a) Sous thermolyse

Les résultats présentés dans les tableaux ci-dessous ont été obtenus par A. Al-Abbas et E. Bouajila par une technique de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) au moyen d'un appareillage DSC Q-1000 ainsi que par analyse thermogravimétrique (ATG – DSC) avec un SDT Q-600 de la compagnie TA instruments [70].

Les LIS présentent des températures de fusion relativement différentes selon leur composition, et notamment selon la longueur de la chaîne alkyle. Ceci est bien représentatif du caractère modulable des propriétés physico-chimiques de ces

produits. On observe également une phase cristal liquide à 97°C pour le composé $OxImC_{16}-Br$, ce qui n'est le cas pour aucun des autres composés [70].

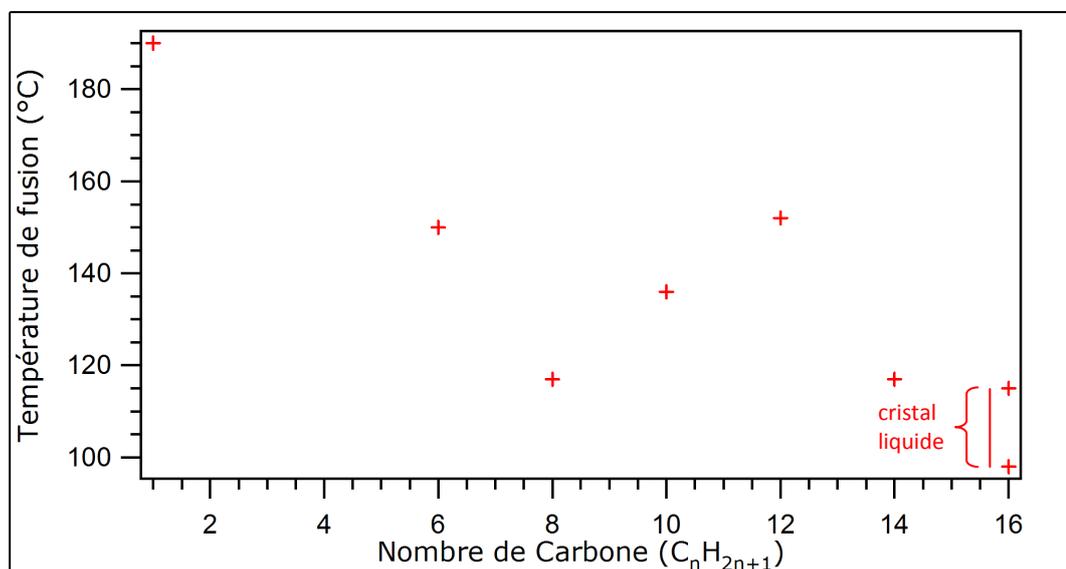


Figure 2.10 : Température de fusion de la série $OxImC_n-Br$ ($n = 1, 6, 8, 10, 12, 14, 16$).

Molécule	T_{fusion}	$T_{\text{dégradation}}$
$OxImC_{16}-Br$	97 (CL) - 115	210
$OxImC_{16}-PF_6$	107	185
$OxImC_{16}-Tf_2N$	74	220
$OxP(C_8)_3-Br$	112	183
$OxP(C_8)_3-PF_6$	113	140
$OxN(C_8)_3-Br$	134	155
$OxN(C_8)_3-PF_6$	123	160

Tableau 2.6 : Température de fusion et de dégradation de différents LIS.

Longueur de chaîne	T_{fusion}	$T_{\text{dégradation}}$
C_1	168	200 – 205
C_6	150	190 – 200
C_8	117	200 – 210
C_{10}	136	160 – 200
C_{12}	152	200 – 210
C_{14}	117	190 – 200
C_{16}	97 (CL) - 115	210 – 220

Tableau 2.7 : Température de fusion et de dégradation de la série $OxImC_n-Br$ ($n = 1, 6, 8, 10, 12, 14, 16$).

b) Sous radiolyse

De nombreuses études de radiolyse pulsée ont été menées sur les liquides ioniques afin de déterminer entre autre les modifications de leurs propriétés physico-chimiques ainsi que leurs différents mécanismes de dégradation notamment sous irradiations γ [89,90,91]. Des auteurs comme Behar, Wishart ou encore Shkorb ont réalisés des études de radiolyse sur les cations imidazolium et ammonium avec les anions PF_6^- et Tf_2N^- et ont montré que différentes voies de dégradation existent selon la nature du cation [92,93,94] ou de l'anion [95,96]. Ces dernières années, Moisy et al. [97,98,99] ont, par exemple, étudié les effets de l'anion sur la stabilité radiochimiques des LI. Ainsi, ces derniers ont observé la formation de radicaux $\cdot\text{F}$ pour l'anion PF_6^- et $\cdot\text{CF}_3$ pour NTf_2^- . Dans des études similaires, Neta et al. [100,101] notèrent que lors de l'irradiation du cation imidazolium, les électrons étaient piégés par le noyau aromatique, contrairement aux cations acycliques. Par la suite, Wishart [96] est venu compléter les études de Neta en ce qui concerne le mécanisme de piégeage des électrons sur le cation imidazolium en le comparant aux mécanismes présents sur les cations aliphatiques tels que l'ammonium et le phosphonium. Il a ainsi montré que des radicaux terminaux étaient générés au niveau de la chaîne alkyle en ce qui concerne les cations aliphatiques, phénomène inexistant sur le cation imidazolium.

En matière d'effets permanent, nous avons étudié la diminution, avec la fluence, de l'intensité totale de fluorescence du *OxImC₁₆-Br* sous irradiation par des protons de 2 MeV (Figure 2.11). La comparaison avec l'anthracène et le BC-418 (commercialisé par Bicron) montre que notre matériau se dégrade d'avantage avec la fluence que l'anthracène, mais présente une meilleure tenue que le BC-418.

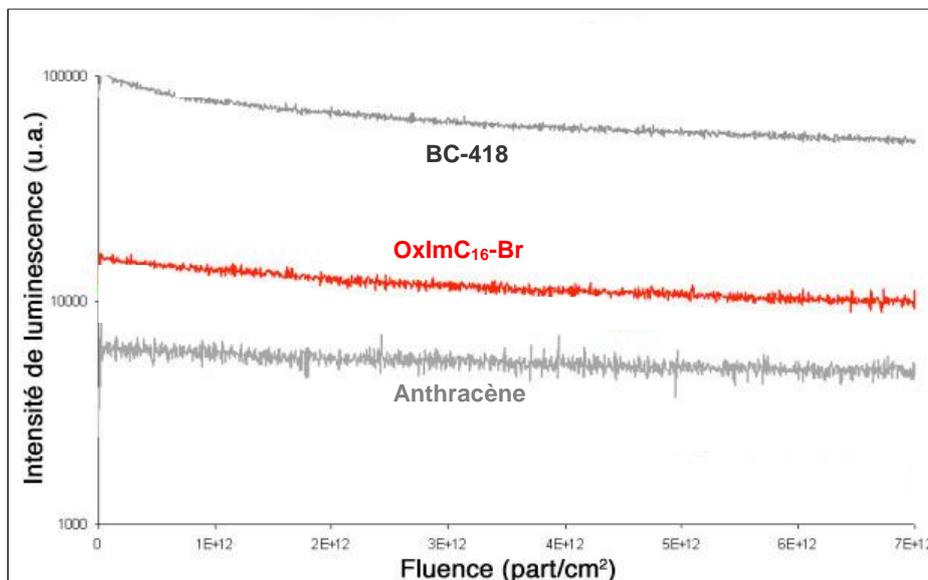


Figure 2.11 : Dégradation, par des protons, de l'intensité de scintillation du *OxImC₁₆-Br* avec la fluence, comparée à celles du BC-418 et de l'anthracène.

II DISPOSITIF EXPERIMENTAL

La mesure de l'intensité de fluorescence, émise au cours du temps, par un échantillon scintillant ne peut être effectuée de façon précise qu'au travers de la mise en œuvre d'une technique spécifique appelée technique de mesure de fluorescence corrélée en temps [réf. Klein]. Cette technique est la seule permettant de reconstituer statistiquement un déclin de fluorescence en s'affranchissant de deux problèmes majeurs bien souvent oubliés des expérimentateurs :

- La réponse non-linéaire d'un photomultiplicateur avec l'intensité de lumière reçue. Rappelons ici qu'un déclin de fluorescence peut avoir une amplitude de plusieurs décades entre l'instant initial de l'émission de fluorescence et la fin de cette émission. L'utilisation d'un simple photomultiplicateur pour la mesure d'un tel déclin ne permettra donc pas une mesure correcte, la réponse de celui-ci n'étant pas linéaire avec son éclairement.
- L'augmentation du bruit intrinsèque d'un photomultiplicateur avec son éclairement et la présence de bruit électrique dans la chaîne de mesure.

III Principe expérimental

Dans son principe, notre expérience repose sur la reconstruction statistique de l'intensité de fluorescence émise par la mesure en coïncidence, du temps séparant l'instant de l'excitation de celui de l'émission d'un premier photon de fluorescence en direction d'un photomultiplicateur fonctionnant en régime de photoélectron unique. L'éclairement constant de photomultiplicateur, ceci quelle que soit l'intensité de lumière émise, associé à une mesure en coïncidences (corrélée) permet de s'affranchir de tous les artefacts de non-linéarité tels que ceux liés au bruit qui, par définition, est un signal non corrélé.

III.1 Observable

La recombinaison d'une paire électron-trou conduit à la formation d'un état excité lié qui, selon le principe de Franck Condon (cf. Annexe 3), sera radiant uniquement si la paire se trouve dans un état de spin total singulet S_1 ou triplet T_1 à l'instant de la neutralisation. Si l'on considère que chaque paire électron-trou, créée suite au passage d'un rayonnement, va pouvoir recombiner, avec une certaine probabilité, de manière radiative, alors il est possible de mesurer, via l'intensité de fluorescence, le rendement d'émission d'un photon de fluorescence à un instant t .

L'observable physique qui nous intéresse ici, c'est-à-dire l'intensité d'émission de photons de fluorescence $I(t)$, n'est en réalité accessible qu'à travers une observable expérimentale $I(t)$, qui implique à la fois une fonction d'excitation $E(t)$ de

l'échantillon et une fonction de réponse $R(t)$ de la chaîne de mesure. Ainsi, l'observable expérimentale $I(t)$ est définie par le produit de convolution suivant :

$$I(t) = E(t) \otimes R(t) \otimes i(t). \quad 2-3$$

Habituellement les fonctions d'excitation et de réponse sont difficiles à évaluer, cependant nous avons choisi de nous placer dans des conditions expérimentales spécifiques nous permettant de nous affranchir de ce problème. En effet, afin d'éviter les opérations de déconvolution, les fonctions $R(t)$ et $E(t)$ doivent être très étroites ou considérées comme impulsionnelles sur l'échelle de temps caractéristique des variations de $i(t)$. Ainsi, l'intensité d'émission de fluorescence $i(t)$ sera directement proportionnelle à l'observable expérimentale $I(t)$. Pour cela, nous avons mis en place un système de pulsing nanoseconde, qui sera décrit plus tard, ce qui nous permet d'avoir une excitation nanoseconde, que l'on peut considérer comme impulsionnelle sur un domaine temporel d'émission allant de la nanoseconde à la microseconde. La résolution d'analyse des systèmes électroniques utilisés ici est également inférieure à 1 ns. On peut alors considérer que le traitement électronique du signal ne perturbe pas le phénomène de fluorescence. Dans ce cas, on peut assimiler les fonctions $E(t)$ et $R(t)$ à des impulsions de Dirac et donc on a :

$$I(t) \sim i(t), \quad t > 1ns. \quad 2-4$$

Dès lors, nous considérerons donc que l'intensité $I(t)$ directement observée lors de nos expériences correspond à l'intensité d'émission de fluorescence « réelle » $i(t)$. Ainsi, d'après [31], $I(t)$ est définie par l'équation suivante :

$$I(t, E) = [k_F N_0(E) + k_F N_{ion}(E) R(t, E) \rho_s(t)] \otimes \exp\left(\frac{-t}{\tau_F}\right), \quad 2-5$$

Où k_F et τ_F représentent respectivement la constante de vitesse et la durée de vie de fluorescence du composé, $\rho_s(t)$ la densité de paires (e,h) dans l'état singulet au temps t , N_0 le nombre initial de paires singulets et $R(t, E)$ la vitesse de recombinaison différée des paires ionisées, dont le nombre initial est N_{ion} . Dans cette équation, le premier membre de droite correspond à la fluorescence dite « prompte » alors que le second membre correspond à la fluorescence dite « différée ». La convolution par une exponentielle de décroissance radiative montre que toutes les observations se font au travers de l'émission de fluorescence, ceci quelle que soit la composante.

a) Composante prompte

Comme nous avons pu le voir dans le Chapitre 1, la composante prompte de la fluorescence correspond à la désactivation radiative des molécules excitées directement dans un état singulet S_1 par le passage d'une particule primaire, des électrons secondaires et par des transferts d'énergie du réseau. Elle est donc représentée par une loi de type exponentielle telle que :

$$I_p(t, E) = k_F N_0(E) \exp\left(\frac{-t}{\tau_F}\right). \quad 2-6$$

b) Composante différée

L'intensité du signal différé est obtenue en considérant la cinétique des paires (e,h) résultant de l'ionisation moléculaire, conduisant aux niveaux S₁ et T₁. Elle est de la forme :

$$I_d(t, E) = k_F N_{ion}(E) \rho_s(t) R(t, E) \otimes \exp\left(\frac{-t}{\tau_F}\right). \quad 2-7$$

En pratique, pour des temps suffisamment longs, supérieurs à 10τ_F, le comportement est essentiellement contrôlé par la vitesse du processus lent de recombinaison, ce qui donne :

$$I_d(t, E) \sim \eta_F \rho_s(t) R(t, E), \quad t \geq 10\tau_F, \quad 2-8$$

où η_F est le rendement de fluorescence. Pour illustrer cela, une représentation en échelle semi-logarithmique de l'intensité de fluorescence du paraterphényl soumis à des irradiations de protons de 2 MeV est donnée dans la Figure 2.12.

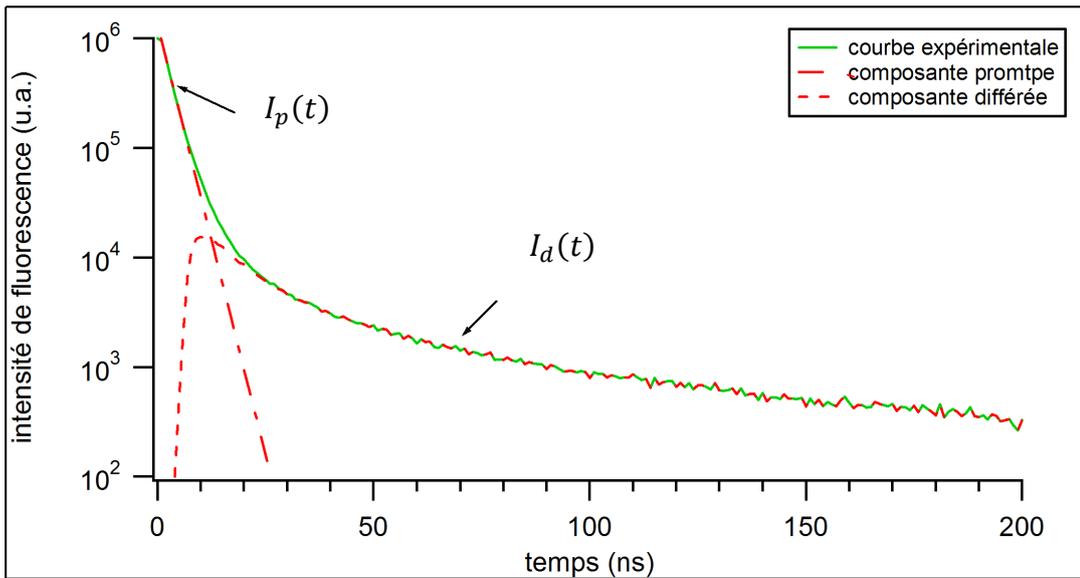


Figure 2.12 : Décomposition d'un déclin de fluorescence, en échelle semi logarithmique, du paraterphényl (p-TP) soumis à un bombardement de protons de 2 MeV.

III2 Etude cinétique de la recombinaison des paires de porteurs de charge

L'évolution temporelle d'une paire électron-trou isolée, en phase dense est régie, d'une part, par la diffusion relative des ions en présence de l'interaction coulombienne mutuelle et, d'autre part, par la probabilité de recombinaison par unité de temps λ(r) à la distance r de séparation [102,103]. En définissant la fonction de distribution n(r, t) comme la densité de probabilité de trouver une paire (M⁺, e⁻), formé

d'un trou et d'un électron, séparés par la distance r à l'instant t , on rappelle que l'évolution des paires est régie par l'équation de Debye-Smoluchowski du type :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} n(r, t) = D_{e,h} \Gamma_r n(r, t) - \lambda(r) n(r, t) + n_0(r) \delta(t), \\ \Gamma_r = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \left(\frac{2}{r} + \frac{r_c}{r^2} \right) \frac{\partial}{\partial r}, \quad r_c = \frac{e^2}{\epsilon k T}, \end{cases} \quad 2-9$$

où r_c est le rayon critique d'Onsager et Γ_r est l'opérateur différentiel de transport (cas isotrope). Le coefficient de diffusion relative des porteurs est représenté comme la somme des coefficients de diffusion de l'électron D_e et du trou D_h , telle que $D_{e,h} = D_e + D_h$, et $\lambda(r)$ s'exprime sous la forme d'une exponentielle selon :

$$\lambda(r) = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(\frac{-r}{r_0}\right), \quad 2-10$$

où r_0 représente le rayon caractéristique de recombinaison à laquelle on associe un temps caractéristique τ_0 . Cette forme particulière de la probabilité de recombinaison rends particulièrement efficace la recombinaison à courte distance (faible séparation).

Le premier terme du membre de droite de l'équation 2-9 représente la diffusion relative des paires dans le potentiel coulombien. Le second, quant à lui, représente les processus de neutralisation des paires, c'est-à-dire la disparition, par recombinaison à la distance r , selon la probabilité par unité de temps $\lambda(r)$. Enfin $n_0(r)$ est la fonction de distribution initiale résultant des processus primaires d'ionisation et de relaxation des paires de porteurs chauds ($E > kT$). Ainsi, le dernier terme en $\delta(t)$ s'annule pour des temps différents de 0. Pour des raisons évidentes, il ne sera pas pris en compte dans les calculs qui suivront.

On peut également définir la probabilité de survie $P(t)$ d'une paire électron-trou à l'instant t par :

$$P(t) = 4\pi \int_a^\infty r^2 n(r, t) dr, \quad 2-11$$

ainsi que la vitesse de recombinaison différée des paires $R(t)$, responsable de la loi de décroissance de la composante lente, selon l'équation :

$$R(t) = 4\pi \int_a^\infty r^2 \lambda(r) n(r, t) dr. \quad 2-11'$$

Dans les équations 2-11 et 2-11', la borne inférieure a de l'intégrale représente la distance de plus proches voisins, ou distance d'approche minimale, dans le milieu. D'après l'équation 2-9, nous pouvons distinguer deux régimes cinétiques limites :

- Un régime statique, où l'on considère que le transport relatif des porteurs est négligeable et dans lequel la recombinaison des paires a lieu à distance par « saut » durant le temps d'observation t selon la probabilité $\lambda(r)$.
- Un régime contrôlé par la diffusion lorsque le temps d'observation est suffisamment long.

La détermination des vitesses de recombinaisons des porteurs dans ces deux cas limites à été notamment étudié par J.-M. Jung [102] et P. Martin [104]. Nous ne donnerons donc ici qu'un bref aperçu des calculs à effectuer.

a) *Le régime « statique »*

Avec les conditions citées plus haut, le terme de diffusion de l'équation 2-9 est négligé et l'équation devient :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(r, t) = -\lambda(r)n(r, t),$$

et donc, $n(r, t) = n_0(r) \exp[-\lambda(r)t]$. 2-12

On peut alors définir $R(t)$ par :

$$R(t) = 4\pi \int_a^\infty r^2 \lambda(r) n_0(r) \exp[-\lambda(r)t] dr$$

Compte tenu des équations 2-10 et 2-12, $R(t)$ devient :

$$R(t) \propto t^{-(\alpha+1)},$$
 2-13

où $\alpha = r_0/b$; avec b la distance de thermalisation des électrons.

b) *Régime contrôlé par la diffusion*

Dans ce cas, il faut traiter l'équation cinétique 2-9 complète pour définir la forme de $n(r, t)$ la probabilité de survie d'une paire ainsi que sa vitesse de recombinaison. D'après les travaux de J.-M. Jung [102], la vitesse de recombinaison d'une paire, contrôlée par le processus de diffusion, est donnée par :

$$R(t) = \left(\frac{r_c^2}{4\pi D_{e,h}} \right)^{1/2} t^{-3/2} Q_{e,h},$$
 2-14

où $Q_{e,h} = 4\pi \int_a^\infty r^2 n_0(r) \exp\left(\frac{-r_c}{r}\right) dr$,

représente le rendement de non-recombinaison (séparation) de la paire. Il a été largement vérifié que ce régime cinétique est majoritaire notamment dans le cas d'irradiation de liquides organiques par des photons de basses énergies (VUV) [102-103]. Notons que ce type de régime est dominant dans les milieux faiblement liés ainsi qu'aux temps longs.

c) *Interactions multiples*

Si l'on considère le cas des grandes densités d'ionisation, il faut prendre en compte, dans l'équation du mouvement, un terme supplémentaire correspondant aux interactions multipaires. L'équation 2-9 devient alors :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(r, t) = D_{e,h} \left[\nabla_r^2 + \frac{r_c}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \right] n(r, t) - \lambda(r)n(r, t) - 2kc(t)n(r, t) + n_0(r)\delta(t), \quad 2-15$$

où le terme supplémentaire représente la neutralisation des paires initiales par les charges environnantes. Le terme $c(t)$ représente la concentration des espèces, positives et négatives ($c = c_+ = c_-$) et k une constante. Ce terme, négligé dans le cas où l'on considère des paires uniques, sera d'autant plus important que les zones en molécules activées seront denses (traces courtes et spurs).

La fonction de distribution $n(r, t)$ est alors obtenue en résolvant l'équation du mouvement des paires de charges suivante :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(r, t) = -[\lambda(r) + 2kc(t)]n(r, t),$$

$$\text{et} \quad n(r, t) = n_0(r) \exp[-\lambda(r)t] \exp \left[-2k \int_0^t c(\theta) d\theta \right]. \quad 2-16$$

En considérant une constante de vitesse d'ordre 2 ; c'est à dire que la vitesse de réaction varie avec la concentration des espèces ; l'évolution de la concentration en espèces activées est du type :

$$c(t) = \frac{c_0}{1+2kc_0t},$$

avec c_0 la concentration initiale des espèces.

En remplaçant $c(t)$ dans l'équation 2-16 on obtient :

$$n(r, t) = n_0(r) \exp[-\lambda(r)t] \exp(-[\ln(1 + 2kc_0t)]_0^t),$$

$$n(r, t) = n_0(r) \exp[-\lambda(r)t] (1 + 2kc_0t)^{-1}. \quad 2-17$$

Finalement, la vitesse de recombinaison des paires créées dans les zones à forte densité d'ionisation prend alors la forme finale :

$$R(t) = \frac{1}{1+2kc_0t} 4\pi \int_0^\infty r^2 \lambda(r) n_0(r) \exp[-\lambda(r)t] dr, \quad 2-18$$

$$\text{soit} \quad R(t) \propto \frac{1}{1+2kc_0t} t^{-(\alpha+1)}, \text{ selon 2-13.} \quad 2-18'$$

Les recombinaisons multipaires étant favorisées dans les zones denses, nous pouvons considérer que c_0 est suffisamment grand (à temps long, $2kc_0t \gg 1$) pour que l'équation 2-18' se simplifie sous la forme :

$$R(t) \propto \frac{1}{2kc_0} t^{-(\alpha+2)}. \quad 2-19$$

En résumé, cette étude cinétique nous permet de définir trois tendances fondamentales qui concernent la vitesse de recombinaison des paires de charge. En effet, $R(t)$ semble prendre différentes formes selon que la densité d'ionisations au sein du milieu soit importante ou non, mais également selon que le milieu soit caractérisé par la diffusion ou non. Dans tous les cas, $R(t)$ et par conséquent $I(t)$, suivront des lois en puissance de type t^{-n} où la valeur de n est déterminée par la nature et les caractéristiques du milieu et du rayonnement incident.

II2 Technique d'observation

Comme évoqué en introduction à ce chapitre, l'obtention de déclin de fluorescence expérimentaux doit faire l'objet d'un soin tout particulier, ceci afin que les courbes obtenues soient exemptes de tout artefact lié à la détection. Ceci est un point fondamental de notre étude, sans lequel la confrontation avec notre approche théorique n'aurait pas de sens. De ce point de vue, la méthode de comptage de photon unique corrélé en temps (TCSPC)⁶ représente le meilleur choix.

La réalisation des échantillons (synthèse, réalisation de cristaux ou de films liquides ou solides) doit également être réalisée avec le plus grand soin, partant de matériaux souvent nouveaux et aux comportements mécaniques inconnus, notamment par la bonne maîtrise des paramètres que sont : la pureté, l'ordre ou la température.

II21 Méthode de comptage de photon unique corrélé en temps

Afin de bénéficier d'une sensibilité maximale pour la détection ainsi que d'une dynamique importante, de 3 à 5 décades entre les intensités maximales et minimales du signal, dans la plage d'analyse utilisée (de la nanoseconde à la microseconde), il convient d'utiliser la technique TCSPC, basée sur l'utilisation d'un photomultiplicateur rapide à faible courant d'obscurité en régime de comptage de photons (voir Annexe II), monté en coïncidence avec la source d'excitation. Cette technique, que nous allons décrire maintenant, permet de mesurer des déclin de fluorescence de manière indirecte, au travers de la distribution des instants d'arrivés des photons de fluorescence au photomultiplicateur (PM). L'utilisation de cette technique, en dehors du fait qu'elle donne accès à une très bonne résolution temporelle, permet d'éviter les phénomènes de sur-illuminations et donc de saturation des PM se manifestant lors des mesures de fluorescence en direct. En effet, le fait que les PM aient une réponse non linéaire avec le flux de photons incident induit des biais au niveau des mesures des déclin de fluorescence. Cette saturation se traduit alors par une atténuation des courbes de déclin au niveau du maximum de fluorescence, c'est-à-dire à temps court, et une surestimation de la composante lente. Une illustration de ce phénomène est représentée sur la Figure 2.13.

⁶ TCSPC pour « Time-Correlated Single-Photon Counting » ou méthode de comptage de photon unique corrélé en temps.

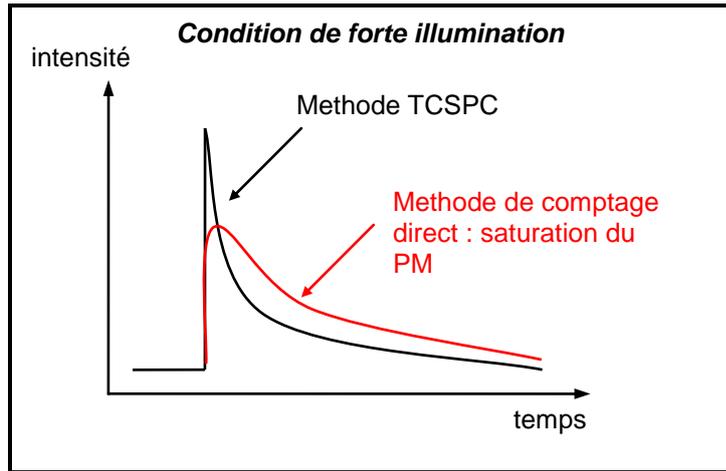


Figure 2.13 : Schéma représentatif des réponses d'un photomultiplicateur (PM), soumis à une forte illumination, en comptage direct et en régime de type photoélectron unique (PEU).

Le principe de cette technique est illustré dans la Figure 2.14. Il repose sur le fait que la probabilité de détecter un photon de fluorescence à l'instant t après une excitation est proportionnelle à l'intensité de fluorescence à cet instant. Ainsi, on mesure la différence de temps Δt entre l'impulsion excitatrice au temps t_0 et la détection d'un photon au temps t_1 à l'aide d'un convertisseur temps amplitude (CTA). Celui-ci va alors générer une impulsion dont la hauteur est proportionnelle à l'intervalle de temps $\Delta t = t_1 - t_0$. Les données sont ensuite analysées et stockées dans un analyseur multicanaux (AMC) qui va incrémenter d'une unité le canal correspondant à la hauteur de l'impulsion du CTA. Après un grand nombre de cycles, on reproduit l'histogramme des hauteurs d'impulsion du CTA, c'est-à-dire à l'histogramme des instants d'arrivée des photons de fluorescence identifié à la grandeur expérimentale « intensité de fluorescence $I(t)$ ».

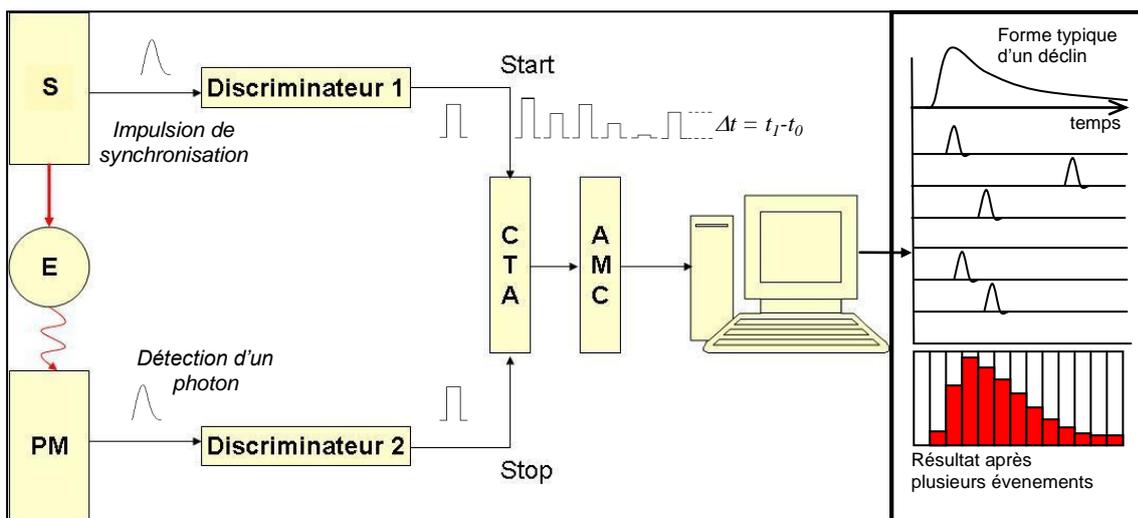


Figure 2.14 : Schéma du principe de la technique de comptage de photon unique corrélés en temps. S : source d'irradiation, E : échantillon, CTA : Convertisseur Temps Amplitude, AMC : Analyseur MultiCanaux.

Notons que le nombre de photons de fluorescence détectés doit représenter au maximum 5 % du nombre d'impulsions d'excitation, de manière à ce que la probabilité de détecter simultanément deux photons de fluorescence par impulsion excitatrice soit négligeable. Dans le cas contraire, la statistique de comptage serait faussée et la forme du déclin s'en verrait affectée.

II22 *Mise en forme et paramètres d'échantillons*

Les expériences réalisées ont nécessité, selon les besoins, une mise en forme particulière des échantillons. Nous avons voulu dans un premier temps réaliser des études sur des échantillons purs, sous forme solide et/ou liquide. Nous avons alors différents choix de mises en forme :

a) Solide sur substrat de tantale

De tels échantillons ont été utilisés lors des excitations par des ions. La technique consiste ici à faire fondre environ 2 mg de produit de 1 cm². Une fois le produit fondu, il est étalé sur le substrat de tantale. Nous le laissons ensuite refroidir à température ambiante pendant plusieurs heures (Figure 2.15) afin que celui-ci puisse lentement se re-solidifier. Cette technique de mise en forme nous permet d'obtenir des échantillons solides fins, avec une épaisseur comprise entre 20 et 30 microns, également translucides dans certains cas. Ainsi, nous pouvons espérer collecter la totalité de la fluorescence émise, pour des dépôts d'énergie que l'on considèrera comme constants et relativement faibles pour des ions d'énergie suffisamment élevée. Le tantale a été choisi comme substrat car il est inerte aux rayonnements. En effet, afin de vérifier la neutralité du substrat, nous l'avons préalablement soumis à des irradiations de proton et alpha. Il en est ressorti aucune scintillation de celui-ci.



Figure 2.15 : Couche fine solide de $OxP(C_8)_3-Br$ déposée sur un substrat de tantale ($e \approx 20\mu m$).

Le point de fusion de nos produits se situant autour de 100°C, il a été relativement aisé d'étudier leurs réponses à l'état liquide. Pour cela nous avons mis en place un système de porte échantillon chauffant (décrit par la suite), permettant de garder, durant toute l'expérience, le produit sous forme liquide (Figure ci-dessous).

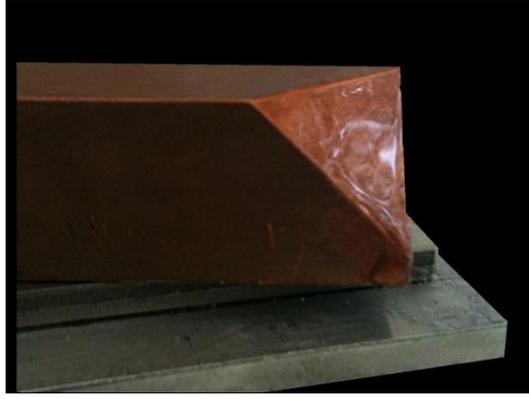


Figure 2.16 : Film de $OxImC_{16}-PF_6$ chauffé à $T > T_f$ sur porte échantillon chauffant en cuivre puis solidifié.

b) Solide sous forme de pastille

Ces échantillons, plus épais, ont été utilisés lors des expériences de discrimination neutron gamma de manière à englober l'ensemble de la courbe de Bragg lors des interactions primaires. Il est également important que les interactions γ puissent se faire correctement en volume, ceci en raison de libres parcours importants.

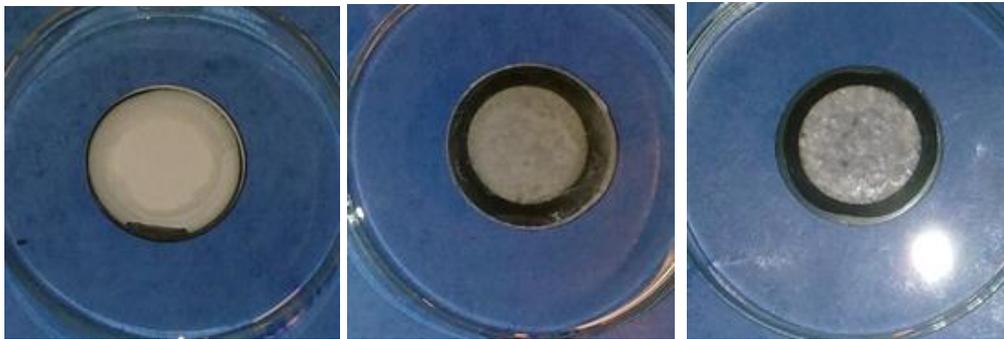


Figure 2.17 : de gauche à droite : pastilles de $OxImC_{16}-Br$, $OxImC_{16}-PF_6$ et $OxImC_{16}-Tf_2N$.

Les LIS utilisés ont tout d'abord été fondus puis refroidis lentement. De cette manière, nous avons obtenu des pastilles solides de 5mm d'épaisseur et d'un diamètre égal à 1cm. On remarque, d'après la Figure 2.17, une différence au niveau de la transparence des pastilles selon la nature du LIS. Ceci aura certainement une influence, notamment sur la quantité de lumière détecté par les PM.

c) Dilution dans une matrice de polyméthacrylate de méthyle

Afin de répondre au mieux au cahier des charges du projet *Neutromania*, notamment au niveau de la transparence et de la mise en forme, nous avons choisi de diluer des LIS dans une matrice plastique (Figure 2.18). Ceci a été réalisé par

dilution du $OxImC_{16}PF_6$ à 10, 20, 30 et 40% dans du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [70].

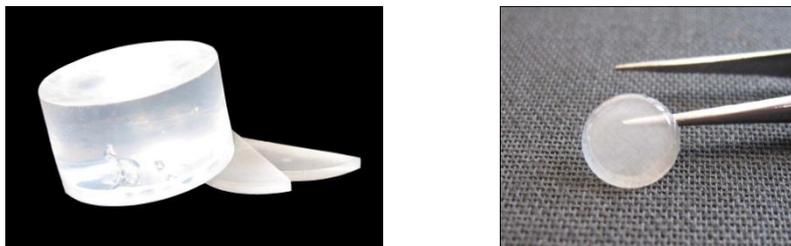


Figure 2.18 : $OxImC_{16}PF_6$ dissous à 40% dans une matrice de PMMA.

III IRRADIATION DE PARTICULES CHARGEES

Les expériences d'irradiation de particules chargées ont été réalisées auprès de la plate-forme « faisceau d'ions » de l'InESS de Strasbourg. Un accélérateur Van De Graaff nous délivre un faisceau continu de protons ou alphas sous une tension de 1 à 4 MV. Son fonctionnement ainsi que ses caractéristiques techniques seront décrits plus tard. Nous y avons adapté une ligne pulsée dédiée aux mesures de fluorescence avec une résolution temporelle nanoseconde.

La technique expérimentale permet de suivre l'évolution de la fluorescence dans le temps après une excitation produite par un faisceau de protons ou d'héliums. Le montage se compose principalement d'une source d'ions (l'accélérateur), équipé d'un générateur d'impulsions nanosecondes, et d'un photomultiplicateur, le tout étant sous vide afin que le faisceau d'ions n'interagisse pas avec les molécules de l'air. Le dispositif de mesure, déjà décrit, nous donne accès à la distribution des instants d'arrivée des photons de fluorescence sur la photocathode d'un photomultiplicateur, fonctionnant en régime de comptage de photoélectron unique (PEU). Il est composé de trois parties :

- Une première, que l'on appellera la chaîne d'excitation de l'échantillon E, constituée d'une source d'excitation S, permettant de pulser le faisceau initialement continu, et d'un premier discriminateur (ORTEC 584) relié à la borne START du Convertisseur temps/amplitude CTA (ORTEC 566).
- Une seconde, que l'on appellera la chaîne de fluorescence, constituée d'un photomultiplicateur à fort gain (HAMAMATSU R32-35), fonctionnant en régime PEU et d'un second discriminateur (ORTEC 584) relié à la borne STOP du CTA.
- Une troisième, la chaîne de contrôle du champ magnétique, constituée d'électroaimants (A) placés de part et d'autre du porte échantillon. Cette partie du dispositif est utilisée pour les expériences de mesure de fluorescence sous champ magnétique.

III1 La source d'excitation

La source d'excitation utilisée dans cette étude est l'accélérateur Van De Graaff de l'InESS de Strasbourg. Cet accélérateur permet d'obtenir des rayonnements chargés allant du proton au xénon. Dans la pratique, le meilleur fonctionnement est obtenu avec des particules légères telles que des particules alpha ou des protons.

III11 Principe de fonctionnement de l'accélérateur Van de Graaff

Il s'agit d'un accélérateur de particules de type électrostatique qui produit des faisceaux d'ions continus. Il est composé, comme pour la plupart des accélérateurs de ce type, d'une source (Figure 2.19) portée à la haute tension, d'un tube accélérateur, d'un système de sélection ionique et de voies de faisceau. La partie à la haute tension est placée ici dans une enceinte métallique renfermant un gaz neutre (SF_6) qui joue le rôle d'isolant électrique afin d'éviter les claquages avec le reste du bâti. Les ions, à la sortie du tube accélérateur, sont focalisés grâce à un quadripôle électrostatique. Le faisceau ainsi obtenu est ensuite dévié par un aimant de sortie puis envoyé vers une des trois lignes de faisceaux disponibles (Figure 2.20).

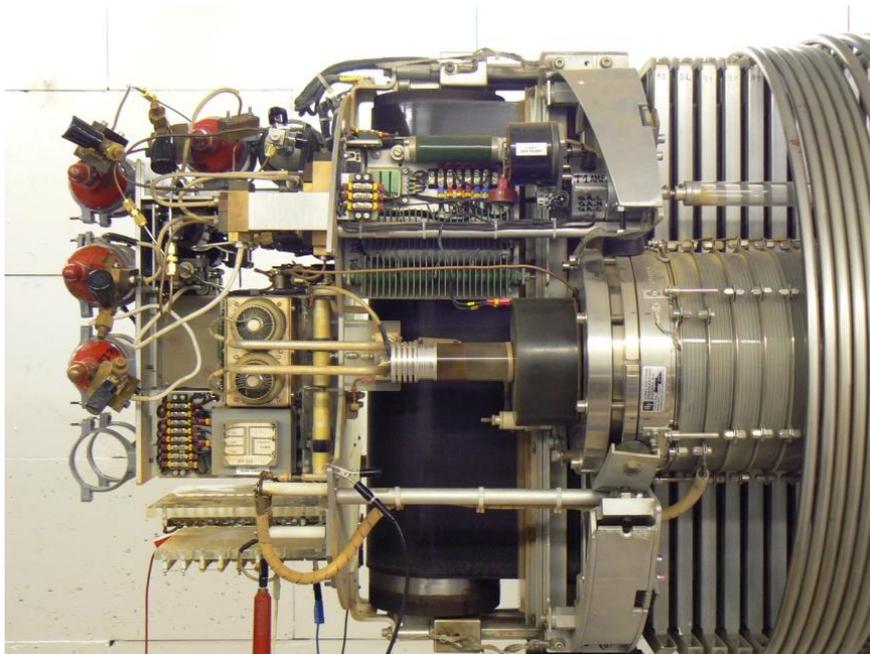


Figure 2.19 : Terminal haute tension de l'accélérateur.



Figure 2.20 : Ligne de faisceau dédiée à la radiolyse pulsée.

Caractéristiques techniques :

Tension d'accélération : 1 à 4 MV.

Faisceaux disponibles : ions sous forme gazeuse : H, D, ^3He , ^4He , C, N, O...

Courant : du nA à quelques dizaines de μA .

III12 Générateur d'impulsions

Comme nous l'avons précisé plus haut, nous devons disposer d'une source d'ion pulsé nanoseconde afin d'obtenir des déclins de fluorescence avec cette même résolution temporelle. Le faisceau d'ions étant continu à la sortie de l'accélérateur, nous avons mis en place un système de pulsing présenté sur la Figure 2.21. Une étude de faisabilité a été réalisée au préalable par H. Gress et al. [105].

Le fonctionnement de ce montage est basé sur le principe d'une déflexion périodique et rapide d'un faisceau continu, devant une fente K de sortie fine. Pour cela, le faisceau incident est tout d'abord dévié par un champ magnétique \vec{B} permanent, puis l'application d'un champ électrique \vec{E} périodique va ensuite modifier la trajectoire du faisceau afin que celui-ci balaye la fente de sortie périodiquement (Figure 2.21). Ceci permet une irradiation périodique de l'échantillon, qui est définie par la fréquence des flashes électriques créés par une lampe à décharge dans l'hydrogène, couplée aux

plaques de déviation électriques. Nous avons choisi de placer en amont du déflecteur magnétique, deux diaphragmes (C) de 1 mm de diamètre afin de réduire la taille ainsi que la dérive horizontale et verticale du faisceau. La Figure 2.22 présente une photo du montage mis en place sur la ligne de faisceau.

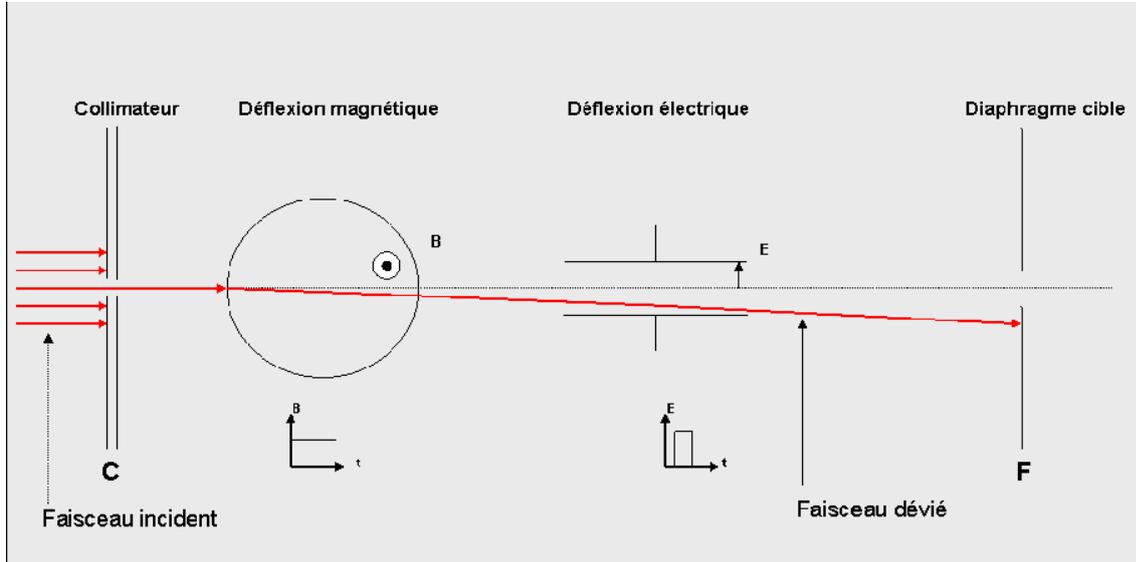


Figure 2.21 : Principe de fonctionnement du générateur d'impulsion.



Figure 2.22 : Ligne de faisceau dédiée aux études de fluorescence (Institut d'Electronique des Solides et des Surfaces). 1 : déflexion magnétique (électroaimants), 2 : déflexion électrique, 3 : fente de sortie, 4 : chambre de détection (avec porte échantillon).

a) *Déflexion magnétique*

Celle-ci est produite par un électroaimant, constitué de deux bobines branchées en série qui délivre en champ magnétique orthogonal à la trajectoire des ions incidents. Ses deux pôles sont de forme sphérique de diamètre égal à 2.5cm et espacés l'un de l'autre de 1.5cm. Ceci à pour effet de dévier les ions de leur trajectoire avec un angle θ , comme présenté sur la Figure 2.23. En considérant les particules comme non relativistes dans la gamme d'énergie utilisée et en tenant compte de la force de Lorentz, notée \vec{F} sur la Figure 2.23, la trajectoire d'une particule, de masse m , de charge q et de vitesse \vec{v} , dans un champ d'induction magnétique constant \vec{B} formera un cercle de rayon R tel que :

$$R = \frac{mv}{qB} . \quad 2-20$$

Ainsi, en considérant que l'angle θ soit faible, la déviation δ du faisceau, obtenu à une distance l est de la forme :

$$l \tan \theta = \delta \Rightarrow \delta = l \frac{2r}{R} , \quad 2-21$$

ou encore, en tenant compte du fait que $v = \sqrt{\frac{2E_c}{m}}$:

$$\delta = \frac{2lrqB}{\sqrt{2E_cm}} , \quad 2-22$$

où \vec{B} représente le champ magnétique, E_c l'énergie cinétique des particules incidentes et r le rayon des bobines. On en déduit donc que :

$$B = \frac{\delta \sqrt{2E_cm}}{2lrq} . \quad 2-23$$

La Figure 2.24 nous informe sur la valeur de la tension à appliquer aux bobines pour obtenir le champ \vec{B} . Ainsi, pour un faisceau de protons de 2 MeV par exemple, avec une déviation δ de 3 mm, sur une distance l égale à 1m, le champ magnétique \vec{B} à appliquer est de 24,52 mT (avec $2r = 2.5.10^{-2}$ m). On a alors constaté qu'il fallait appliquer au niveau de l'électroaimant une tension de 0,30V.

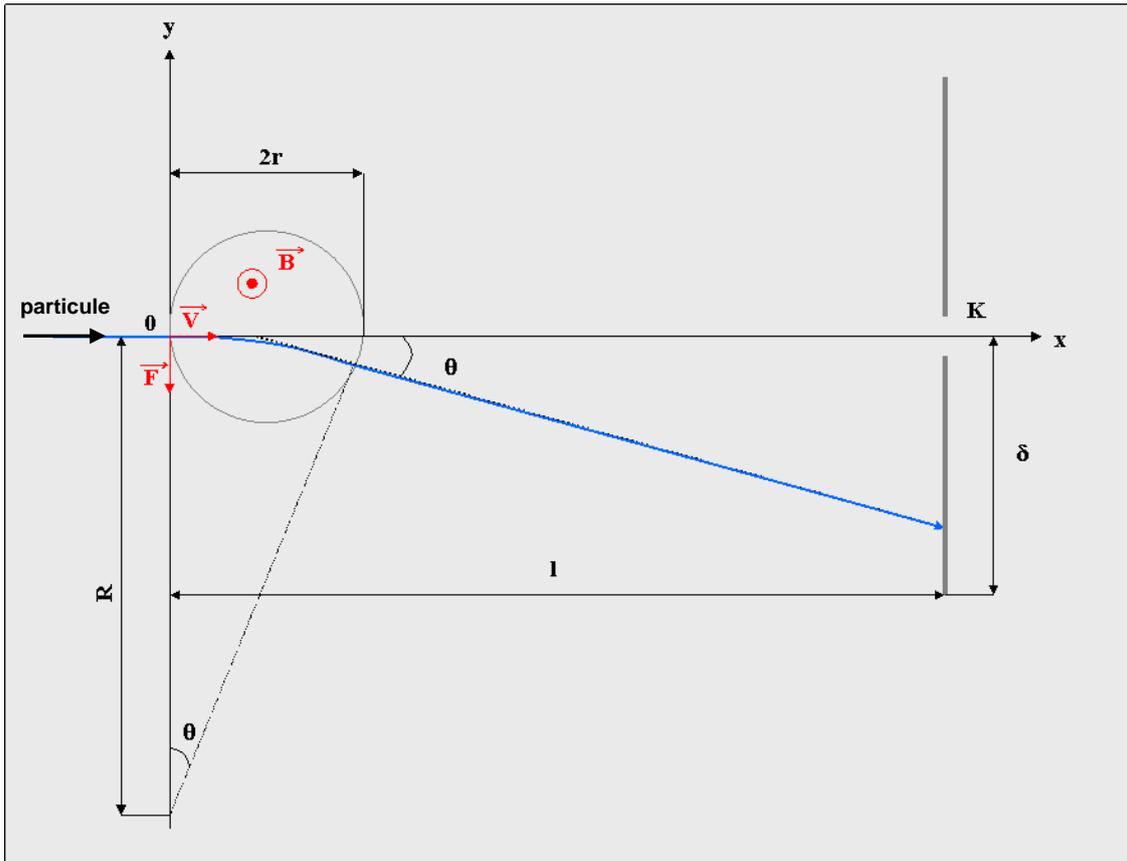


Figure 2.23 : Principe de la déflexion magnétique.

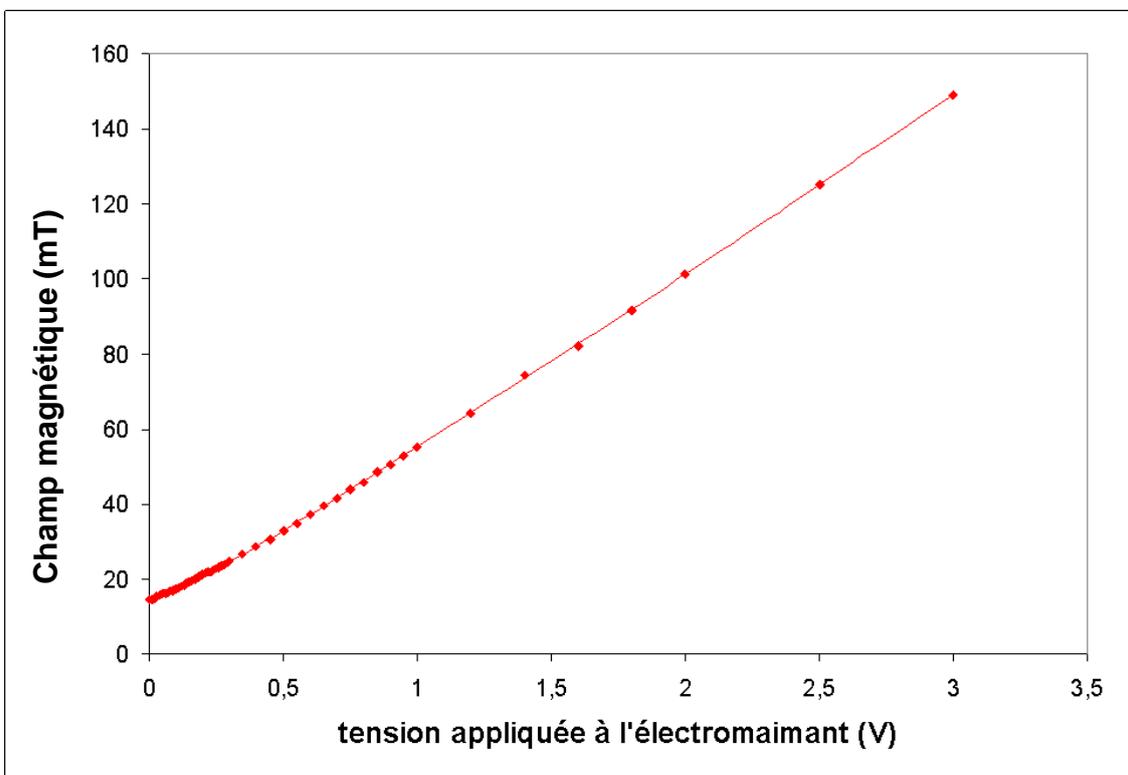


Figure 2.24 : Champ magnétique générée par l'électroaimant en fonction de la tension appliquée.

b) Déflexion électrique

La déflexion électrique est obtenue par l'application d'une impulsion haute tension (quelque kV/ns) sur les plaques d'un condensateur situées de part et d'autre de la trajectoire du faisceau. Une photographie du système est présentée dans la Figure 2.25. Cette impulsion est délivrée par la lampe à décharge dans l'hydrogène, dont les caractéristiques sont décrites par C. Fuchs et R. Henck [106]. La lampe à décharge, présentée sur la Figure 2.26, est constituée de deux électrodes placées dans de l'hydrogène et dont la distance de séparation nous permet d'ajuster la fréquence de répétition des impulsions, d'une dizaine à une centaine de kHz. Lorsque la tension entre les électrodes atteint sa valeur limite (tension de claquage), une décharge électrique a lieu. Dans les conditions optimales, il est possible d'obtenir des pics nanoseconde, c'est-à-dire une impulsion en tension dont largeur à mi-hauteur (FWHM) est de 1 ns (Figure 2.27). Dans la pratique, les propriétés de cette décharge dépendent de plusieurs facteurs comme la nature et la forme des électrodes mais également de la nature et de la pression du gaz. Cette technique a été mise au point par Voltz et Klein [107] afin d'étudier les déclins de fluorescence avec une résolution temporelle nanoseconde. Le signal délivré par la lampe flash est également utilisé comme impulsion de déclenchement (START) au niveau du CTA, ceci après atténuation.

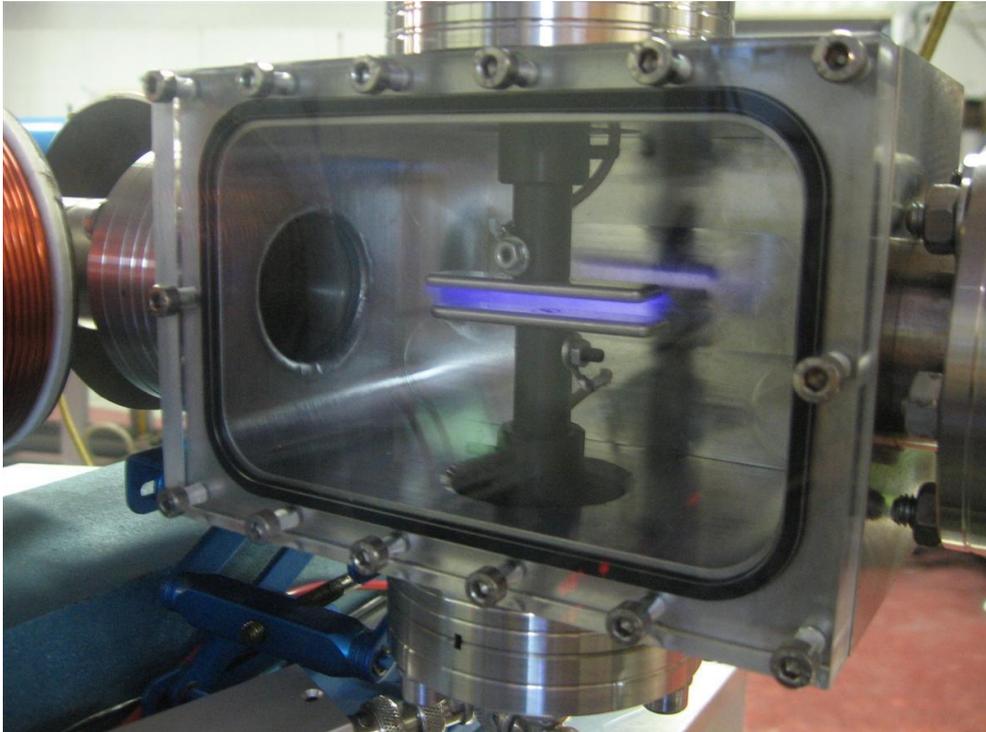


Figure 2.25 : Ionisation de l'air résiduel entre les deux plaques chargées du système de déflexion électrique.

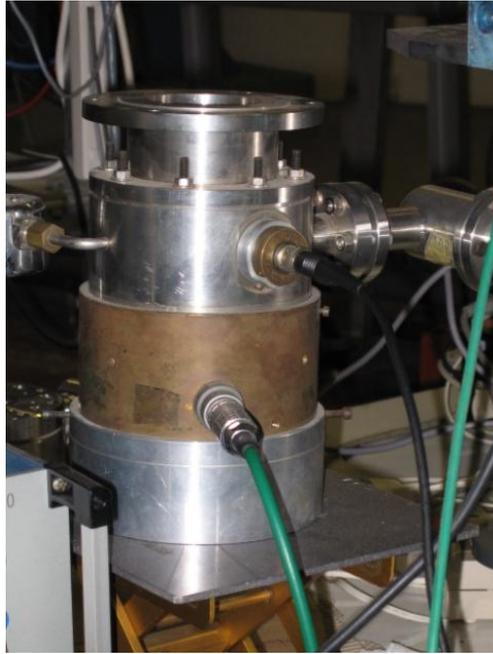


Figure 2.26 : Lampe à décharge dans l'hydrogène.

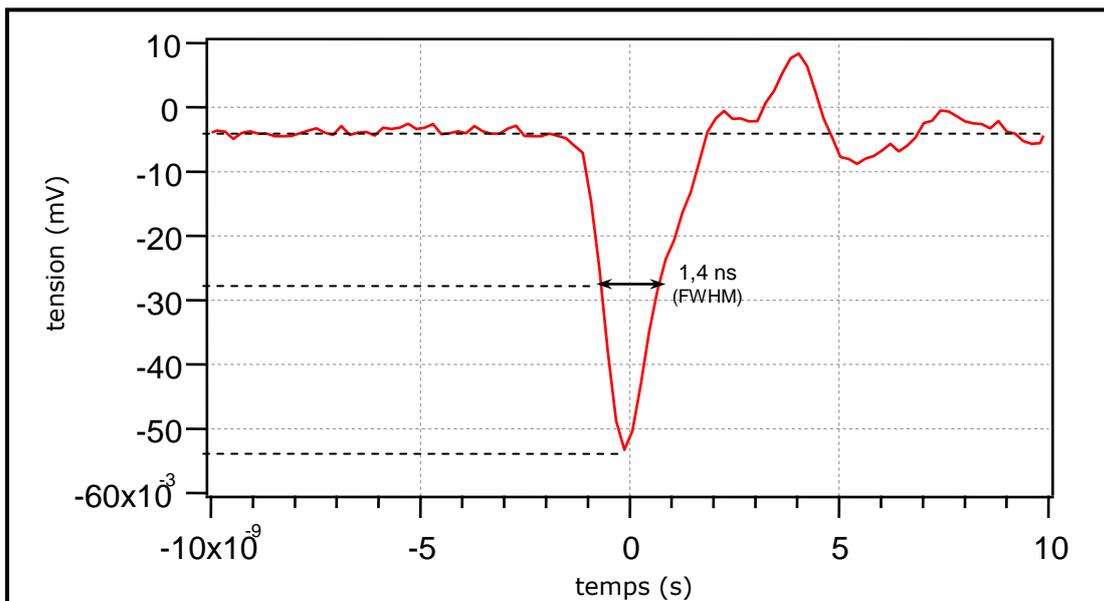


Figure 2.27 : Impulsion électrique, après atténuation, générée par la lampe à décharge dans l'hydrogène.

III2 La chaîne de fluorescence

Le porte échantillon est placé à 45° entre le faisceau et le photomultiplicateur, de manière à ce qu'un maximum de photons de fluorescence soit collecté. Les photons de fluorescence sont collectés au niveau de la photocathode d'un photomultiplicateur diaphragmé de manière à ne compter qu'un seul photon à la fois. Nous avons, par la

suite, mis en place un système de porte échantillon chauffant, permettant de mesurer la fluorescence de recombinaison en fonction de la température. Ce système est composé d'une cartouche chauffante (FIREROD®, Watlow), placée à l'intérieur d'un porte échantillon en cuivre et dont la température maximale est de 250°C.

IV IRRADIATION PAR DES PHOTONS DE HAUTES ENERGIES

L'irradiation par des photons de haute énergie (X, γ) suppose l'utilisation de sources radioactives naturelles (type ^{60}Co , ^{137}Cs), ou de générateurs de rayons X, pour lesquels l'activité et/ou le flux sont constants durant la durée de l'expérience. D'un point de vue théorique, mais aussi instrumental, la mesure de la réponse temporelle d'un système ne peut se faire qu'en régime d'excitation impulsionnel soit, dans le cas idéal, par une excitation de Dirac. Dans la pratique, comme nous l'avons vu précédemment, on assimile à une impulsion de Dirac toute excitation dont la largeur temporelle est très inférieure au temps de réponse du système excité. Cette condition n'est évidemment pas satisfaisante lors d'une excitation à flux constant qui, en théorie, interdit toute mesure expérimentale en résolution temporelle. Cette impossibilité peut néanmoins être contournée, comme montré pour la première fois dans ce travail.

Il est question ici d'un dispositif de mesure de fluorescence, en résolution temporelle nanoseconde, destiné aux irradiations de photons de haute énergie (X et γ). Celui-ci est présenté sur la Figure 2.28 et a été réalisé par Till Sohler [108] dans le cadre de son stage de master 2 au sein de notre laboratoire. Il est basé sur le même principe que celui destiné aux irradiations de particules chargées, à la différence que celui-ci concerne des irradiations continues et non plus pulsées. Ainsi, le signal <START> est délivré par les impulsions issues d'un photomultiplicateur détectant les photons émis dans les premières nanosecondes du déclin de fluorescence. Ces impulsions correspondent à des événements à plusieurs photons arrivant simultanément au photomultiplicateur (forte intensité aux temps courts). Un second photomultiplicateur, diaphragmé, est utilisé comme compteur de photons, tout comme dans le dispositif précédent. Le déclin de fluorescence est ainsi relevé par corrélation du photon de fluorescence émis à temps long aux photons émis dans les premières nanosecondes du déclin et fixant l'instant initial du <START> (voir Figure 2.29).

Dans cette expérience, la source S est une source radioactive scellée de ^{60}Co (ou de ^{137}Cs) émettrice de photons γ de 1.17 et 1.33 MeV (ou 662 keV). L'activité de ces sources est telle que le temps séparant deux excitations reste supérieur ou du même ordre de grandeur que la fenêtre d'étude (1 microseconde). Ceci évite le recouvrement de deux ou plusieurs événements d'excitation lors des acquisitions, qui aurait pour conséquence une reconstruction erronée de l'histogramme des instants d'arrivée des photons et donc du déclin de fluorescence.

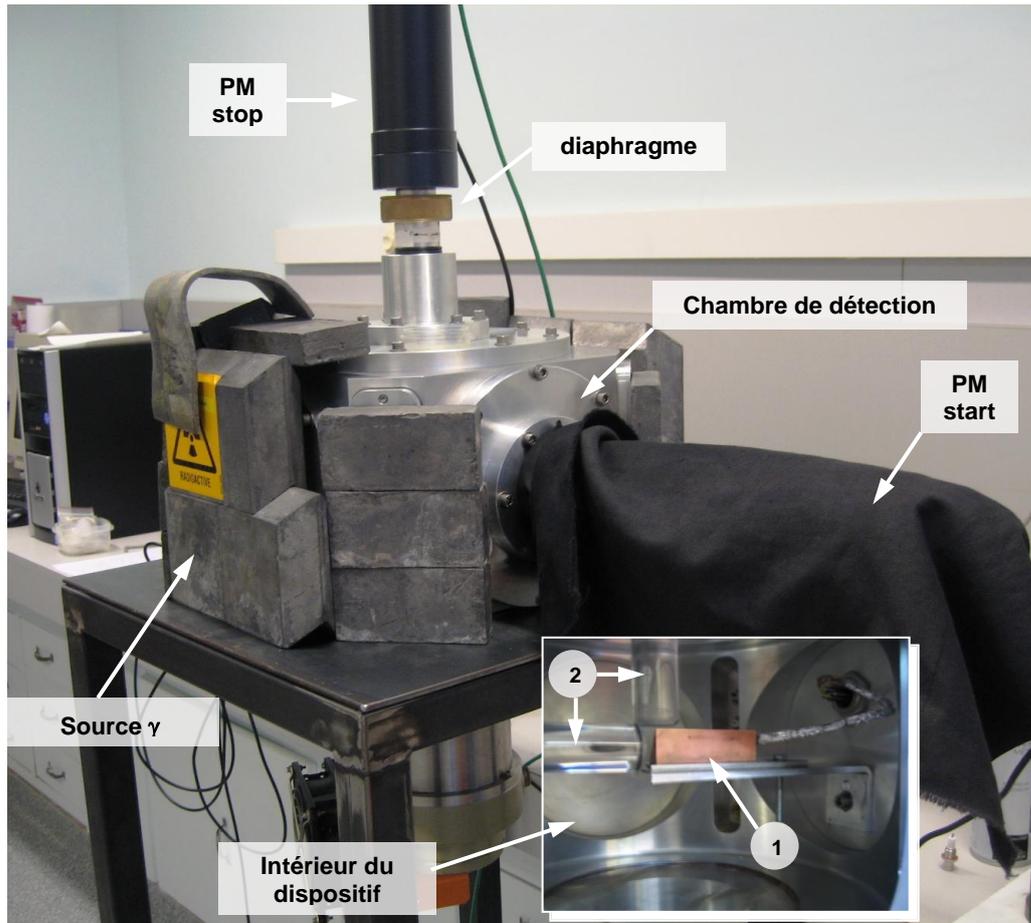


Figure 2.28 : Dispositif de mesure de fluorescence dédié aux irradiations de particules non-chargées. 1 : porte échantillon chauffant, 2 : guides de lumière.

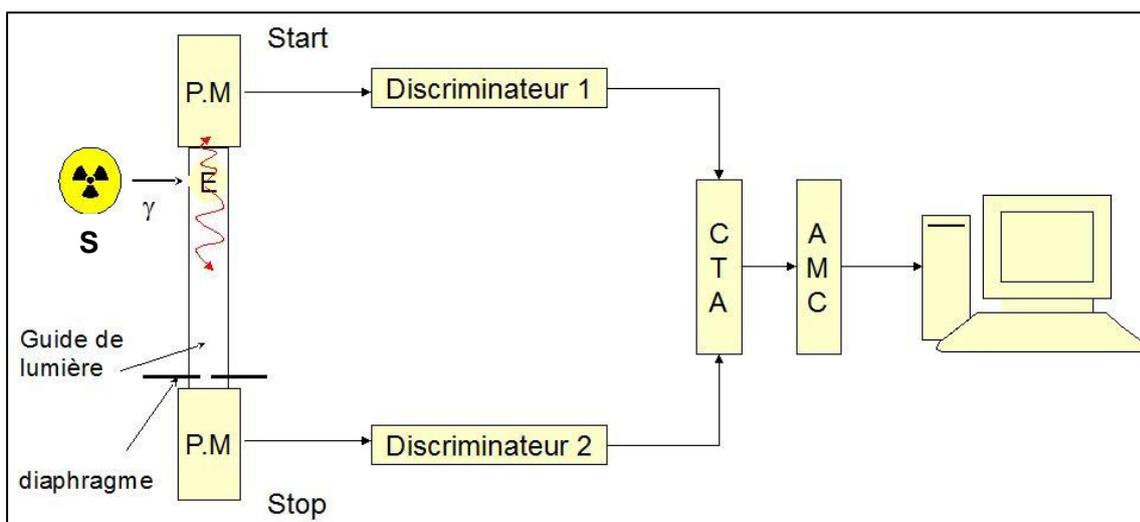


Figure 2.29 : Schéma du principe de la technique de comptage de photon unique corrélée en temps pour des irradiations de particules non-chargées. S : source de ^{60}Co , E : Echantillon, CTA : Convertisseur Temps Amplitude, AMC : Analyseur MultiCanaux.

Non seulement Dieu joue aux dés mais il les jette parfois là où on ne peut les voir.

Stephen Hawkins.

Chapitre 3

LUMINESCENCE DE SCINTILLATEURS ORGANIQUES MODELES – ETUDE PRELIMINAIRE

Les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre s'inscrivent dans la continuité des recherches élaborées dans notre laboratoire. Ils complètent les données expérimentales déjà obtenus notamment en ce qui concerne les cristaux organiques [25,39,102-104]. Cette étude préliminaire, de quelques scintillateurs largement connus et utilisés dans le domaine de la scintillation organique, à été menée avec différents types de rayonnements (alpha, proton, gamma) et pour différentes énergies de faisceau, de manière à valider nos différents plateaux d'expériences. Ils seront également considérés par la suite comme des systèmes modèles pour l'étude des LIS.

I PRESENTATION DES SCINTILLATEURS MODELES

Les phénomènes de recombinaisons des paires (e,h) varient avec la nature du scintillateur et notamment avec la mobilité des charges au sein de celui-ci. C'est pourquoi nous avons jugé intéressant d'étudier dans un premier temps, la réponse de différents types de scintillateurs organiques à savoir un scintillateur solide cristallin pur, le paraterphényle (p-TP) et deux scintillateurs binaires (ou ternaire), le NE-213 (scintillateur liquide utilisé aujourd'hui pour la discrimination neutron gamma) et le BC-418 (plastique), contenant le même type de molécule scintillante. L'étude des différents déclins de fluorescence du NE-213 nous permettra également de définir les

caractéristiques physico-chimiques nécessaires à une bonne discrimination entre les neutrons et les photons gamma.

I1 Cristal organique : le paraterphényle

Les résultats que nous présentons dans cette thèse concernent des échantillons de p-TP sous forme cristalline. Ceux-ci ont été obtenus par la méthode de Bridgman après purification du composé par la technique de fusion de zone [104]. Nous avons choisi le p-TP en raison de son important rendement de scintillation et de sa durée de vie de fluorescence courte, propriété essentielle par le fait que le déclin n'est alors pas « masqué » trop longtemps par la composante prompte.



Figure 3.1 : Molécule de p-TP



Figure 3.2 : cristal de p-TP obtenu par fusion de zone

D'autre part, de nombreuses études ont déjà été réalisées par le passé sur des cristaux de p-TP, notamment au sein de notre équipe en ce qui concerne leurs réponses sous irradiations. P. Martin *et al.* ont défini, suite à l'observation de la fluorescence prompte émise lors d'irradiations de photons VUV, un temps de vie de fluorescence de 3.8 ns pour le p-TP, sous forme cristalline [104]. L'observation de la fluorescence différée, cette fois-ci, leur a permis de définir une énergie seuil égale à $E_0^{(p-TP)} = 8 \pm 0,2$ eV pour le p-TP cristallin et à $E_0^{(liq)} = 8,5 \pm 0,2$ eV pour une solution de p-TP à 10^{-3} M dans du cyclohexane, au-delà de laquelle les systèmes moléculaires organiques solides et liquides présentent une émission de fluorescence différée dans le temps et attribuée à la recombinaison géminée retardée des paires de charges. Notons que dans le cas du liquide, cette énergie a été attribuée au seuil d'ionisation du solvant. Une partie différée a également été observée pour des énergies inférieures à ce seuil, cependant celle-ci n'est pas modulée par un champ magnétique. Ces mêmes auteurs ont également pu observer une différence notable entre ces deux milieux, notamment lors d'expériences en modulation magnétique, où il a été constaté que la relaxation des spins des paires de porteurs de charge dans les solides diffère de celle observée dans les liquides.

I2 Scintillateur plastique : BC-418

Il s'agit d'un plastique scintillant ternaire commercialisé par Bicron Saint-Gobain, composé d'une base de polyvinyltoluène (PVT) et contenant, à priori, deux dopants : le p-TP ainsi qu'un dérivé de la famille des oxadiazole (2,5-bis-(styryl-4)-oxadiazole). Il présente un front d'absorption de 220 à 240 nm de 266 à 280 nm et autour de 307 nm et émet dans l'U.V. aux alentours de 360 nm [25]. Ce scintillateur est utilisé notamment pour son temps de réponse très rapide, de l'ordre de la nanoseconde et présente une composante différée relativement faible.

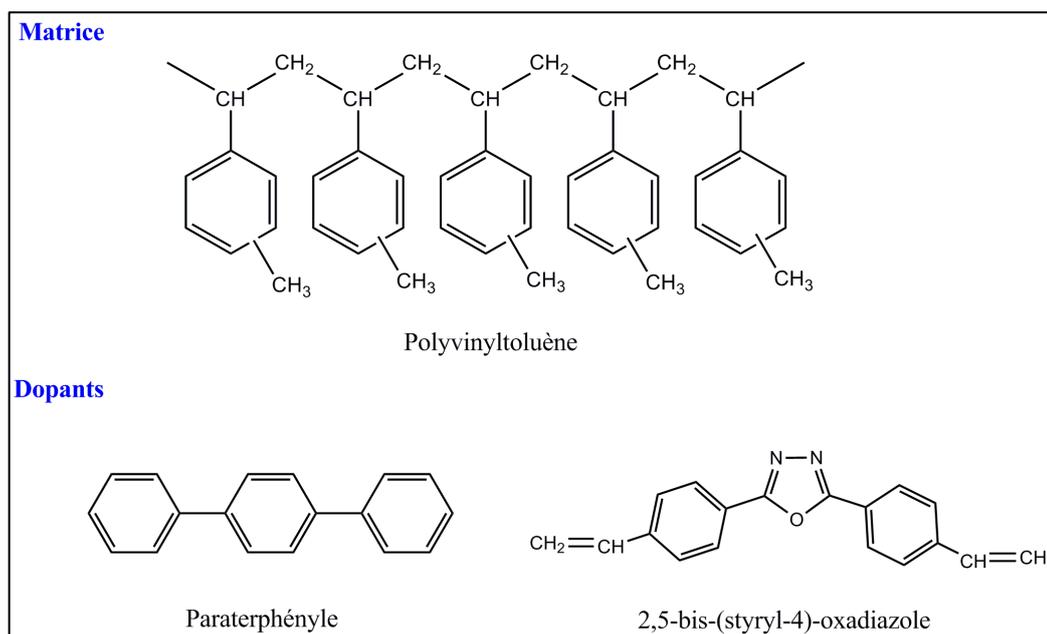


Figure 3.3 : Constituants du BC-418.

Compte tenu de l'épaisseur très réduite de ce scintillateur (film d'épaisseur égale à 10 μm), nous avons pu l'utiliser afin d'étudier l'influence du dépôt d'énergie sur la fluorescence de recombinaison.

I3 Scintillateur liquide : NE-213

Ce scintillateur liquide, composé d'un solvant principal, le xylène, un solvant secondaire, le naphthalène ainsi que deux solutés à savoir le PPO et le POPOP, comme nous l'avons déjà décrit dans le chapitre précédent, doit être placé dans une cellule scellée afin de pouvoir réaliser nos expériences sous vide. La solution est alors placée dans une ampoule en Pyrex (Figure 3.4) et a été préalablement dégazée afin de supprimer le dioxygène, qui a pour effet d'inhiber la fluorescence.



Figure 3.4 : Ampoule contenant du NE-213, spécialement créée pour les irradiations de particules chargées.

Ce scintillateur étant utilisé dans les expériences de discrimination neutron gamma, nous l'étudierons uniquement dans le cas d'irradiations de protons et de gamma. La fenêtre d'irradiation est composée d'un film de mylar (4 μm) transparent de manière à ce que l'interaction avec le faisceau d'ions ou de gamma soit la plus faible possible.

II FLUORESCENCE ET DEPOT D'ENERGIE

Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus lors des mesures de déclin de fluorescence de recombinaison. Les courbes de déclin présentées dans ce chapitre ainsi que dans le suivant sont des histogrammes obtenus grâce aux acquisitions décrites au chapitre 2. Les amplitudes des intensités de fluorescence mesurées dépendent du temps d'acquisition et seules les proportions relatives des composantes rapide et lente sont donc accessibles à l'observation. La comparaison des deux déclin peut néanmoins être effectué en considérant une normalisation des deux courbes représentatives à $t = 0$. Ceci implique l'hypothèse, souvent admise, que les processus responsables de la composante rapide, pour un même échantillon et dans des conditions expérimentales comparables, ont la même efficacité. Ces résultats expérimentaux portent sur la forme des décroissances de la fluorescence, c'est-à-dire l'évolution dans le temps des composantes prompte et différée, en fonction l'énergie et de la nature du rayonnement, pour différents scintillateurs. Pour chacun des composés étudiés, nous avons analysé, en particulier, les déclin de fluorescence correspondant à des irradiations de particules chargées lourdes, telles que des protons et des particules alpha avec des énergies de l'ordre du MeV. Nous avons ensuite étudié les réponses de ces scintillateurs sous rayonnement gamma. Enfin, les données issues des différentes expériences ont été mises en parallèle afin d'évaluer la capacité de ces scintillateurs à discriminer, notamment au niveau des neutrons et des rayonnements gammas.

Dans le cas d'une excitation par l'accélérateur 4 MV de l'InESS, les caractéristiques du faisceau, du générateur d'impulsion et du système de détection sont identiques pour toutes les expériences. Ainsi l'intensité du faisceau continu a été fixée à

3 nA et la lampe flash a été réglée de manière à délivrer une impulsion toutes les 20 μ s environ ($f = 50$ kHz). Dans de telles conditions, pour des irradiations de protons, on a en moyenne 19 particules par impulsion d'excitation ($n = \frac{It}{q} \cong 18,75$) et le courant moyen du faisceau pulsé, sur une seconde est de $I_{moy} = nqf = 0,15$ pA. Les acquisitions ont été réalisées sur une période variant de quelques minutes à une heure environ pour chaque produit, de manière à obtenir 10^6 coups au niveau du maximum d'intensité. Ceci permet d'obtenir une amplitude totale de plusieurs décades et donc une bonne statistique sur les premières centaines de nanosecondes. Les résultats présentés dans cette partie ont été réalisés au moins deux fois afin d'assurer leur reproductibilité. Notons qu'aucune baisse de l'intensité de fluorescence n'a été observée durant les expériences, ce qui indique qu'il n'y a eu aucune dégradation notable des échantillons. Tous les résultats obtenus ont été normalisés au maximum d'intensité de fluorescence après soustraction du bruit de fond intrinsèque à l'expérience.

L'intensité de fluorescence $I(t)$ que nous observons sur nos spectres est la somme des deux termes qui correspondent aux signaux prompt $I_p(t)$ et différé $I_d(t)$.

Aux temps courts, le signal prompt est prépondérant et généralement calculé à partir de l'ajustement⁷ de l'intensité totale à l'aide d'une fonction exponentielle définie par l'équation 2-6 et du type:

$$I_p(t) = A \exp\left(\frac{-t}{\tau_F}\right). \quad 3-1$$

Cet ajustement permet de déterminer τ_F le temps de vie de fluorescence du scintillateur. Rappelons que cette composante est spécifique aux excitations directes. Notons cependant que, compte tenu de la résolution temporelle instrumentale (≈ 1 ns), la détermination de τ_F ne sera qu'indicative, puisque les scintillateurs étudiés dans ce travail sont connus pour avoir des temps de vie de fluorescence compris entre 1 et 5 ns. La détermination de τ_F et de son incertitude ($\Delta\tau_F$), se fera par un moyennage des valeurs trouvées par ajustement lors de plusieurs expériences identiques mais ne tiennent pas compte de la largeur de l'impulsion excitatrice.

Le signal différé $I_d(t)$, caractéristique des ionisations, est calculé par simple soustraction de l'intensité $I_p(t)$ à l'intensité totale $I(t)$:

$$I_d(t) = I(t) - I_p(t). \quad 3-2$$

Aux temps longs, la courbe d'ajustement a été choisie d'après l'équation 2-8 et est de la forme :

$$I_d(t) = Bt^{-n}. \quad 3-3$$

Avec B une constante et $n \geq 1$.

⁷ Les ajustements de courbes ont été effectués à l'aide du logiciel Igor Pro 4.00.

Remarques :

- En ce qui concerne les incertitudes en amplitude, et en considérant une distribution poissonnienne, l'écart type σ est défini par $\sigma = \sqrt{N}$, avec N le nombre de coup dans un canal. Ainsi, l'incertitude relative est de la forme $\frac{\sqrt{N}}{N}$. Par exemple, si l'on compte 1000 coups dans un canal, l'incertitude relative sera environ égale à 3%. Par contre, si l'on compte 10^6 coups dans un canal, l'incertitude relative sera de 0,1%.
- Pour les composantes intégrées, l'incertitude relative sera égale à $\frac{\sqrt{\sum_{i=a}^b N_i}}{\sum_{i=a}^b N_i}$, pour un intervalle d'intégration $k = [a, b]$ et où N_i est le nombre de coup dans le canal i .
- Les incertitudes théoriques sur les différents paramètres d'un déclin de fluorescence, à savoir, les lois en puissance de n , les intégrales des composantes rapide, L_p , lente, L_d et totale, L_t et, par la suite, les rapports Q_1 , Q_2 et Q_3 de ces composantes, sont définies en tenant compte des calculs qui viennent d'être présentés. Les incertitudes expérimentales ont été déterminées en comparant les résultats obtenus pour plusieurs expériences, réalisées dans les mêmes conditions. Les valeurs des incertitudes relatives, présentées dans le Tableau 3.1, ont été calculées pour un échantillon de BC-418 sous irradiation de photons γ , cas où la statistique de comptage était la plus faible. Il s'agit donc des incertitudes maximales en ce qui concerne nos expériences.

Incertitude relative	$\frac{\Delta n}{n}$	$\frac{\Delta L_p}{L_p}$	$\frac{\Delta L_d}{L_d}$	$\frac{\Delta L_t}{L_t}$	$\frac{\Delta Q_1}{Q_1}$	$\frac{\Delta Q_2}{Q_2}$	$\frac{\Delta Q_3}{Q_3}$
théorique (%)	0,05	0,07	0,1	0,05	1,5	2	1,5
expérimentale (%)	3,5	3,5	5,5	3	9	8,5	6,5

Tableau 3.1 : Incertitudes relatives théoriques et expérimentales des différents paramètres issus du déclin de fluorescence du BC-418, sous irradiation de photons γ .

- Les résultats obtenus pour les différents paramètres des déclins de fluorescence, présentés dans ce chapitre et dans le suivant, ont été moyennés sur l'ensemble des expériences réalisées pour chaque scintillateur et dans des conditions identiques.

III1 Influence de l'énergie du rayonnement : réponse du BC-418

Nous avons relevé dans un premier temps les déclins de fluorescence d'un film de 10 μm de BC-418 (épaisseur minimale disponible) pour différentes énergies de protons, à savoir 1, 2 et 3 MeV. Les durées d'acquisition variaient d'une à plusieurs dizaines de minutes selon les énergies de ces protons. Les déclins obtenus sur une plage temporelle de 600 ns sont présentés dans la Figure 3.5. Pour des raisons déjà indiquées, nous avons normalisé les trois déclins au maximum de fluorescence, ce qui équivaut à

une normalisation à la composante rapide L_p . de cette manière nous pouvons mieux visualiser le rendement ionisation / excitations.

La durée de vie de fluorescence du BC-418 a été déterminée par la méthode indiquée plus haut pour les différentes énergies et sont présentés dans le Tableau 3.3. Les valeurs obtenues sont relativement proches de celles indiquées par le fabricant (1.4 ns).

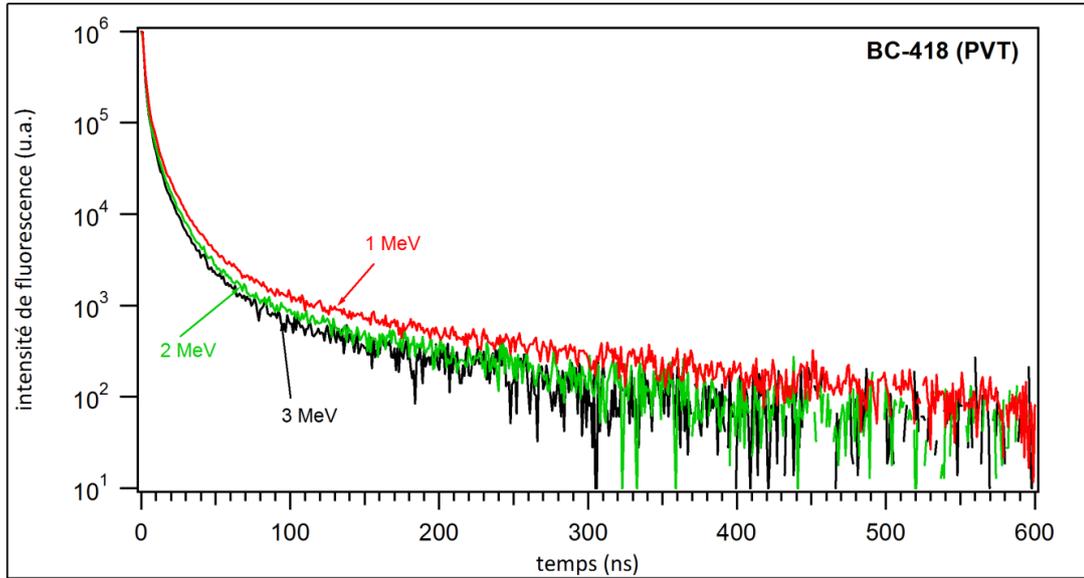


Figure 3.5 : Déclins de fluorescence normalisé, aux maxima d'intensités, pour un échantillon de BC-418 (10 µm), sous bombardement de protons de 1 (rouge), 2 (vert) et 3 MeV (noir) (échelle semi-log).

Energie (MeV)	Q_1	Q_2	Q_3
1	0.17	0.11	0.64
2	0.12	0.08	0.67
3	0.10	0.07	0.70

Tableau 3.2 : Rapport des composantes lente, rapide et totale de la fluorescence du BC-418 sous irradiation de protons. $Q_1 = L_d/L_p$, $Q_2 = L_d/L_t$ et $Q_3 = L_p/L_t$.

Energie (MeV)	τ_F (ns)	n	
		[15,100] ns	[100,600] ns
1	1.47	1.92	1.46
2	1.56	1.99	1.48
3	1.58	1.98	1.49

Tableau 3.3 : Caractéristiques des déclins de fluorescence du BC-418 sous irradiation de protons ($\tau_F^{(\text{fabricant})}=1,4$ ns).

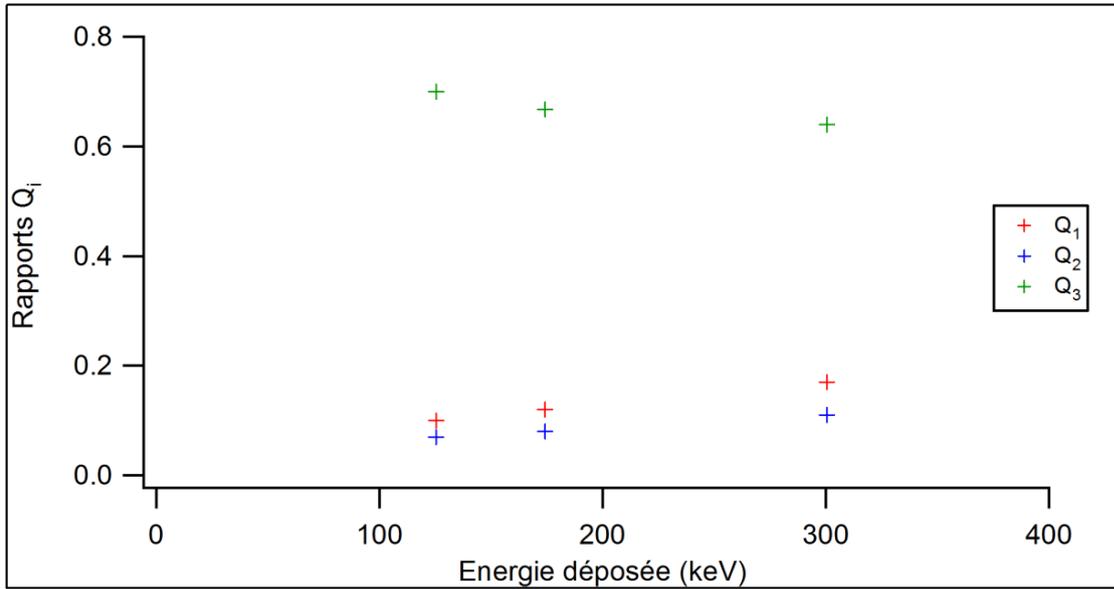


Figure 3.6 : Rapport des composantes rapide, lente et totale en fonction de l'énergie totale déposée dans un film de BC-418 (10 μm).

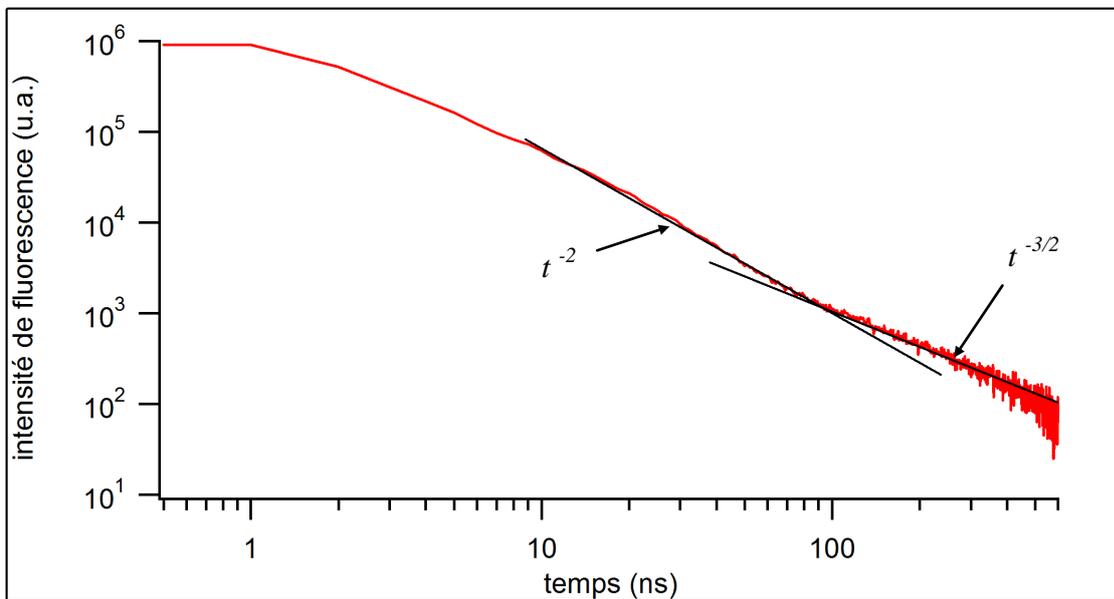


Figure 3.7 : Déclin de fluorescence du BC-418 soumis à un bombardement de protons de 1 MeV (échelle log-log).

III1 Etude quantitative

Nous avons reconstruit, à l'aide du logiciel SRIM⁸, les courbes de Bragg des protons de 1, 2 et 3 MeV dans un scintillateur modèle à base de PVT (densité proche de celles des produits utilisés dans notre étude - cf Figure 1.3). Ceci permet de relier fluorescence et perte d'énergie dans le milieu.

Les rapports des composantes lentes sur rapide L_d/L_p , lente sur totale L_d/L_t et rapide sur totale L_p/L_t de la fluorescence, désignés respectivement par Q_1 , Q_2 et Q_3 et présentés dans le Tableau 3.2, ont été définis en fonction du temps de vie de fluorescence du BC-418. Ainsi L_p a été calculé sur l'intervalle [0,2] ns et L_d sur [15,600]. L_t a été défini comme l'intégrale de l'intensité sur tout le domaine temporel étudié soit [0,600] ns.

En première observation, d'après la Figure 3.5 et le Tableau 3.2, nous pouvons mentionner le fait que les rapports Q_1 et Q_2 augmentent lorsque l'énergie initiale des protons diminue et inversement pour Q_3 . Or, les simulations réalisées avec le logiciel SRIM montrent que la diminution de l'énergie initiale implique une augmentation du dépôt d'énergie dans le milieu puisque celui-ci est très fin. D'autre part, si l'on intègre dE/dx sur toute l'épaisseur du film (intégration de la courbe de Bragg sur 10 μm), on peut observer deux tendances (Figure 3.6) : une première, qui consiste en une augmentation des rapports Q_1 et Q_2 avec l'énergie déposée dans le milieu et une seconde qui consiste en une diminution de Q_3 avec l'énergie déposée.

En d'autres termes, l'analyse des déclin de fluorescence à l'échelle nanoseconde rend compte du fait que, plus le dépôt d'énergie dans le milieu est élevé, plus le nombre d'ionisations est important, par rapport à l'ensemble des processus impliquant une émission radiative. A l'inverse, le nombre d'excitations directes diminue avec l'énergie déposée. Remarquons cependant que ces observations ont été réalisées sur une échelle relativement réduite en ce qui concerne les dépôts d'énergie. Ainsi seul des tendances ont pu être déterminées. Une étude approfondie, sur tout le pic de Bragg, permet néanmoins de relier de manière très efficace fluorescence et dépôt d'énergie puisque les effets des faibles dépôts d'énergie dans le milieu sont également observable par cette technique [109].

Les premiers résultats sont en accord avec ceux attendus si on se réfère à la théorie décrivant les interactions des particules lourdes chargées avec la matière. Ceci nous a donc permis de valider notre plateau d'expérience. Notons que ce phénomène reste visible malgré le fait que le BC-418 ait une composante lente relativement faible, ce qui prouve la grande efficacité de notre technique.

III2 Etude cinétique

La nature des processus à l'origine de la fluorescence différée nous est donnée par l'étude de la cinétique de recombinaison des paires de charge. La décroissance

⁸ The Stopping and Range of Ion Matter.

temporelle de la composante différée de la fluorescence montre alors deux tendances (Figure 3.7), quasi invariante avec l'énergie des protons :

- Une première pente est définie aux temps courts (sur une fenêtre de [20,100] ns) avec une loi de type t^{-2} .
- Une seconde, définie aux temps longs ([100,500] ns) avec une loi de type $t^{-3/2}$.

En considérant l'équation 3-3, on trouve que facteur puissance n est égal à 2 aux temps courts, ce qui signifie que les recombinaisons ne sont pas contrôlées par des phénomènes de diffusion. Les équations cinétiques définies dans le chapitre 2 nous permettent d'envisager deux possibilités :

- Un premier cas où l'on considère un régime statique. On aura alors $n = \alpha + 1 = 2$, ce qui implique $\alpha = 1$. Ceci revient alors à considérer une distance de thermalisation b équivalente au rayon de recombinaison certaine r_0 (de l'ordre de quelques angströms dans les milieux organiques).
- Un second où l'on considère des recombinaisons multipaires, auquel cas on aura $n = \alpha + 2 = 2$, ce qui implique que la distance de thermalisation b est grande devant r_0 .

Si l'on tient compte du fait que la perte d'énergie par angström varie entre 1.5 et 3 eV selon qu'il s'agisse de protons de 3 ou 1 MeV et que la loi en puissance ne varie pas, on peut considérer que la distance de thermalisation des électrons n'est pas modifiée significativement pour cette gamme d'énergie. Ainsi, suite à une ionisation, l'énergie cinétique des électrons, qui amèneront à une émission de fluorescence lors de leur recombinaison, est quasiment identique. D'autre part, on considère, de manière générale, que la distance de thermalisation b des électrons dans un milieu organique est largement supérieure au rayon de réaction r_0 . Par exemple, dans le cas de l'anthracène, r_0 vaut environ 3 Å alors que b se situe plutôt autour de 20 à 30 Å.

D'après ce qu'il vient d'être dit, la seconde hypothèse (recombinaisons multipaires) semble plus acceptable, ainsi, la composante lente de la fluorescence, dans le cas d'irradiation de protons entre 1 et 3 MeV trouve son origine dans l'ionisation de molécules situées dans des zones à forte densité d'activation. Pour des temps plus longs, on retrouve un comportement plus habituel, lié aux recombinaisons des paires isolées soumises aux phénomènes de diffusion lente.

Ainsi, l'étude de la fluorescence résolue en temps rend compte non seulement de la perte d'énergie des particules dans le milieu, via l'étude des rapports entre les composantes lente, rapide et totale, mais également de la nature des recombinaisons à l'origine de la fluorescence et donc des processus primaires générés par ce dépôt d'énergie. Nous également vérifié que, dans la gamme d'énergie étudiée, les processus de recombinaisons des paires sont de type identique et que seul leur efficacité relative varie avec l'importance dépôt d'énergie.

II2 Influence de la nature du rayonnement : réponse du paraterphényle

Dans cette partie, il sera question d'étudier l'influence de la nature du rayonnement sur un scintillateur organique cristallin : le paraterphényle (p-TP). Les résultats présentés ici concernent des déclin de fluorescence obtenus lors d'irradiations de protons et α de 2 MeV et de γ issus d'une source de ^{60}Co (Figure 3.8).

Contrairement au cas précédent, le scintillateur n'est plus sous forme de film mince mais se présente en un morceau de cristal relativement épais ($e \sim 5$ mm et $\varnothing \sim 10$ mm) de manière à avoir une section efficace d'interaction avec les photons gammas suffisante pour avoir une bonne statistique de comptage. De ce fait, la quasi-totalité du faisceau, dans le cas des particules alpha et des protons, sera arrêté dans le milieu.

Nature du faisceau	Q_1	Q_2	Q_3
alpha	0.70	0.29	0.41
proton	0.35	0.20	0.56
gamma	0.06	0.05	0.76

Tableau 3.4 : Rapport des composantes lente, rapide et totale de la fluorescence du p-TP pour différents rayonnements. $Q_1 = L_d/L_p$, $Q_2 = L_d/L_t$ et $Q_3 = L_p/L_t$.

Nature du faisceau	τ_F (ns)	n	
		[30,150] ns	[150,600] ns
alpha	3.56	1.22	1.36
proton	3.19	1.24	1.53
gamma	3.03	1.45	1.45

Tableau 3.5 : Caractéristiques des déclin de fluorescence du p-TP pour différents rayonnements.

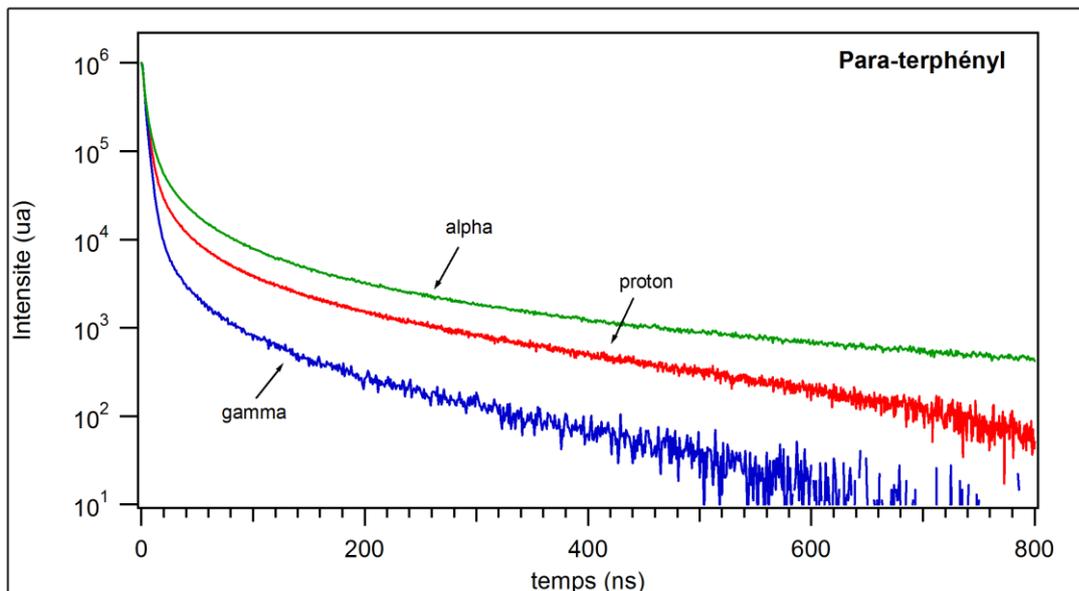


Figure 3.8 : Déclins de fluorescence, normalisés aux maxima d'intensités, du p-TP soumis à un bombardement de particules alphas de 2 MeV (vert), de protons de 2 MeV (rouge) et de photons de 1,17 et 1,33 MeV issus d'une source de ^{60}Co (bleu) (échelle semi-log).

II21 Etude quantitative

Les rapports des composantes lentes sur rapide L_d/L_p , lente sur totale L_d/L_t et rapide sur totale L_p/L_t de la fluorescence, désignés respectivement par Q_1 , Q_2 et Q_3 et présentés dans le Tableau 3.4, ont été définis en fonction du temps de vie de fluorescence du p-TP et de manière à pouvoir les comparer aux valeurs calculées pour le BC-418 (cf borne supérieure de l'intervalle d'intégration de L_d et L_t). Ainsi L_p a été calculé sur [0,4] ns et L_d sur [35,600]. L_t a été défini comme l'intégrale de l'intensité sur [0,600] ns.

Afin de donner une interprétation correcte de ces résultats, il est important de prendre en compte le pouvoir ionisant de chaque rayonnement ainsi que l'épaisseur de l'échantillon. D'après les résultats (Tableau 3.4), on constate de manière générale que plus le dE/dx dans le cristal de p-TP est important, plus les rapports Q_1 et Q_2 sont élevés et plus Q_3 est faible. On observe ainsi les mêmes tendances que lors des expériences réalisées avec le BC-418 avec notamment une augmentation de la composante lente, c'est-à-dire des recombinaisons à l'origine de la fluorescence différée, avec le pouvoir ionisant des particules incidentes.

II22 Etude cinétique

En ce qui concerne l'étude cinétique, le Tableau 3.5 nous informe sur la nature des recombinaisons à l'origine de la fluorescence. Ainsi, contrairement à l'étude

précédente où l'on avait pu constater que l'énergie des protons (gamme du MeV) ne modifiait pas la nature des recombinaisons des paires, on constate ici une variation des lois en puissance avec la nature des particules incidentes. On remarquera particulièrement le cas des gammas où la loi en puissance nous indique que les recombinaisons à l'origine de la fluorescence retardée sont contrôlées par des phénomènes de diffusion ($n \sim 3/2$).

Le cas des particules chargées est plus complexe. En admettant que le rapport r_0/b est très petit, c'est-à-dire que la distance de thermalisation des électrons est largement supérieure au rayon de réaction, nous pouvons faire l'hypothèse qu'à temps court (< 150 ns), il existe deux processus de recombinaison en proportion non négligeable, à savoir des recombinaisons de type statique ou par saut, avec une loi en t^{-1} et des recombinaisons de type multipaires, avec une loi en t^{-2} . Ainsi, en négligeant les phénomènes de diffusion aux temps courts, la composante lente de la fluorescence serait régie par une loi de type $I(t) = At^{-1} + Bt^{-2}$. Cette hypothèse resterait alors valable aux temps longs dans le cas des particules alpha alors que pour les protons, on retrouve une loi en $t^{-3/2}$ caractéristique des diffusions.

Aux vues des premières tendances observées, cette étude préliminaire permet de valider notre approche globale ainsi que nos différents plateaux expérimentaux. Les nombreuses expériences, menées à Strasbourg ainsi qu'au HIMAC à Chiba, dans le cadre de la thèse de Till Sohler [110], notamment en faisant varier la nature et l'énergie du rayonnement incident, nous ont montré qu'il est possible de relier fluorescence de recombinaison et dépôt d'énergie via des mesures en résolution temporelle nanoseconde.

III DISCRIMINATION NEUTRON GAMMA

Les résultats présentés ici concernent des déclinés de fluorescence obtenus lors d'irradiations avec des protons de 2 MeV et des photons γ issus du ^{60}Co . Les milieux étudiés sont le BC-418, le p-TP cristallin et le NE-213.

Les épaisseurs des différents milieux ont été choisies de manière à ce que la totalité de l'énergie y soit déposée dans le cas des protons. Rappelons que parmi ces 3 scintillateurs, deux sont connus pour être de bons discriminateurs : le p-TP, utilisé dans le passé dans les expériences de discriminations neutron gamma et le NE-213, largement utilisé de nos jours. Compte tenu de sa faible fluorescence différée, le BC-418 ne permet, a priori, pas une bonne discrimination.

Le pouvoir de discrimination d'un détecteur, calculé par la méthode de mesure de la forme de l'impulsion (PSD), sera principalement défini par sa réponse aux neutrons (proton de recul). En effet, les γ étant moins ionisants, ceux-ci produiront peu de fluorescence différée par rapport aux protons. Ainsi, nous comparerons dans un premier temps la réponse des trois détecteurs soumis à un rayonnement de proton. Nous déterminerons ensuite, grâce à notre technique de mesure de fluorescence résolue en

temps, le pouvoir de discrimination proton- γ des différents détecteurs par comparaison des déclins de fluorescence obtenus pour les deux types de rayonnement. Ces résultats seront enfin comparés à ceux obtenus par la méthode PSD.

III1 Influence de la nature du détecteur

Dans cette partie, il a été question d'étudier l'influence de la nature du scintillateur (solide cristallin, plastique et liquide) sur la fluorescence de recombinaison, notamment au niveau de la composante lente. Les courbes obtenues lors d'irradiations avec des protons sont présentées dans les figures 3.9 et 3.10. Les tableaux 3.5 et 3.6 présentent les principales caractéristiques des déclins de fluorescence pour les trois scintillateurs modèles étudiés dans le cas d'une irradiation avec des protons de 2 MeV.

Les rapports Q_1 et Q_2 , présentés dans le Tableau 3.6 et 3.7 ont été obtenus pour des valeurs de L_p , L_d et L_t calculées respectivement sur :

- [0,4] ns, [35,600] ns, [0,600] ns pour le NE-213 et le p-TP.
- [0,2] ns, [20,600] ns, [0,600] ns pour le BC-418.

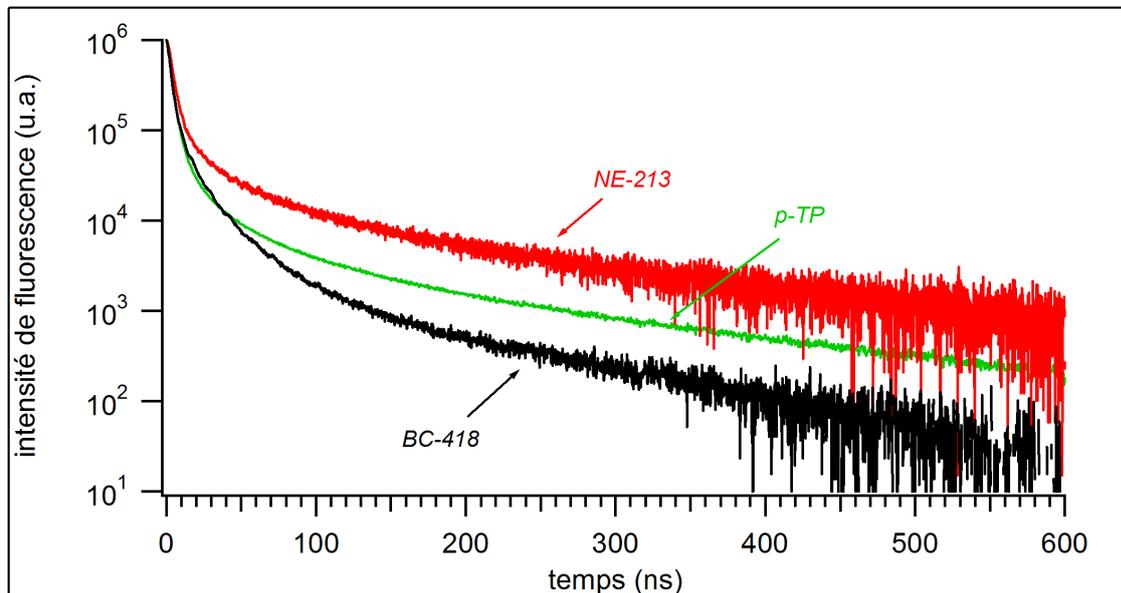


Figure 3.9 : déclins de fluorescence, normalisés aux maxima d'intensités, du NE-213 (rouge), p-TP (vert) et BC-418 (noir) sous bombardement de protons de 2 MeV (échelle semi-log).

Scintillateur	<i>proton</i>		<i>gamma</i>	
	Q_1	Q_2	Q_1	Q_2
NE-213	1.26	0.33	0.18	0.10
BC-418	0.12	0.08	0.05	0.03
p-TP	0.35	0.20	0.06	0.05

Tableau 3.6 : Rapport des composantes lente, rapide et totale de différents scintillateurs sous irradiations de protons de 2 MeV et de photons γ du ^{60}Co . $Q_1 = L_d/L_p$ et $Q_2 = L_d/L_r$.

Scintillateur	τ_F (ns)	n	Domaine de validité de la loi en puissance (ns)
NE-213	3.25	1.05	[35,150]
		1.46	[150,600]
BC-418	1.47	1.99	[15,100]
		1.48	[100,600]
p-TP	3.19	1.24	[35,150]
		1.53	[150,600]

Tableau 3.7 : Caractéristiques des déclin de fluorescence de différents scintillateurs sous irradiation de protons de 2 MeV.

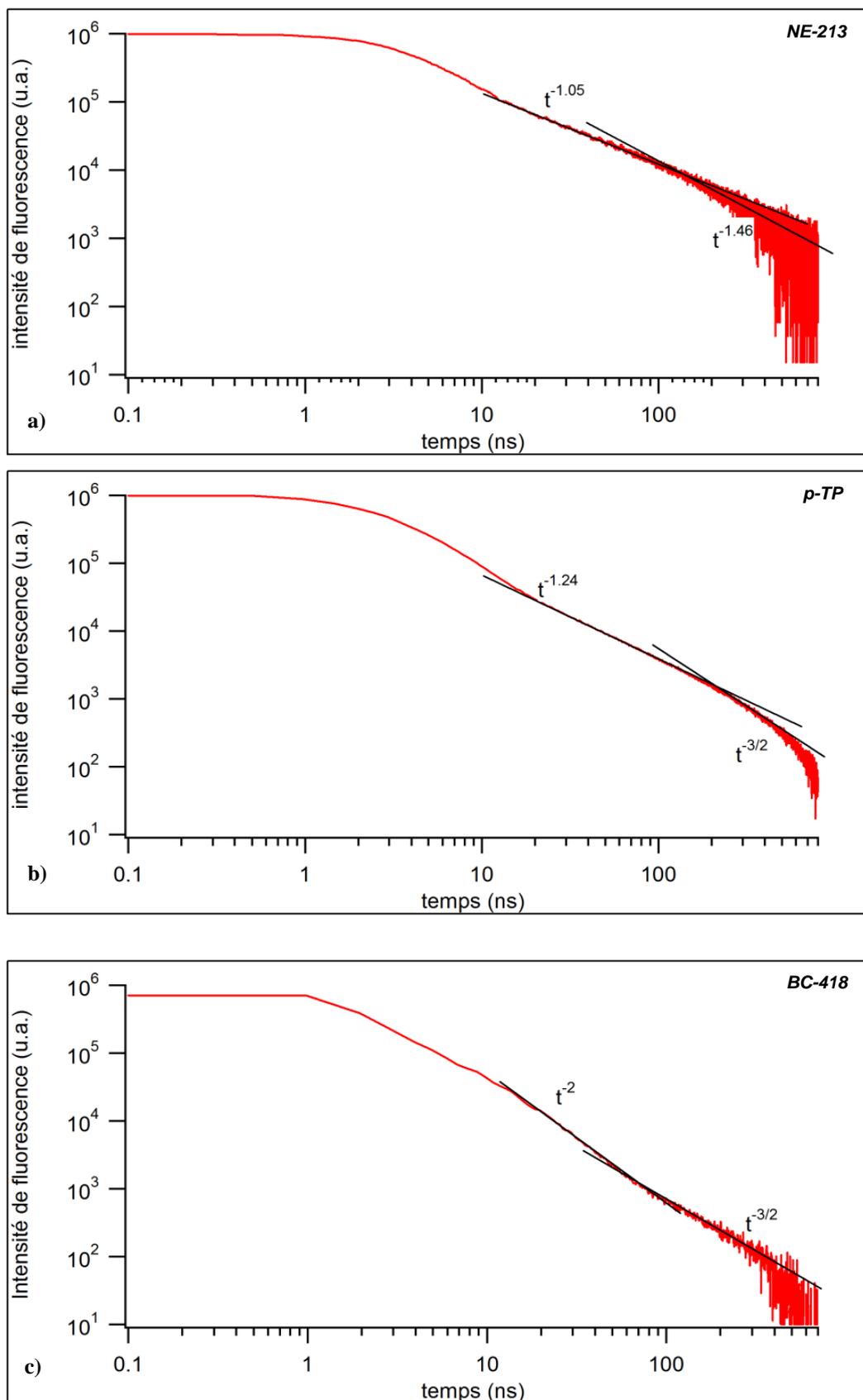


Figure 3.10 : Déclin de fluorescence du a) NE-213, b) paraterphényle et c) BC-418, soumis à un bombardement de protons de 2 MeV (échelle log-log).

D'après les résultats présentés dans le Tableau 3.6, on remarque que les rapports Q_1 et Q_2 entre les composantes lente et rapide et lente et totale diffèrent selon le milieu. On remarque en particulier que la part de la composante lente est très importante dans le cas du scintillateur liquide (NE-213) et très faible dans le cas du scintillateur plastique (BC-418).

Des différences au niveau de la cinétique de recombinaison des paires de charges ont également été observées (Tableau 3.7). En effet, la loi en puissance de la composante différée, représentative cette cinétique, est largement modifiée aux temps courts avec :

- Pour le NE-213, une loi de type t^{-1} .
- Pour le BC-418, une loi de type t^{-2} .
- Pour le p-TP, une loi de type $t^{-1,25}$.

Aux temps longs, on retrouve dans tous les cas des lois de type $t^{-3/2}$. La Figure 3.10 rend bien compte de ce phénomène.

En résumé, les expériences de mesure de fluorescence, en résolution temporelle nanoseconde, nous montre que la nature du milieu irradié influe grandement sur les types de recombinaison des paires de charges. D'autre part nous pouvons remarquer que la décroissance des scintillateurs considérés habituellement comme « bons » discriminateurs suit une loi en puissance qui tend vers -1 aux temps courts. Ainsi, les recombinaisons de paires présentant une telle cinétique semblent majoritairement responsables de la discrimination. Ceci est compréhensible par le fait qu'une loi en t^{-1} traduit l'existence d'une composante lente d'amplitude plus importante que dans le cas d'une loi en t^{-2} qui implique mathématiquement une disparition plus rapide des paires.

III2 Discrimination proton-gamma

Il est question ici de comparer les déclins de fluorescence obtenus pour des irradiations de protons et de photons gamma. Les déclins présentés dans la Figure 3.11 ont tous été normalisés au maximum d'intensité de manière à observer directement la discrimination entre ces deux types de rayonnements.

On définit le pouvoir de discrimination Ω , de la même manière que dans la méthode PSD, comme le rapport entre les composantes lente et rapide dans le cas d'irradiation de protons et de γ , tel que :

$$\Omega = \frac{Q_1^{proton}}{Q_1^{gamma}} = \frac{\left(\frac{L_d}{L_p}\right)^{proton}}{\left(\frac{L_d}{L_p}\right)^{gamma}} . \quad 3-4$$

Ainsi, plus la différence entre les composantes lentes, pour les deux rayonnements, est importante, plus Ω est grand. En comparaison à la mesure par PSD, ceci correspond à

l'espacement des deux courbes (neutron et gamma) présentées dans les Figures 3.12 et 3.13. Le Tableau 3.8 présente les pouvoirs de discrimination des 3 détecteurs.

scintillateur	Ω
NE-213	7
p-TP	5.8
BC-418	2.2

Tableau 3.8 : Pouvoirs de discrimination Ω du NE-213, du p-TP et du BC-418, calculés à partir des rapports $Q_1 = L_d/L_p$ déterminés dans le cas d'irradiations de proton et de γ .

La détermination du pouvoir de discrimination Ω pour ces 3 détecteurs, à partir des mesures de déclin de fluorescence en résolution temporelle nanoseconde (Figure 3.11) rend bien compte de l'excellente qualité de discrimination du NE-213 utilisé dans la plupart des expériences de laboratoire. Cette étude nous permet donc de définir le NE-213 comme le meilleur discriminateur suivi du p-TP. Le BC-418 présente, quant à lui, une très faible discrimination entre les protons et les photons γ , comme nous l'avions supposé, en raison d'une très faible fluorescence différée, obtenue lors d'irradiations de particules chargées. En effet, les résultats ci-dessus rendent compte du fait que plus la perte d'énergie des particules incidentes dans le milieu est importante, plus la composante lente de la fluorescence est marquée. Le phénomène majoritaire à l'origine de cette composante pour des dE/dx élevés est l'annihilation triplet-triplet, comme nous l'avons déjà détaillé précédemment. Ainsi, les milieux favorables à ces interactions seront de bons discriminateurs. D'après les résultats obtenus, notamment pour le NE-213 et le p-TP, ce phénomène semble être représenté par une loi de décroissance en t^{-1} , représentative des recombinaisons à un saut. Notons également que, dans cette optique, le NE-213 serait un milieu plus propice à la création et à l'interaction d'états triplets que le p-TP. Ce phénomène semble très peu présent dans le BC-418 compte tenu de son pouvoir de discrimination très réduit.

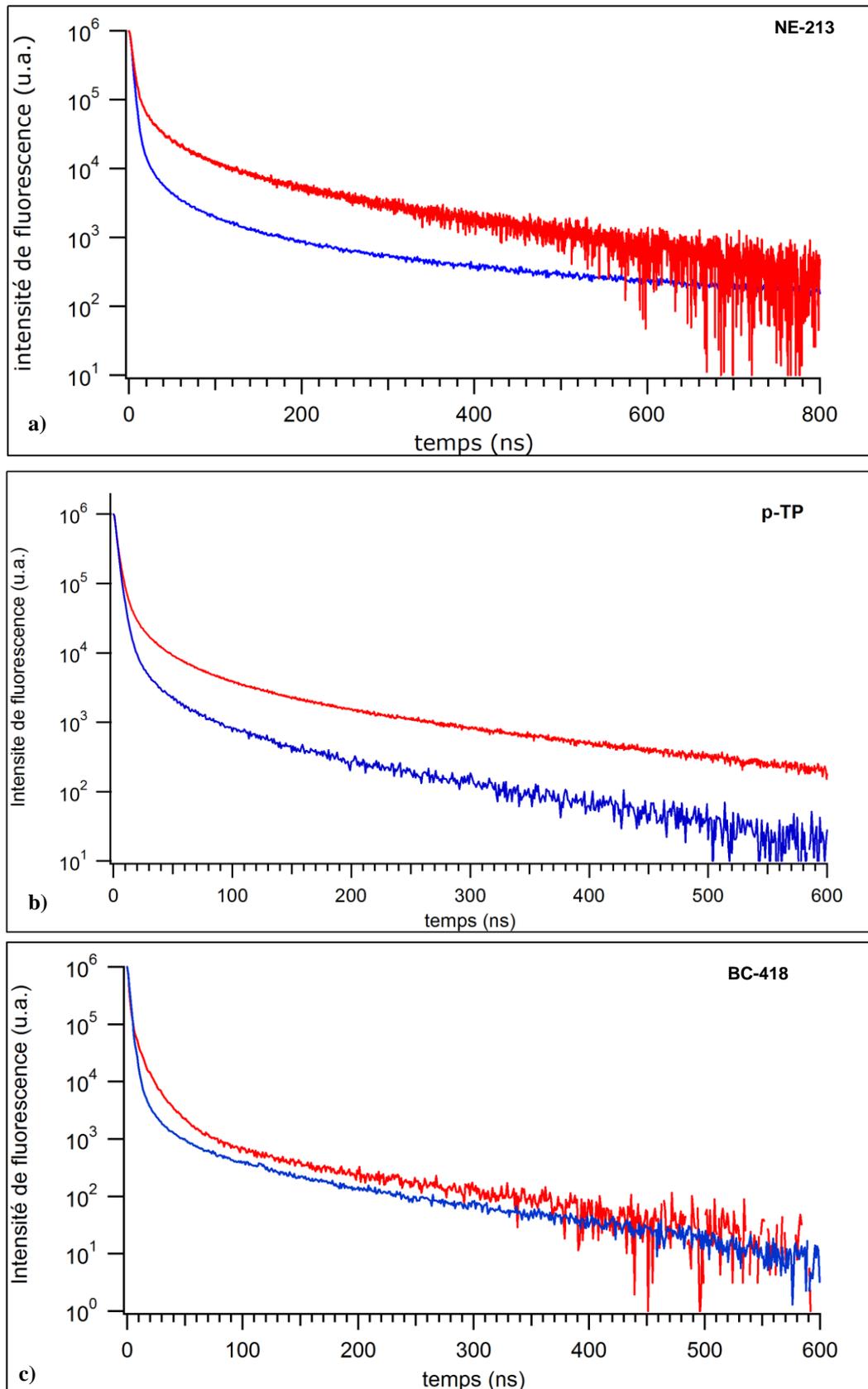


Figure 3.11 : Déclins de fluorescence du a) NE-213, b) p-TP et c) BC-418, normalisés aux maxima d'intensités, soumis à un bombardement de protons de 2 MeV (rouge) et de photons γ issus d'une source de ^{60}Co (bleu) (échelle semi-log).

III3 Comparaison des résultats avec la méthode PSD

Les expériences réalisées suivant la méthode de discrimination par la forme de l'impulsion (PSD) ont été effectuées par L. Stuttgé sur le détecteur DéMoN pour le NE-213. Une expérience similaire a été mise en place afin de réaliser les spectres de discrimination pour le p-TP, cependant dans des conditions expérimentales légèrement différentes (volume du scintillateur, angle solide de détection des photons de fluorescence, etc.). La statistique de comptage pour le BC-418 était beaucoup trop faible pour en tirer des données exploitables.

Les résultats obtenus, présentés sur les Figure 3.12 et 3.13 sont en accord avec nos expériences en résolution temporelle nanoseconde (Figure 3.11 et Tableau 3.8) par le fait qu'ils nous indiquent bien que le NE-213 discrimine de manière plus efficace que le p-TP. La différence d'efficacité entre les deux matériaux peut s'expliquer en partie par des conditions expérimentales différentes.

En résumé, l'étude de la luminescence de scintillateurs organiques modèles, à savoir le NE-213, le p-TP et le BC-418, à travers la mesure du déclin de fluorescence, en résolution temporelle nanoseconde, nous a permis dans un premier temps de valider nos différents plateaux d'expérimentation ainsi que de vérifier la reproductibilité de nos mesures. Par ce fait, nous avons pu confirmer qu'il existe une relation entre fluorescence de recombinaison et dépôt d'énergie. Cette relation est d'autant plus valable que l'étude de la fluorescence porte sur sa partie différée (étude quantitative et cinétique). En effet, l'étude quantitative des différentes composantes (L_p , L_d et L_t) du déclin de fluorescence rend compte, de manière indirecte, du dépôt d'énergie au sein du milieu cible ainsi que de la manière dont l'énergie est déposée ; par excitation (fluorescence prompt) ou ionisation (fluorescence différée) du milieu. L'étude de la cinétique de recombinaison des paires de charges, créées suite à l'ionisation du milieu, quant à elle, permet de remonter à la nature des processus de recombinaison. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence que dans les milieux ayant une grande capacité à discriminer, la cinétique de recombinaison des paires a tendance à suivre une loi de type t^{-1} . Ces milieux doivent alors présenter des voies de relaxation « à un saut » avec une forte probabilité. Il s'agit en général de matériaux à faible barrière de potentiel intermoléculaire, c'est-à-dire des systèmes où les molécules sont faiblement liées (liquides). D'après ce constat, les liquides ioniques devraient normalement être plus efficaces en discrimination que les liquides (NE-213) car ils sont ordonnés et donc ne diffusent pas (ou moins) les fonctions d'ondes des électrons (et des trous si ils sont libres) ; les sauts y sont donc favorisés.

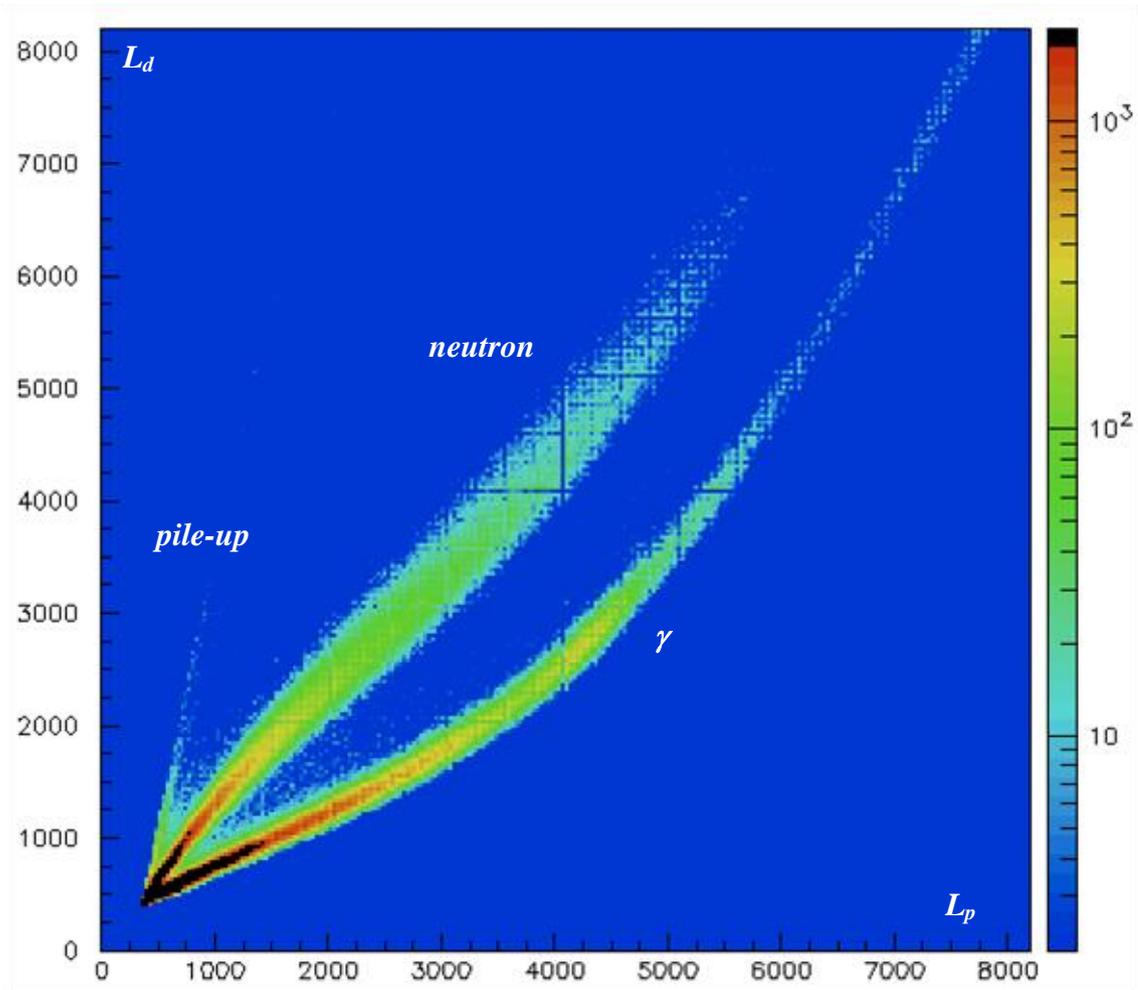


Figure 3.12 : Spectre de discrimination neutron gamma du NE-213 obtenu avec une source AmBe par méthode PSD.

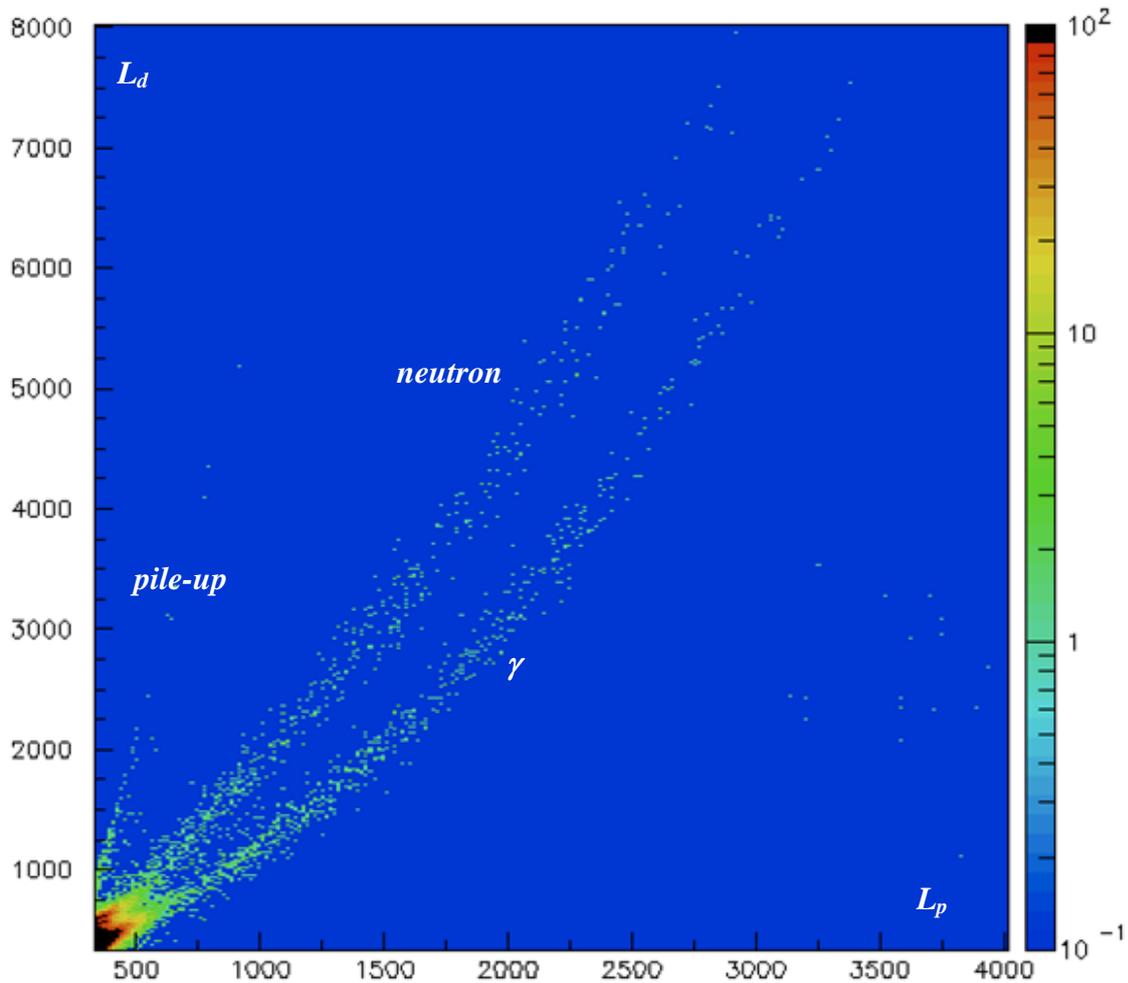


Figure 3.13 : Spectre de discrimination neutron gamma du p-TP obtenu avec une source AmBe par méthode PSD.

Remarque :

Le fait que la méthode PSD ne permette pas d'observer une discrimination pour le BC-418 prouve bien que notre méthode de mesure de fluorescence résolue en temps est plus fine.

Et pourtant, elle tourne !

Galilée.

Chapitre 4

LUMINESCENCE DE SCINTILLATEURS ORGANIQUES A BASE DE LIQUIDES IONIQUES

D'un point de vue chimique, quelques études de radiolyse, pulsée ou non, ont déjà été menées sur les liquides ioniques, notamment au niveau de leur décomposition et de leur résistance sous l'effet des rayonnements ionisants [89-96]. Cependant aucune étude n'a jusqu'alors été menée sur les liquides ioniques scintillants (LIS), que ce soit au niveau de la radiolyse ou de la radioluminescence. Afin de mieux comprendre les processus observés et de mieux pouvoir contrôler les propriétés de discrimination des matériaux scintillants, il nous a paru judicieux de synthétiser des matériaux organiques scintillants nouveaux. Dans ce contexte, notre choix s'est porté vers les LIS qui sont à la fois faiblement liés (propriétés des liquides) tout en étant cristallins (solides ordonnés).

L'objectif principal des travaux entrepris dans ma thèse est d'obtenir un ensemble d'informations temporelles et spectrales le plus complet possible afin de donner une interprétation générale des processus physiques induits dans les LIS que nous avons synthétisés, par divers rayonnements dans le domaine des hautes énergies et d'étudier leur potentialité à discriminer les neutrons des photons gamma. Pour cela, les données expérimentales recueillies seront mises en rapport avec les travaux précédemment réalisés sur les scintillateurs organiques cristallins (p-TP), liquides (NE-213) et plastiques (BC-418).

Dans un premier temps, nous étudierons la réponse des LIS solides purs sous différents rayonnements. D'autres études de fluorescence de recombinaison ont été menées sous faisceau d'ions et concernent des études en température. Pour cela, les produits ont été portés à différentes températures, comprises entre 20 et 180°C, ce qui permet d'observer les réponses des LIS sous différentes phases à savoir solide et

liquide. Nous avons enfin porté attention à l'étude des LIS binaires. Pour cela, des irradiations de protons ont été réalisées sur un LIS dissous dans une matrice de PMMA à différentes concentrations. Enfin, dans le but d'évaluer le pouvoir de discrimination neutron gamma des différents LIS, nous avons procédé, en complément des études sous faisceau d'ions, à des irradiations de photons gamma. Les résultats ont alors été mis en commun avec les mesures de discrimination par la méthode de comparaison des formes d'impulsion (PSD) réalisées au sein de notre institut. Nous comparerons également le pouvoir de discrimination de ces produits avec le NE-213.

Toutes les expériences présentées dans ce chapitre ont été réalisées dans des conditions d'irradiations identiques à celles définies lors de notre étude préliminaire dans le chapitre précédent (caractéristiques faisceau, lampe flash...). On rappelle que les rapports Q_1 , Q_2 et Q_3 , présentés dans les tableaux suivants correspondent respectivement aux rapports entre les composantes lente et rapide, lente et totale et rapide et totale, calculés sur un intervalle de temps choisis. Les temps de vie de fluorescence τ_F sont calculés de la même manière que pour les scintillateurs modèles, à partir d'un ajustement de la courbe de déclin expérimental (calculé avec le logiciel Igor Pro) aux temps courts (inférieurs à 5 ns). De même pour la loi en puissance de la composante différée qui est, quant à elle, définie aux temps longs ($\geq 10 \tau_F$).

Enfin, en regroupant à la fois nos résultats obtenus en radioluminescence et les données déjà existantes sur les LI dans la littérature, nous essayerons d'interpréter le comportement de cette nouvelle gamme de scintillateurs sous l'effet de différents rayonnements.

I LIQUIDES IONIQUES SCINTILLANTS PURS : ETUDE SYSTEMATIQUE

Les premières études en fluorescence réalisées sur nos LIS ont consisté en des irradiations de particules chargées (protons et alphas) de 1, 2, 3 et 4 MeV sur des films de matériaux purs déposés sur du tantale (Figure 2.15). Le nombre de produits synthétisés étant relativement important, nous avons choisi de les classer en trois groupes pour notre étude : les LIS à longueur de chaîne variable, ceux comportant un cation différent et ceux comportant un anion différent. Il a été choisi d'étudier dans un premier temps l'influence de ces trois paramètres sur la fluorescence émise mais également sur la nature des processus de recombinaison des paires de charges créés au sein de ces produits. Les résultats ainsi obtenus ont été confrontés aux déclins de fluorescence du BC-418 (film mince), obtenus dans les mêmes conditions. En effet, celui-ci nous servira de référence lors de cette première étude de par ses caractéristiques de scintillation (temps de vie de fluorescence équivalent à celui des LIS) et de sa mise en forme comparable à celle des LIS (film mince de 10 et 50 μm).

I1 Effet de la longueur de la chaîne alkyle

Cette étude concerne les LIS du type $OxImC_n-Br$ dont l'épaisseur varie entre 15 et 25 μm . Les rendements de fluorescence étant équivalents pour tous les échantillons, nous représentons ici (Figure 4.1) les déclinés de fluorescence normalisés au maximum d'intensité, obtenus lors d'irradiations de protons de 2 MeV, pour des chaînes alkyles contenant 1, 8, 10, 12, 14 et 16 atomes de carbones, ainsi que pour deux échantillons de BC-418 d'épaisseur égale à 10 μm pour (1) et 50 μm pour (2).

Les Tableaux 4.1 et 4.2 présentent les différentes propriétés de fluorescence de cette série de LIS. Les rapports Q_1 et Q_2 ont été définis sur différents intervalles de temps. Dans un cas, borne inférieure de l'intervalle d'intégration correspondant à la composante lente L_d à été choisie très proche de τ_F , alors que dans le second cas, elle à été définie de manière à éviter une toute influence de L_d par la fluorescence rapide. Il semble évident que les valeurs de Q_1 et Q_2 soient fonction de l'intervalle d'intégration des différentes composantes de la fluorescence et c'est bien ce que l'on observe ici. Ainsi, il est important de remarquer que le choix de la fenêtre d'intégration des composantes lente et rapide, dans les expériences de discrimination, sera déterminant dans l'appréciation du pouvoir de discrimination du composé étudié. Rappelons que la méthode PSD repose en grande partie sur le choix judicieux des fenêtres temporelles d'observation, ce qui est donc également cohérent avec notre approche.

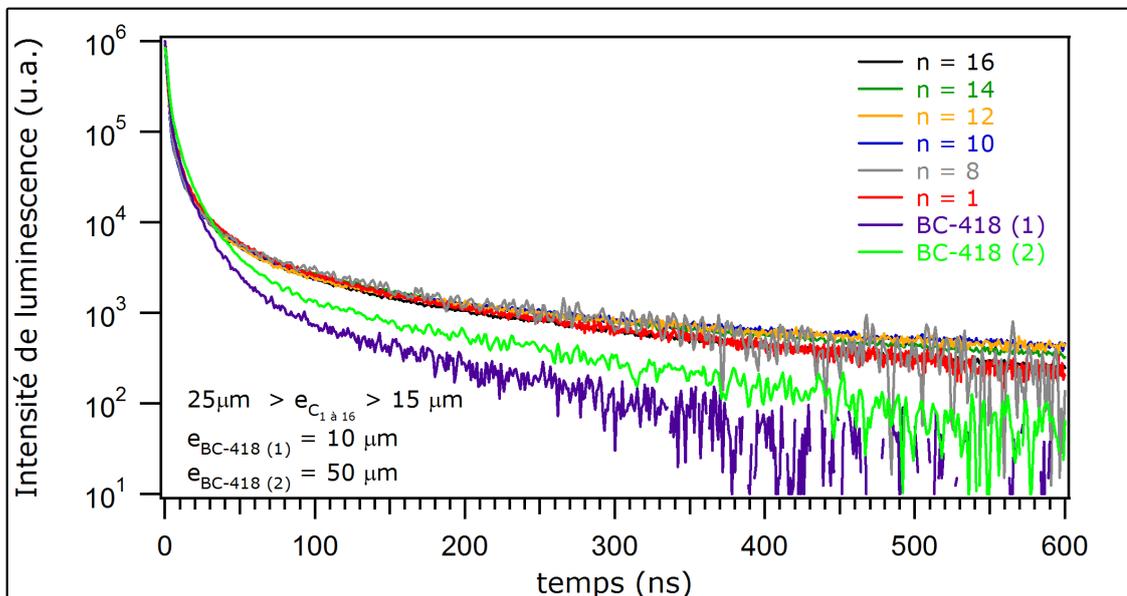


Figure 4.1 : Comparaison des déclinés de fluorescence, normalisés aux maxima d'intensités des $OxImC_n-Br$ ($n = 1, 8, 10, 12, 14, 15$) et du BC-418 soumis à un bombardement de protons de 2 MeV (échelle semi-log).

produit	C_n	τ_F (ns)	n	Domaine de validité de n (ns)
<i>OxImC_n-Br</i>	C ₁	1.78	1.10	[15,300]
			1.45	[300,600]
	C ₈	1.64	1.05	[15,300]
			1.45	[300,600]
	C ₁₀	1.46	1.10	[15,300]
			1.32	[300,600]
	C ₁₂	1.39	1.07	[15,300]
			1.31	[300,600]
	C ₁₄	1.72	1.00	[15,300]
			1.32	[300,600]
	C ₁₆	1.64	1.10	[15,300]
			1.38	[300,600]
BC-418 (1)	-	1.56	1.99	[15,100]
			1.48	[100,600]
BC-418 (2)	-	1.56	1.99	[15,100]
			1.48	[100,600]

Tableau 4.1 : Propriétés de fluorescence de la série de LIS *OxImC_n-Br* ($n = 1, 8, 10, 12, 14, 15$) sous irradiations de protons de 2 MeV.

Produit	C_n	$L_d : [4,600]$		$L_d : [15,600]$	
		Q_1	Q_2	Q_1	Q_2
<i>OxImC_n-Br</i>	C ₁	0.66	0.40	0.62	0.29
	C ₈	0.56	0.36	0.50	0.27
	C ₁₀	0.66	0.40	0.61	0.31
	C ₁₂	0.68	0.40	0.60	0.29
	C ₁₄	0.64	0.39	0.58	0.28
	C ₁₆	0.59	0.37	0.51	0.26
BC-418 (1)	-	0.37	0.27	0.12	0.08
BC-418 (2)	-	0.45	0.30	0.22	0.11

Tableau 4.2 : Influence de l'intervalle d'intégration de L_d sur les rapports Q_1 (L_d/L_p), Q_2 (L_d/L_t) et Q_3 (L_p/L_t), pour la série de LIS *OxImC_n-Br* ($n = 1, 8, 10, 12, 14, 15$) sous irradiations de protons de 2 MeV. Bornes d'intégration pour L_p : [0,3] et L_t : [0,600] ns.

I11 Effet sur la fluorescence prompte

Les temps de vie de fluorescence des différents LIS sont comparables et compris entre 1.46 et 1.78 ns et est du même ordre de grandeur que le temps de vie de fluorescence du 2,5-diphenyloxazole qui est de 1.27 ns (dans le cyclohexane) selon [111]. Nous avons également pu constater lors des différentes expériences que la composante rapide L_p de la fluorescence n'était pas modifiée par la longueur de la chaîne alkyle.

I12 Effet sur la fluorescence différée

Compte tenu des incertitudes sur les épaisseurs des films de LIS ($20 \pm 5 \mu\text{m}$), nous pouvons affirmer, d'après les Tableau 4.1 et 4.2, que les rapports Q_1 et Q_2 ne sont pas modifiés par la longueur de la chaîne. D'autre part, la forme de la décroissance de la composante différée reste inchangée. Nous pouvons donc affirmer que la longueur de la chaîne alkyle n'influe ni sur la répartition entre les processus de recombinaison direct et différé, à l'origine de la fluorescence prompte et différée, ni sur la nature des recombinaisons des paires de charges au sein du milieu. Tout semble donc indiquer que la chaîne grasse est absente des processus observés de recombinaison.

Nous pouvons également remarquer que ces rapports Q_1 et Q_2 sont plus de deux fois supérieurs à ceux du BC-418, aussi bien pour les films de 10 que de 50 μm . D'autre part, on remarque que la décroissance de la composante lente suit une loi proche de celle calculée pour le NE-213 ou le p-TP, c'est-à-dire qui comporte une partie en t^{-1} . ce qui concerne la décroissance temporelle de la fluorescence différée, il apparaît une pente caractérisée par une loi de type t^{-1} pour $t < 300$ ns et une autre tendant vers une loi de diffusion ($t^{-3/2}$) à temps longs.

Remarque :

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre 1, plus le milieu cible sera riche en atome d'hydrogène, plus la probabilité de diffusion élastique d'un neutron sur un proton sera importante. Ainsi, dans les expériences suivantes et dans l'éventualité d'une utilisation en discrimination neutron gamma, tous les LIS comporteront la chaîne alkyle la plus longue, composée de 16 atomes de carbone.

I2 Effet de l'anion

Les LIS étudiés ici sont du type $OxIm^+C_{16}-X^-$, où X^- correspondent aux différents anions, à savoir Br^- , PF_6^- , NTf_2^- et ReO_4^- . Les résultats présentés ici concernent également des irradiations de protons de 2 MeV. La Figure 4.2 présente les déclinés de fluorescence normalisés au maximum d'intensité pour ces différents produits.

Les films utilisés dans cette étude sont légèrement plus épais que lors de l'étude précédente (de l'ordre de $30 \pm 5 \mu\text{m}$) ce qui explique notamment les variations au niveau de Q_1 , Q_2 et Q_3 pour le Br^- (Tableau 4.4).

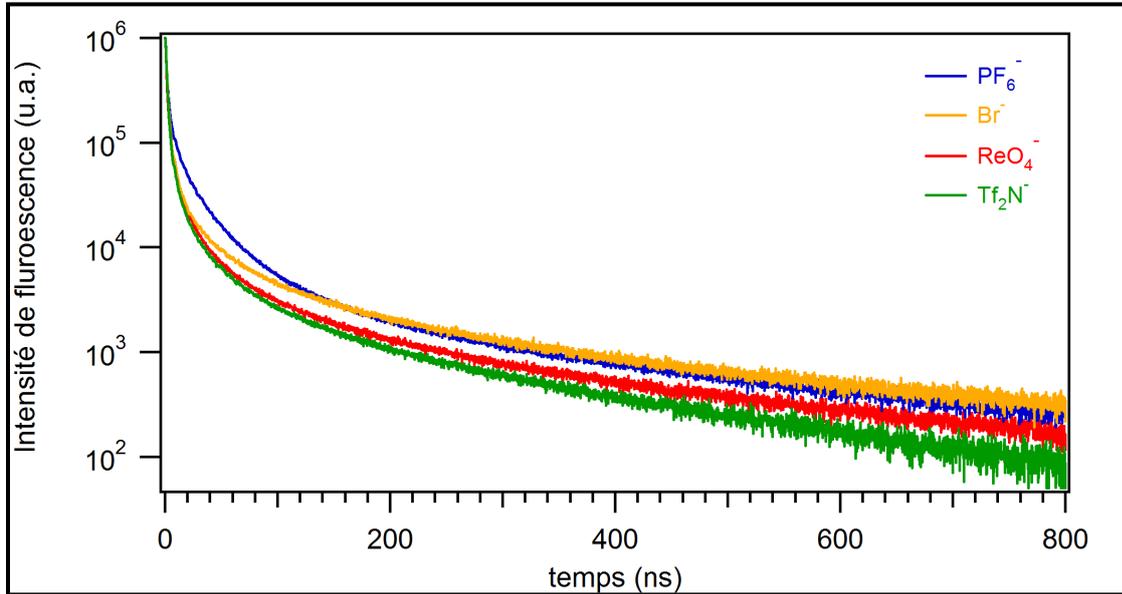


Figure 4.2 : Déclins de fluorescence, normalisés aux maxima d'intensités des scintillateurs, contenant le cation $\text{OxIm}^+\text{C}_{16}$ et les anions Br^- (jaune), PF_6^- (bleu), Tf_2N^- (vert) et ReO_4^- (rouge), soumis à un bombardement de protons de 2 MeV (échelle semi-log).

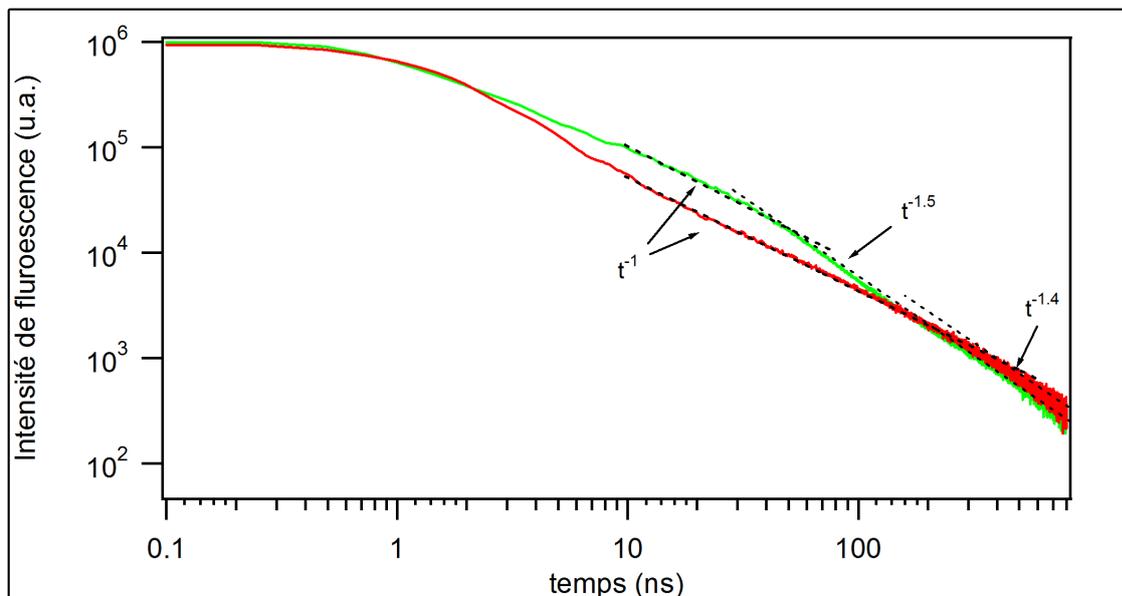


Figure 4.3: Allure de la composante lente de la fluorescence du $\text{OxImC}_{16}\text{-PF}_6^-$ (vert) et du $\text{OxImC}_{16}\text{-Br}^-$ (rouge) soumis à un bombardement de protons de 2 MeV (échelle log-log).

Anion	τ_F (ns)	n	Domaine de validité de n (ns)
PF_6^-	1.66	1,08	[20,70]
		1,48	[80,600]
Br^-	1.64	1,10	[20, 300]
		1.38	[300,600]
NTf_2^-	1.69	1,25	[20,200]
		1.55	[200,600]
ReO_4^-	1.50	1,25	[20,300]
		1.47	[300,600]

Tableau 4.3 : Propriétés de fluorescence d'une série de LIS à base d'imidazolium et de différents anions sous irradiations de protons de 2 MeV.

Anion	L_d : [15,600]		L_d : [100,600]	
	Q_1	Q_2	Q_1	Q_2
PF_6^-	1.06	0.55	0.63	0.22
Br^-	0.72	0.47	0.62	0.24
NTf_2^-	0.49	0.39	0.31	0.15
ReO_4^-	0.58	0.43	0.41	0.18

Tableau 4.4 : Rapport Q_1 (L_d/L_p), Q_2 (L_d/L_t) et Q_3 (L_p/L_t) d'une série de LIS à base d'imidazolium et de différents anions sous irradiations de proton de 2 MeV. Bornes d'intégration pour L_p : [0,3], L_d : [15,600] et L_t : [0,600] ns.

I21 Effet sur la fluorescence prompt

D'après le Tableau 4.3, qui présente une synthèse des résultats obtenus suite aux irradiations de protons et compte tenu de la précision des mesures, il semblerait que le temps de vie de fluorescence des LIS ne soit pas modifié par la nature de l'anion au voisinage du chromophore qui conserve donc ses propriétés de molécule isolée en ce qui concerne la transition $S_1 \rightarrow S_0$.

122 Effet sur la fluorescence différée

La réponse différée des LIS varie avec l'anion. En ce qui concerne les cinétiques de recombinaison des paires, on remarque une variation notable des lois en puissance selon l'anion étudié. Ainsi, ce dernier semble jouer un rôle important au niveau de la nature des processus physiques à l'origine de la recombinaison des paires, notamment aux temps courts. Si l'on étudie de plus près les déclins de fluorescence, notamment pour ce qui est de la variation dans le temps de la composante différée du *OxImC₁₆-PF₆* et du *OxImC₁₆-Br*, il est intéressant de constater que les cinétiques de recombinaison des paires pour ces deux produits sont relativement identiques mais se situent dans des intervalles de temps différents. La Figure 4.3 rend bien compte de ce fait. En effet, le *OxImC₁₆-PF₆* présente une décroissance en t^{-1} , cependant sur un intervalle de temps beaucoup plus réduit (< 70 ns) que pour le *OxImC₁₆-Br*, puis une loi en $t^{-3/2}$ à partir de 80 ns.

Les matériaux contenant les anions NTf_2^- et ReO_4^- présentent également une décroissance contenant une partie en t^{-1} à temps courts, cependant, à celle-ci semble s'ajouter une deuxième contribution en t^{-2} non négligeable, tout comme pour le p-TP.

Les mêmes tendances apparaissent au niveau quantitatif (Tableau 4.4). En effet, on constate une différence notable entre les rapports Q_1 et Q_2 . Si l'on intègre L_d à partir de 15 ns, c'est-à-dire environ $10\tau_F$, le LIS contenant l'anion PF_6^- semble être le composé avec le plus haut Q_1 (idem pour Q_2) et est suivi par le Br^- . Cependant, pour un intervalle d'intégration différent, en particulier au-delà de 100 ns, lorsque les cinétiques de recombinaisons deviennent identiques pour ces deux LIS, on ne remarque quasiment aucune différence.

Au vu de ces résultats, il apparaît ainsi évident que la détermination du pouvoir de discrimination d'un matériau et en particulier dans le cas de nos LIS, bien que défini principalement par la nature de celui-ci, peut être biaisé par un protocole expérimental non spécifique au matériau étudié, notamment au niveau de la définition des portes d'intégration. D'après les résultats présentés dans ce même tableau, les deux autres LIS, contenant les anions NTf_2^- et ReO_4^- , semblent moins intéressants compte tenu des valeurs de Q_1 et Q_2 plus faibles. Ainsi, seuls les produits contenant les anions PF_6^- et Br^- seront pris en compte par la suite puisqu'ils présentent les meilleures propriétés de fluorescence pour une application en détection, particulièrement pour des études de discrimination.

De manière générale, la nature de l'anion associé au LIS influe principalement sur la cinétique de recombinaison des paires de charges créées suite au passage d'un rayonnement ionisant. Rappelons que les expériences de fluorimétrie nous ont permis de constater que le rendement de fluorescence des LIS (solide et/ou dilués) n'est pas grandement modifié par la nature de l'anion. Ceci implique alors que la variation des rapports Q_1 et Q_2 trouve son origine dans la nature des phénomènes de recombinaison différée des paires. Enfin, nous avons constaté que ce phénomène est présent quel que soit la nature du cation présent dans le LIS, comme présenté dans la Figure 4.4. Notons que les mêmes études ont été menées pour différentes énergies en proton et en alpha et qu'il en est sorti des résultats similaires au niveau des tendances concernant ces rapports.

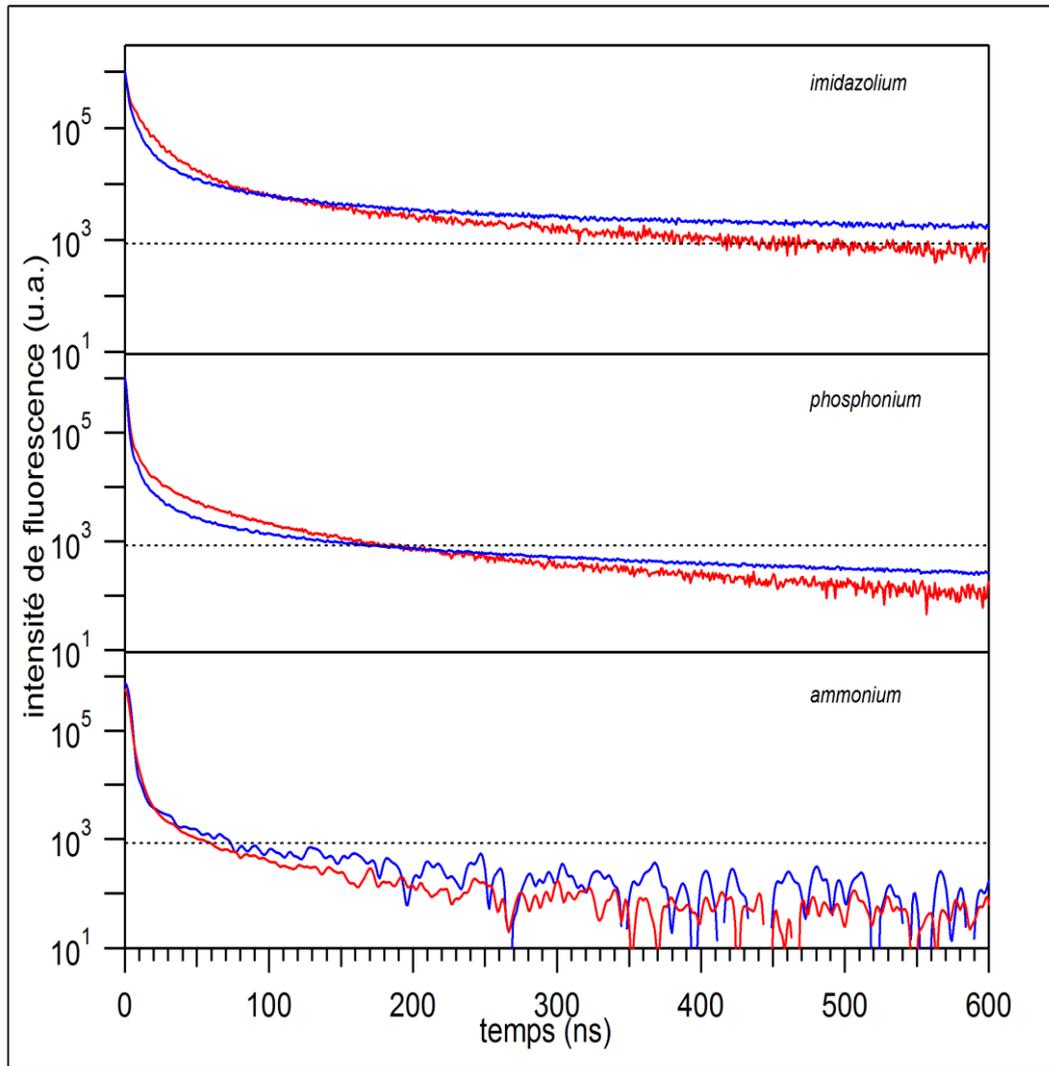


Figure 4.4 : Déclins de fluorescence, normalisés aux maxima d'intensités, des scintillateurs à base d' Im^+ , de P^+ et de N^+ , auxquels on a associé les anions Br^- (bleu) et PF_6^- (rouge). Irradiations de protons de 2 MeV (échelle semi-log).

I3 Effet du cation

La Figure 4.5 présente les déclins de fluorescence normalisés au maximum d'intensité pour des LIS fins ($e = 20 \pm 5 \mu\text{m}$) du type $Y^+ - \text{PF}_6^-$, où Y^+ correspond aux cations Im^+ , P^+ , N^+ ainsi que pour le BC-418 (1). Ces expériences concernent des irradiations de protons de 3 MeV. Les résultats présentés dans cette figure ainsi que dans le Tableau 4.5 montrent que le cation influence largement sur la fluorescence des LIS.

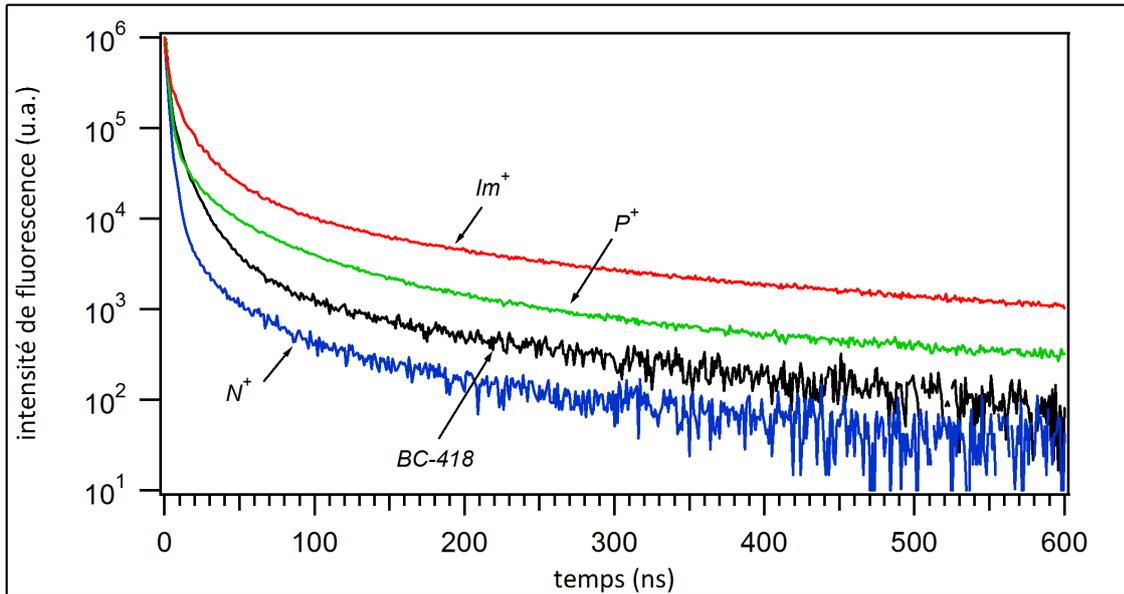


Figure 4.5 : Comparaison des déclin de fluorescence, normalisés aux maxima d'intensités, des scintillateurs contenant l'anion PF_6^- et les cations Im^+ (rouge), P^+ (vert) et N^+ (bleu) et le BC-418 (1), soumis à un bombardement de protons de 2 MeV (échelle semi-log).

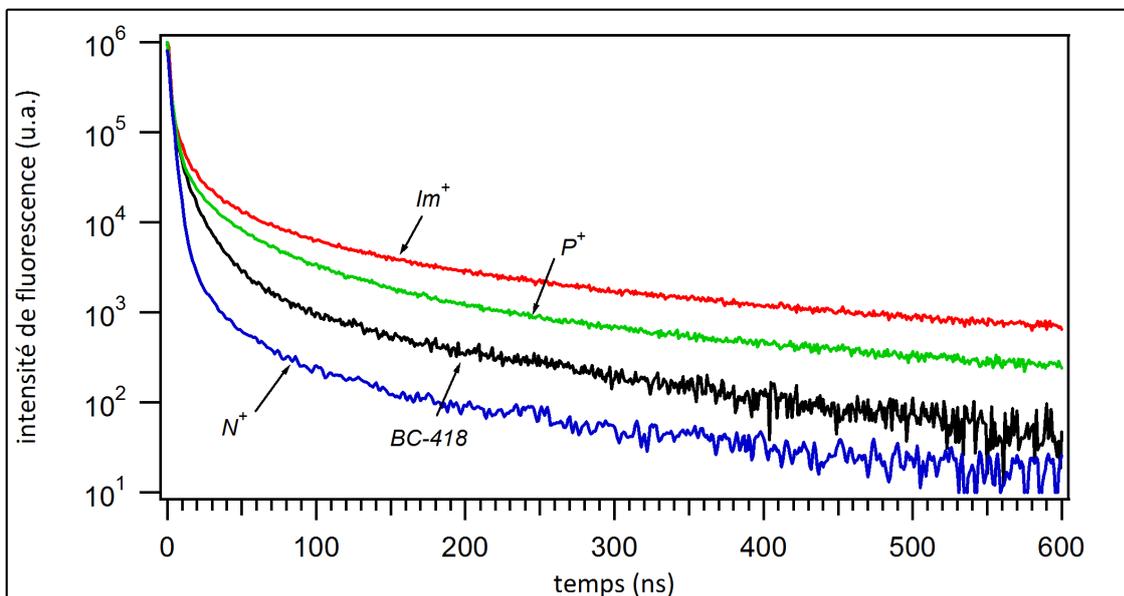


Figure 4.6 : Déclin de fluorescence normalisés au maximum d'intensité des scintillateurs contenant l'anion PF_6^- et les cations Im^+ (rouge), P^+ (vert) et N^+ (bleu) et le BC-418 (1), soumis à un bombardement de particules alpha de 1 MeV (échelle semi-log).

Cation	τ_F (ns)	n	Domaine de validité de n (ns)
Im^+	1.56	1.02	[20,70]
		1.45	[70,600]
P^+	1.74	1.19	[20,100]
		1.65	[100,600]
N^+	1.72	1.49	[20,600]

Tableau 4.5 : Propriétés de fluorescence d'une série de LIS composés de l'anion PF_6^- et différents cations sous irradiations de protons de 3 MeV. Bornes d'intégration pour L_p : [0,3], L_d : [15,600] et L_t : [0,600] ns.

Cation	L_p	L_d	L_t
P^+	171642	71130	305070
Im^+	28194	39924	98712
N^+	3306	330	4650

Tableau 4.6 : Composantes rapide L_p , lente L_d et totale L_t calculées pour des temps d'acquisition identiques (60 sec.), pour une série de LIS composés de l'anion PF_6^- et différents cations sous irradiations de protons de 3 MeV. Bornes d'intégration pour L_p : [0,3], L_d : [15,600] et L_t : [0,600] ns.

Cation	Q_1	Q_2
Im^+	0.95	0.29
P^+	0.27	0.16
N^+	0.06	0.04

Tableau 4.7 : Rapport Q_1 (L_d/L_p) et Q_2 (L_d/L_t) d'une série de LIS composés de l'anion PF_6^- et différents cations sous irradiations de protons de 3 MeV.

Cation	Energie (MeV)	τ_F (ns)	n	Domaine de validité de n (ns)
Im^+	1	1.71	1.20	[20,500]
			1.08	[20,70]
	2	1.66	1.48	[70,500]
			1.02	[20,70]
	3	1.56	1.45	[70,500]
			1.15	[20,100]
P^+	1	1.67	1.47	[100,500]
			1.19	[20,100]
	2	1.60	1.56	[100,500]
			1.19	[20,100]
	3	1.74	1.65	[100,500]
			1.19	[20,100]

Tableau 4.8 : Propriétés de fluorescence d’une série de LIS composés de l’anion PF_6^- et différents cations sous irradiations de protons de 1, 2 et 3 MeV.

Cation	Energie (MeV)	Q_1	Q_2
Im^+	1	1.58	0.38
	2	1.08	0.31
	3	0.95	0.29
P^+	1	0.68	0.29
	2	0.33	0.19
	3	0.27	0.16

Tableau 4.9 : Rapport $Q_1 (L_d/L_p)$ et $Q_2 (L_d/L_t)$ d’une série de LIS composés de l’anion PF_6^- et différents cations sous irradiations de protons de 1,2 et 3 MeV. Bornes d’intégration pour L_p : [0,3], L_d : [15,600] et L_t : [0,600] ns.

131 Effet sur la fluorescence prompte

La décroissance de cette composante, et donc les temps de vie de fluorescence ne varient pas avec le cation. On a cependant pu constater que dans des conditions identiques (géométrie du matériau, fluence et un temps d'acquisition), les rendements varient (fréquence de détection des photons de fluorescence), notamment au niveau de la fluorescence prompte, ce qui s'explique par une organisation différente du milieu pour chaque LIS. Ceci a déjà été observé lors des analyses en fluorimétrie (chapitre 2). Rappelons que l'énergie des photons d'excitation du spectrofluorimètre ne permet pas l'ionisation de l'échantillon, ainsi seul la composante prompte sera à l'origine de l'émission de fluorescence et donc :

$$I_{max}^{(phosphonium)} > I_{max}^{(imidazolium)} \gg I_{max}^{(ammonium)},$$

équivalent à :

$$I_p^{(phosphonium)} > I_p^{(imidazolium)} > I_p^{(ammonium)},$$

observé lors de nos expériences, au niveau des fréquences de détection des photons de fluorescence.

132 Effet sur la fluorescence différée

Bien qu'en termes d'intensité ou de rendement, la composante lente soit plus marquée pour les LIS à base de P⁺ (Tableau 4.6), il apparaît que la fluorescence issue des ionisations soit favorisée (par rapport à la fluorescence prompte) par le cation Im⁺ (aromatique) comme le montre le Tableau 4.7. Le cation N⁺ semble quant à lui inhiber cette fluorescence au point que la composante différée soit largement inférieure à celle du BC-418 voire quasi inexistante. De ce fait, le rapport entre les composantes lente et rapide (Q_1) pour le LIS à base d'Im⁺ est plus de 3 fois supérieur à celui du P⁺ et plus de 15 fois supérieur à celui du N⁺. On retrouve évidemment les mêmes tendances pour Q_2 .

Les phénomènes de recombinaison des paires de charges sont plus ou moins équivalents pour les LIS composés d'Im⁺ et de P⁺. En effet, la décroissance de la fluorescence différée de ces deux produits suit quasiment les mêmes lois avec cependant un léger décalage au niveau de leur domaine de validité temporel. Quant au N⁺, on constate que la recombinaison des paires de charges se fait par diffusion dès le départ, contrairement aux autres pour lesquels ce phénomène apparaît pour des temps supérieurs à 100 ns en moyenne.

Suite à cette étude, nous pouvons affirmer que la nature du cation, notamment son caractère aromatique (avec délocalisation de la charge) ou non, joue un rôle important dans les phénomènes de scintillations des LIS. Remarquons que des résultats du même type ont été obtenus lors d'irradiations de particules alpha comme le montre la Figure 4.6.

133 Influence du dépôt d'énergie

Au vu des résultats des expériences précédentes, nous avons choisi de présenter ici uniquement les résultats concernant les LIS à base d'Im⁺ et de P⁺, car, pour des raisons déjà évoquées, les caractéristiques du N⁺ ne satisfont pas aux exigences des scintillateurs destinés à la discrimination.

Lors de cette étude, les échantillons ont été soumis à des irradiations de protons de différente énergie comprise entre 1 et 3 MeV. Les premiers résultats concernent des échantillons fins de LIS. Tout comme pour le BC-418 (chapitre 3) les protons de 1, 2 et 3 MeV ne déposeront pas la même quantité d'énergie au sein du matériau. Des différences notables sont alors remarquées au niveau de l'intensité de fluorescence, mais également au niveau des cinétiques de recombinaisons des paires de charge, comme on peut le voir dans le Tableau 4.8.

Tout d'abord, la variation considérable des rapports Q_1 et Q_2 avec l'énergie des protons, représentés dans le Tableau 4.9, rend compte de la perte d'énergie de ces particules au sein du milieu. Nous constatons que cette variation est beaucoup plus marquée que pour le BC-418. Les LIS possèdent donc, dans ce cas précis, une meilleure discrimination en énergie que le scintillateur plastique.

La différence entre les lois de décroissance de la fluorescence différée du BC-418 (Tableau 3.2) et des LIS nous informe sur le fait que la recombinaison des paires de charges à temps courts ne se fait pas selon le même processus dans les scintillateurs binaires solides et les LIS. En effet, aux temps courts, $t \leq 100$ ns (en moyenne), les recombinaisons seraient de type multipaires dans le BC-418 alors que dans les LIS, on aurait une combinaison de deux phénomènes à savoir des recombinaisons à un saut, contrôlées par un régime dit « statique », et des recombinaisons multipaires. Ainsi, le comportement des LIS sous irradiation semble se rapprocher de celui du p-TP. Aux temps longs et pour des pertes d'énergie faibles, on retrouve bien les phénomènes de diffusion. On peut cependant remarquer que cette tendance n'est pas applicable au *OxImC₁₆-PF₆* lorsque le dE/dx est élevé. Dans ce cas particulier, les phénomènes de diffusion sont négligés et laissent place à des recombinaisons à un saut et des recombinaisons multipaires, régies par une loi globale en $t^{-1,2}$ (combinaison t^{-1} et de t^{-2}) sur tout le domaine temporel étudié.

II ETUDE EN TEMPERATURE – PHASE SOLIDE / LIQUIDE

Cette étude vient compléter les résultats présentés dans la première partie de ce chapitre. Nous avons en effet pu constater que la nature des recombinaisons des paires au sein d'un matériau sous irradiation influait largement sur son pouvoir de discrimination. Ainsi, les LIS présentant des cinétiques de recombinaison composés en partie d'une loi de type t^{-1} sont de bons discriminateurs. En phase liquide, une hypothèse acceptable serait de penser que ces cinétiques soient modifiées, notamment par le fait que les phénomènes de diffusion ne peuvent plus être négligés et par ce fait, que le pouvoir de discrimination d'un LIS varie avec la phase.

Lors de ces expériences, il a été question d'étudier les propriétés de fluorescence de recombinaison des LIS avec la température. Les études précédentes ont permis d'extraire deux scintillateurs du lot : le *OxImC₁₆-PF₆* et le *OxImC₁₆-Br*. En effet, ceux-ci semblent présenter les meilleures caractéristiques de fluorescence pour une application en discrimination et/ou en dosimétrie. C'est donc ces derniers, sous forme de film, que nous étudierons dans cette partie.

Pour cela nous avons procédé à des irradiations de particules alpha de 2 MeV et de protons de 3 MeV. Chaque acquisition a été enregistrée sur une durée de 40 minutes et réalisée dans des conditions expérimentales identiques à celles définies dans le chapitre précédent et pour des températures inférieures ou supérieures aux températures de fusion des différents produits. On rappelle que ces températures de fusion, notées $T_f^{(PF_6)}$ pour le *OxImC₁₆-PF₆* et $T_f^{(Br)}$ le *OxImC₁₆-Br*, valent respectivement 107 et 97°C, avec une phase cristal liquide pour ce dernier entre 97 et 115°C. Cependant, les expériences en phase liquide ont été réalisées pour des températures toujours inférieures aux températures de dégradation, notées $T_d^{(PF_6)}$ $T_d^{(Br)}$, égales à 185 et 210°C respectivement. Le protocole expérimental ainsi que les paramètres d'échantillons correspondant ont été décrits dans le Tableau 4.10.

Acquisition	Température (°C)	Aspect	Epaisseur (μm)
1	30	Solide (polycristallin)	100
2	70		
3	T_f	Liquide ↓ Très visqueux ↓ Peu visqueux	Fin ↓ <100 ↓ << 100
4	120		
5	130		
6	140		
7	70	Solide (état vitreux)	<< 100
8	30		

Tableau 4.10 : Paramètres des échantillons de *OxImC₁₆-PF₆* et *OxImC₁₆-Br*.

Les résultats présentés ci-dessous correspondent aux expériences réalisées sur des échantillons de $OxImC_{16}-PF_6$. Les mêmes tendances ont été observées en ce qui concerne les échantillons de $OxImC_{16}-Br$.

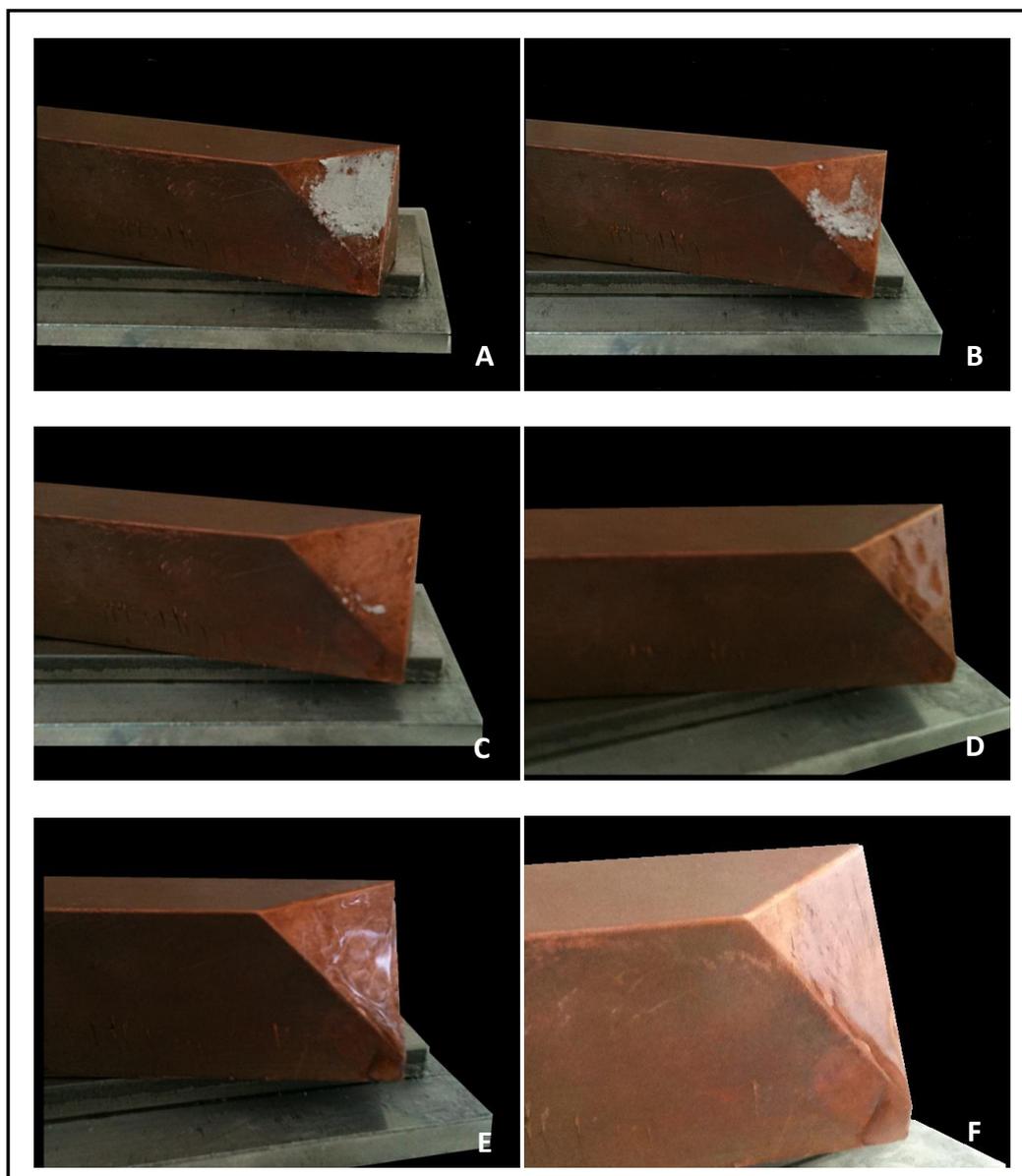


Figure 4.7 : Photographies d'un échantillon de $OxImC_{16}-PF_6$ à différentes températures. A : $T < T_j^{(PF_6)}$; B, C et D : $T = T_j^{(PF_6)} = 107^\circ C$; E : $T = 140^\circ C > T_j^{(PF_6)}$; F : $T < T_j^{(PF_6)}$ (LIS solidifié) .

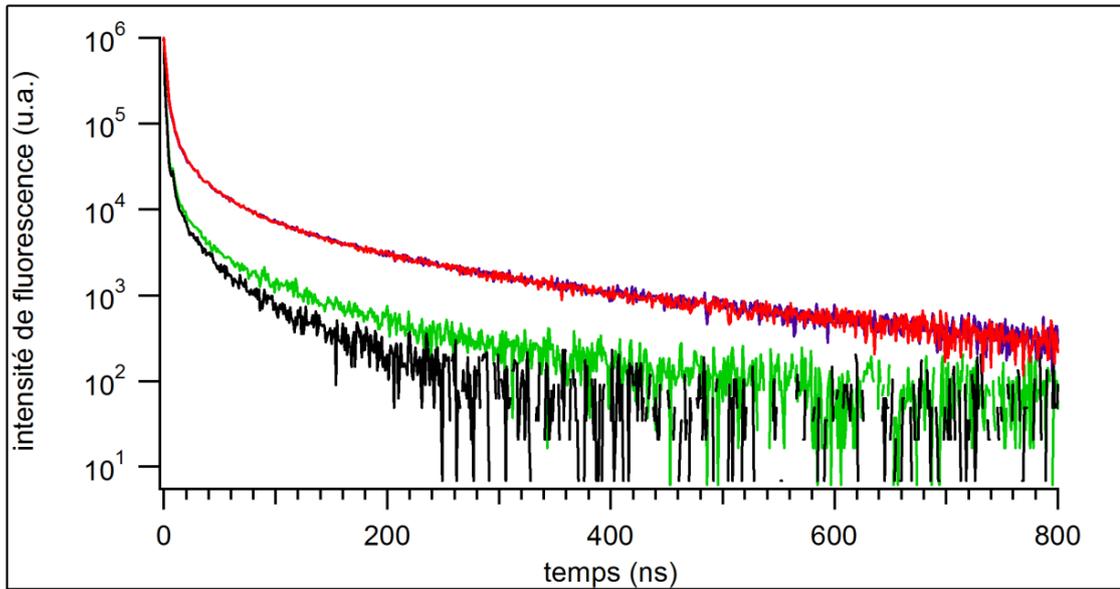


Figure 4.8 : Déclins de fluorescence du *OxImC₁₆-Br* en phase solide à 30°C (rouge) et 70 °C (bleu), et liquide à 97°C (vert) et 140°C (noir), normalisés aux maxima d'intensités. Irradiation de particules alpha de 2 MeV (échelle semi-log).

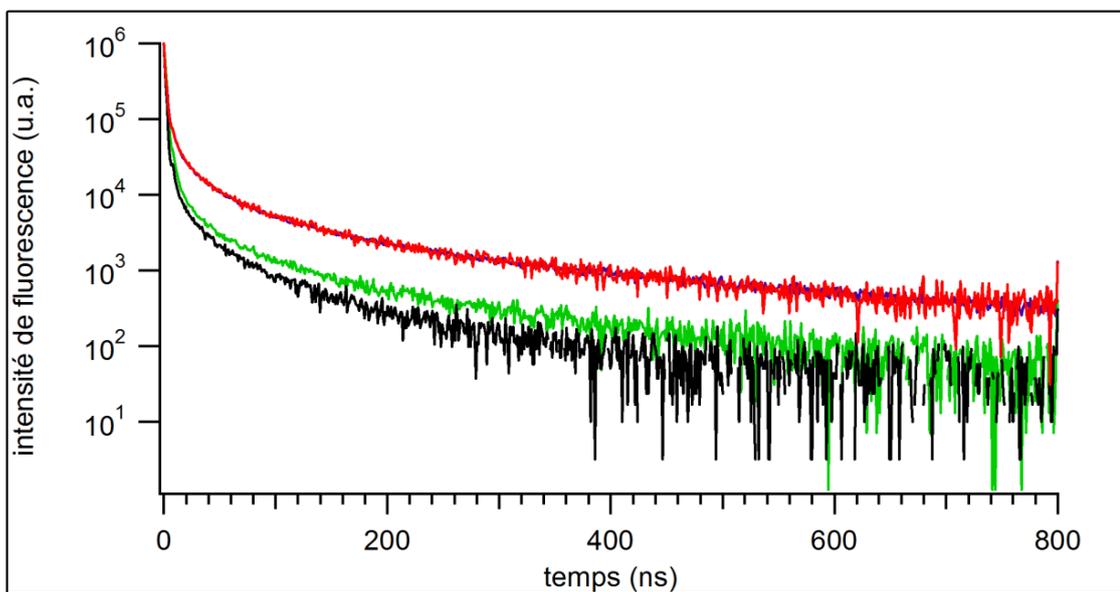


Figure 4.9 : Déclins de fluorescence du *OxImC₁₆-PF₆* en phase solide à 30°C (rouge), liquide à 107°C (vert) et 140°C (noir) et refroidi à 30°C (bleu), normalisés aux maxima d'intensités. Irradiation de particules alpha de 2 MeV (échelle semi-log).

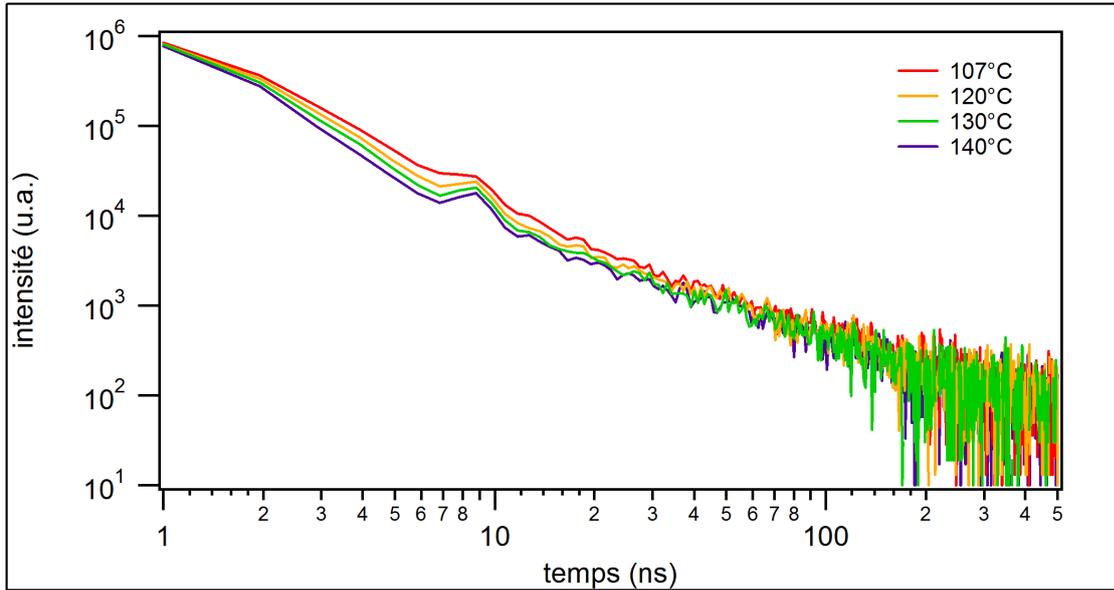


Figure 4.10 : Déclins de fluorescence du $OxImC_{16}-PF_6$ à différentes températures, normalisés aux maxima d'intensités, sous irradiations de protons de 3 MeV (échelle log-log).

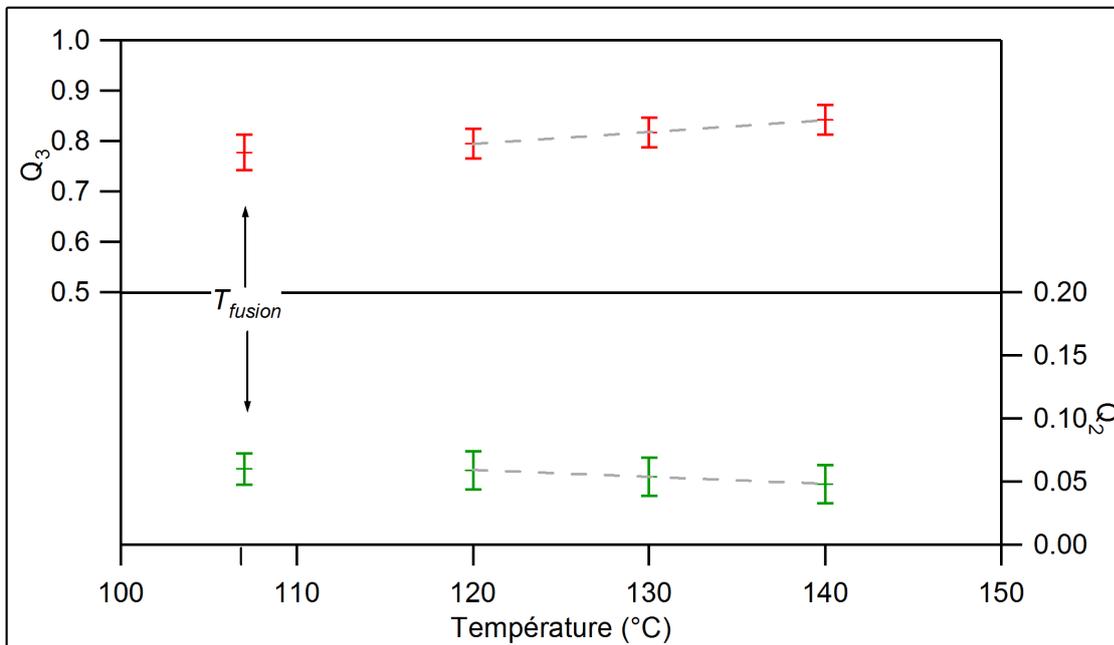


Figure 4.11 : Evolution des composantes rapide et lente du $OxImC_{16}-PF_6$ liquide, par rapport à la fluorescence totale, en fonction de la température.

Température (°C)	Description échantillon	Q_1	Q_2	Q_3	n	Domaine de validité de n (ns)
30	Solide polycristallin	0.98	0.39	0.40	1.01	[15,80]
					1.36	[80,600]
30	Solide état vitreux	1.05	0.40	0.39	1.01	[15,80]
					1.38	[80,600]
70	Solide polycristallin	1.03	0.39	0.39	1.01	[15,80]
					1.37	[80,600]
107	Liquide visqueux	0.26	0.16	0.62	1.19	[15,80]
					1.45	[80,600]
140	Liquide fluide	0.18	0.13	0.71	1.20	[15,80]
					1.57	[80,500]

Tableau 4.11 : Propriétés de fluorescence du $OxImC_{16}PF_6$ solide à différentes températures sous irradiations alpha de 2 MeV. Bornes d'intégration pour L_p : [0,3], L_d : [15,800] et L_t : [0,800] ns

Température (°C)	Q_1	Q_2	Q_3	n	Domaine de validité de n (ns)
30	0.75	0.31	0.42	1.02	[15,80]
				1.45	[80,600]
107 ($T_f^{(PF_6)}$)	0.078	0.061	0.777	1.34	[15,250]
120	0.074	0.059	0.795	1.37	[15,250]
130	0.066	0.054	0.817	1.35	[15,250]
140	0.056	0.048	0.842	1.33	[15,250]

Tableau 4.12 : Propriétés de fluorescence du $OxImC_{16}PF_6$ liquide avec la température sous irradiations de protons de 3 MeV. Bornes d'intégration pour L_p : [0,3], L_d : [15,800] et L_t : [0,800] ns.

Remarque :

- La Figure 4.7 rend compte du fait que l'épaisseur, ainsi que l'aspect et la géométrie des échantillons présentés sur les photos A (poudre) et F (resolidifié) ne sont pas comparables. Si l'on considère les profondeurs de pénétration des ions (proton et alpha), on constate que pour les expériences d'irradiation avec des particules alpha, toute l'énergie sera déposée au sein des échantillons, ainsi les expériences 1 et 8 présentent des déclin de fluorescence identiques. Pour les irradiations avec les protons, l'épaisseur des échantillons doit être prise en compte lors de l'interprétation des résultats. Ainsi, seules les expériences 8 ont été considérées (épaisseur identique aux échantillons liquides).
- On observe un « pic » à 8 ns sur la Figure 4.10. Celui-ci correspond au « post-pulse » intrinsèque au photomultiplicateur. Il n'est donc pas à prendre en considération dans l'étude des déclin de fluorescence.
- Les barres d'erreurs ΔQ_2 et ΔQ_3 calculées sur Q_2 et Q_3 ont été déterminées à partir des incertitudes expérimentales calculées sur L_p , L_d et L_t , comme nous l'avons indiqué au début du chapitre 3.

III1 Effet thermique à l'état solide

Les déclin de fluorescence obtenus sous irradiation de particules alpha, présentés dans les Figure 4.8 et 4.9, ainsi que les résultats exposés dans le Tableau 4.11, nous indiquent, d'une part, que les rapports L_d/L_p (Q_1), L_d/L_t (Q_2) et L_p/L_t (Q_3), ne sont pas modifiés par la variation de température, en ce qui concerne les LIS à l'état solide (polycristallin et vitreux). Il en est de même pour la cinétique de recombinaison des paires de charge. Ceci indique qu'à l'état solide, les lois de recombinaison ne sont pas significativement influencées par l'ordre ou le désordre à longue distance. Ceci est parfaitement normal pour des paires dont le rayon de séparation (e,h) est plus faible que la longueur moyenne d'une zone d'ordre ou de désordre. Rappelons que la recombinaison de paires de petit rayon peut être considéré plus proche d'une recombinaison en régime statique (t^{-1}), ce qui est cohérent avec nos observations. On remarque également que l'état du LIS, polycristallin ou vitreux, n'influe pas sur sa réponse et donc sur les processus de recombinaisons des paires. Les mêmes observations ont été faites pour les expériences d'irradiations de protons.

Notons que les cinétiques de recombinaison des paires, pour les deux types d'irradiation (alpha et proton), tout comme dans le cas des irradiations de proton (4.I.3.3.) présentées dans le chapitre précédent, sont représentatives des recombinaisons par saut à temps court et des phénomènes de diffusion au temps plus longs (> 100 ns).

II2 Fluorescence en phase liquide

Les résultats présentés dans cette partie concernent l'évolution de la fluorescence du *OxImC₁₆-PF₆* pour différentes températures au-delà de la température de fusion et sous irradiations de protons de 3 MeV. Les déclinés de fluorescence normalisés au maximum d'intensité sont présentés dans la Figure 4.10 et rendent bien compte de la modification des spectres de fluorescence avec la température, notamment au niveau de la composante lente.

La Figure 4.11 ainsi que le Tableau 4.12 nous indique que la diminution de Q_1 , lorsque la température du liquide augmente, s'explique à la fois par une augmentation de L_p et une diminution de L_d par rapport à la fluorescence totale. Ainsi, il apparaît que le nombre d'excitations directes, issues de l'excitation du milieu, augmente alors que le nombre de recombinaisons différées, issues des ionisations, diminue. De plus, au-delà de la température de fusion T_f , L_p et L_d varient linéairement avec T . La forte diminution de Q_1 et Q_2 indiquent d'une part que le pouvoir de discrimination varie avec la phase et que celui-ci est amoindri en phase liquide.

Contrairement aux échantillons solides, la cinétique de recombinaison des paires de charge en phase liquide présente une seule tendance (Tableau 4.12). En effet, on observe une loi en puissance de type $t^{-1.35}$ en moyenne sur [15,250] ns. Celle-ci n'a pu être évaluée sur un intervalle plus large en raison du manque de statistiques. En effet, la composante lente de la fluorescence étant très faible, la statistique de comptage aux temps longs n'est plus assez significative.

Dans le cas des particules alpha, pour lesquelles le dE/dx est plus important, on a toujours deux tendances, à temps court et à temps plus long, tout comme dans les milieux solides (Figure 4.11). On observe cependant également une évolution des lois initiales en t^{-1} vers $t^{-3/2}$. Ceci est d'autant plus valable que le milieu est de plus en plus fluide. Compte tenu du changement de phase, l'hypothèse la plus acceptable serait que les processus de recombinaison des paires évoluent vers des phénomènes de diffusion.

De ce fait, il a été constaté, lors des expériences réalisées avec le *OxImC₁₆-Br*, que l'effet d'anion sur la recombinaison des paires de charge, visible en phase solide, a totalement disparu. En effet, les allures des déclinés de fluorescence des deux produits sont identiques, mis à part un rendement de fluorescence légèrement supérieur pour le *OxImC₁₆-PF₆*.

Ainsi, en phase liquide, la diminution de la composante lente et notamment des processus de recombinaisons régit par une loi de décroissance en t^{-1} impliqueraient une diminution du pouvoir de discrimination des LIS considérés dans cette étude.

En résumé, on observe dans les LIS une disparition progressive de la fluorescence différée au dessus de la température de fusion. En parallèle à cela, l'évolution des cinétiques de recombinaison des paires nous informe sur la disparition des processus de recombinaison de type « à un saut », en faveur des phénomènes de diffusion ce qui va réduire le pouvoir de discrimination, des milieux liquides, entre les protons et les photons gamma.

III COMPOSES BINAIRES A BASE DE LIQUIDES IONIQUES

Les détecteurs dédiés à la discrimination neutron gamma sont, de manière générale, relativement volumineux, de manière à maximiser les interactions neutrons scintillateur. Ces détecteurs doivent évidemment être transparents à leur propre fluorescence. De ce fait, nous avons choisis de dissoudre nos LIS dans une matrice de PMMA, de manière à élargir le volume d'interaction, tout en gardant nos détecteurs transparents. Ces expériences ont été réalisées sur des échantillons de $OxImC_{16}-PF_6$ dissous dans du PMMA à différentes concentrations (voir dispositif expérimental). Ils ont été irradiés par un faisceau de protons de 2 MeV dans les mêmes conditions que lors des expériences précédentes. La Figure 4.12 présente les déclinés de fluorescence normalisés au maximum d'intensité.

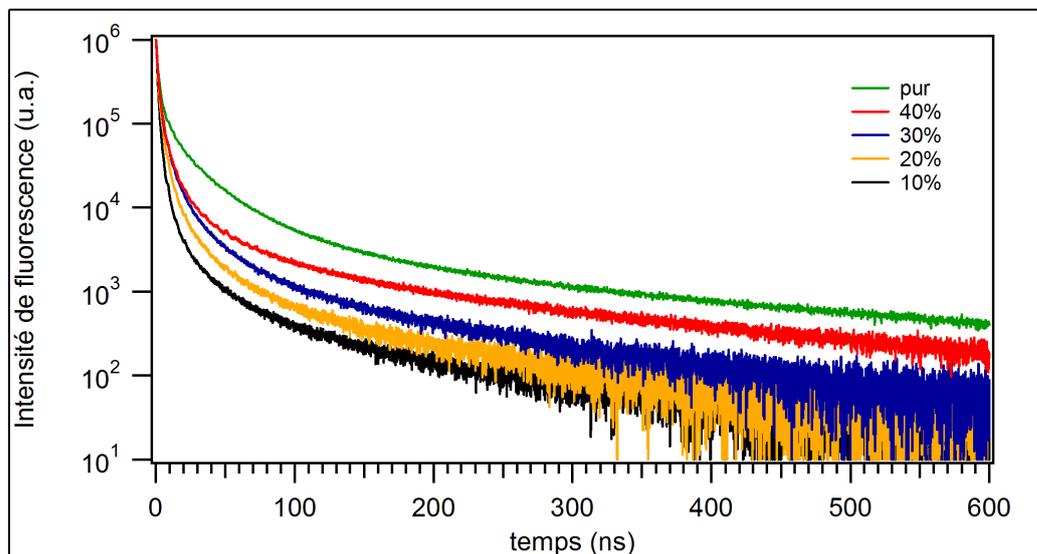


Figure 4.12 : Déclinés de fluorescence, normalisés aux maxima d'intensités, du $OxImC_{16}-PF_6$ pur (vert) et dissous à 10% (noir), 20% (jaune), 30% (bleu) et 40% (rouge) dans du PMMA, sous bombardement de protons de 2 MeV (échelle semi-log).

Echantillon	Concentration (% dans PMMA)	n	Domaine de validité de n (ns)
1	40	1.32	[20,400]
2	30	1.53	[20,400]
3	20	1.53	[20,400]
4	10	1.42	[20,400]

Tableau 4.13 : Propriétés de fluorescence des $OxImC_{16}-PF_6$ dissous dans du PMMA pour des irradiations de protons de 2 MeV.

Echantillon	Concentration (% dans PMMA)	Q_1	Q_2	Q_3
1	40	0.498	0.236	0.474
2	30	0.283	0.151	0.534
3	20	0.168	0.105	0.621
4	10	0.102	0.076	0.738

Tableau 4.14 : Rapport L_d/L_p (Q_1), L_d/L_t (Q_2) et L_p/L_t (Q_3) des $OxImC_{16}-PF_6$ dissous dans du PMMA pour des irradiations de protons de 2 MeV. Bornes d'intégration pour L_p : [0,3], L_d : [15,600] et L_t : [0,600] ns.

Comme le suggère la Figure 4.12 ainsi que le Tableau 4.14, les déclin de fluorescence, et donc les processus de recombinaison de ces produits dépendent de leur teneur en LIS. En effet, plus la concentration en LIS est importante, plus les rapports Q_1 et Q_2 sont importants, c'est-à-dire plus la part des recombinaisons différées est importante.

Les résultats obtenus montrent que la cinétique de recombinaison des paires de charge dans les LIS dilués diffère de celle du produit pur (Tableau 4.13). Rappelons que dans le cas du $OxImC_{16}-PF_6$ pur, la décroissance de la fluorescence différée est définie par deux lois en puissance : une première en t^{-1} à temps court et une seconde en $t^{-3/2}$ au-delà de 100 ns. Dans le cas présent, on observe une loi de type $t^{-3/2}$ sur toute la gamme temporelle étudiée pour les échantillons 2 à 4, impliquant des recombinaisons de paires contrôlées par un processus diffusif. La cinétique de recombinaison des charges pour l'échantillon 1, composé à 40% de LIS, est quand à elle légèrement différente avec une loi en $t^{-1,3}$.

Ces observations, auxquelles on peut ajouter le fait que l'intensité de fluorescence augmente avec le pourcentage de LIS dans la matrice, nous amène à penser, d'une part que la diminution des interactions intermoléculaires, lorsqu'on augmente la dilution des LIS, modifie les processus de recombinaisons. La loi en t^{-1} serait alors représentative des interactions intermoléculaires ; par exemple des interactions entre anion et fluorophore puisque ceux-ci semblent très proches dans les LIS purs (cf. chapitre 2.141). D'autre part, la diminution du rendement de fluorescence s'explique à la fois par un nombre réduit de molécules de LIS et par la capture des charges par la matrice de PMMA (matériau isolant).

Cependant, compte tenu des résultats obtenus, ces concentrations semblent encore insuffisantes pour envisager une utilisation en discrimination. Pour des concentrations plus importantes il est alors possible que d'autres phénomènes de recombinaisons viennent s'ajouter à celui-ci. Il serait intéressant de vérifier cette hypothèse par l'étude de la fluorescence de ces produits à plus forte concentration. (NB : ceci n'a pas été effectué durant cette thèse en raison de problème d'homogénéité des matrices de scintillateur à haute concentration).

Remarque :

Nous avons également comparé ces résultats au BC-418. Il ressort de cette étude que les LIS dissous à 30 et 40% possèdent néanmoins une composante lente largement supérieure à celle du BC-418.

IV DISCRIMINATION NEUTRON GAMMA

Afin de déterminer le pouvoir de discrimination des LIS, nous avons comparé leurs déclin de fluorescence en résolution temporelle nanoseconde, obtenus pour des rayonnements de différentes natures. Lors de ces expériences, les échantillons étudiés ne sont plus présentés sous forme de film mince mais sous forme de pastille épaisse de LIS fondue puis solidifiée (Figure 2.17) de manière à se trouver dans les mêmes conditions d'irradiation que pour la méthode de discrimination par comparaison des formes d'impulsion (PSD). En effet, les expériences en PSD nécessitent des scintillateurs épais afin d'avoir un maximum d'interactions dans le scintillateur (voir chapitre 1).

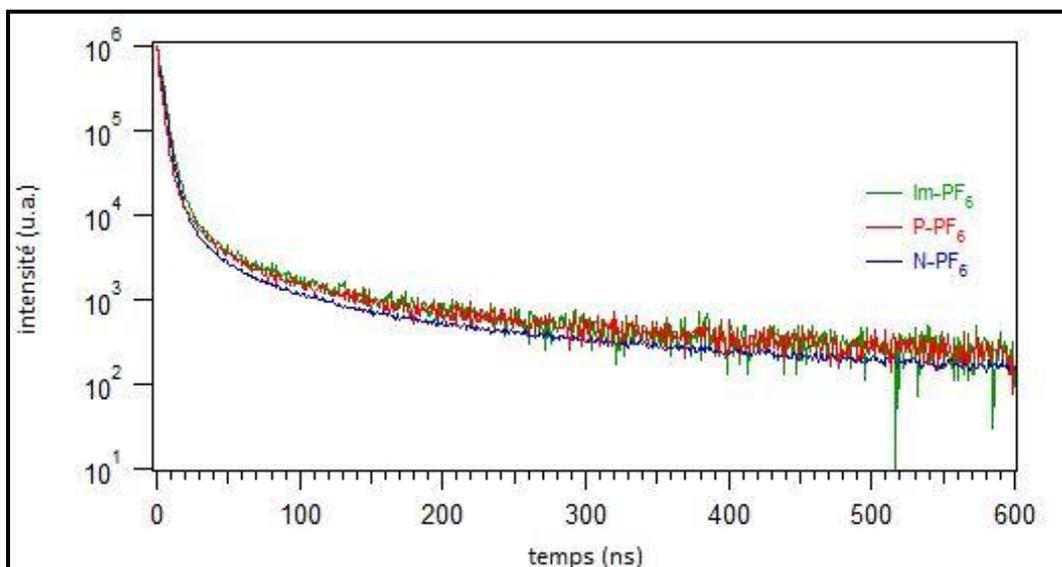


Figure 4.13 : Comparaison des déclin de fluorescence, normalisés au maximum d'intensité, des scintillateurs contenant l'anion PF_6^- et les cations Im^+ , P^+ et N^+ , soumis à une irradiation de photons γ (^{60}Co) (échelle semi-log).

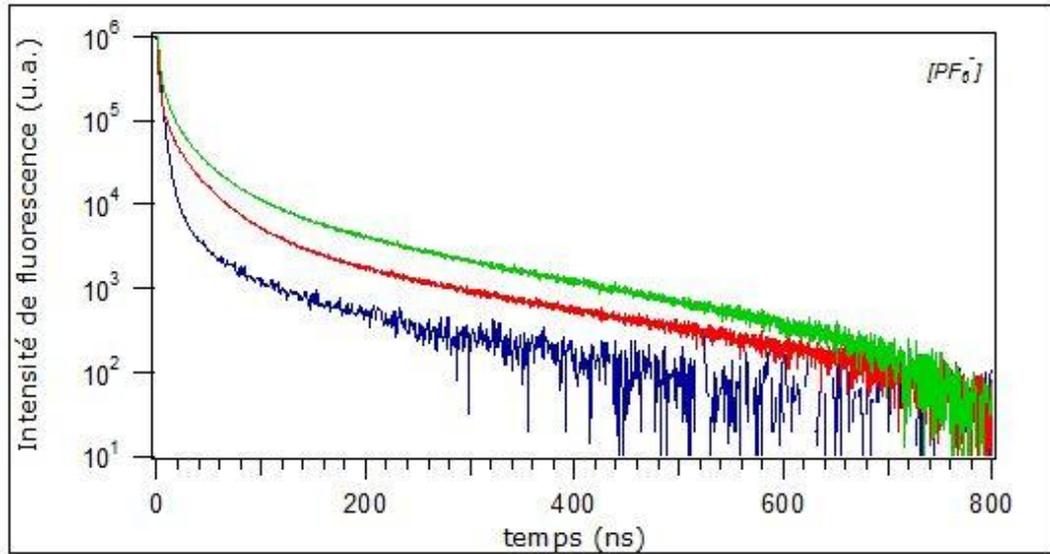


Figure 4.14 : Déclins de fluorescence, normalisés aux maxima d'intensités, du *OxImC₁₆-PF₆* sous irradiations de photons γ (bleu), de protons 2 MeV (rouge) et alphas 2 MeV (vert) (échelle semi-log).

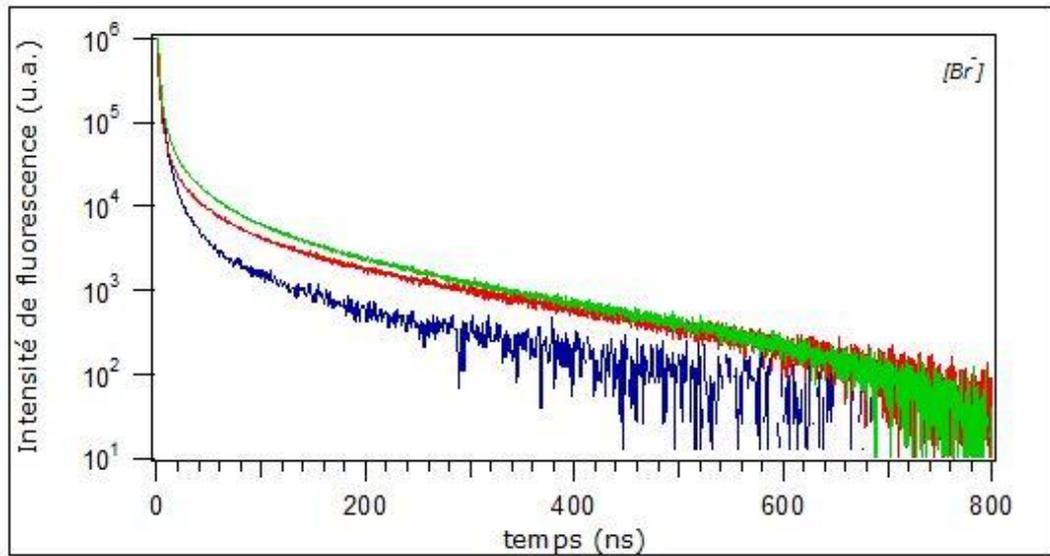


Figure 4.15 : Déclins de fluorescence, normalisés aux maxima d'intensités, du *OxImC₁₆-Br* sous irradiations de photons γ (bleu), de protons 2 MeV (rouge) et alphas 2 MeV (vert) (échelle semi-log).

Détecteur	Ω	Ω'	Ω''
<i>OxImC₁₆-PF₆</i>	5.18	3.21	0.10
<i>OxImC₁₆-Br</i>	3.54	2.50	0.10
NE-213	7	-	-

Tableau 4.15 : Propriétés de discrimination proton-gamma du *OxImC₁₆-PF₆* et du *OxImC₁₆-Br*.
Bornes d'intégration pour L_d : [15,600] L_d' : [100,600] et L_d'' : [200,600] ns.

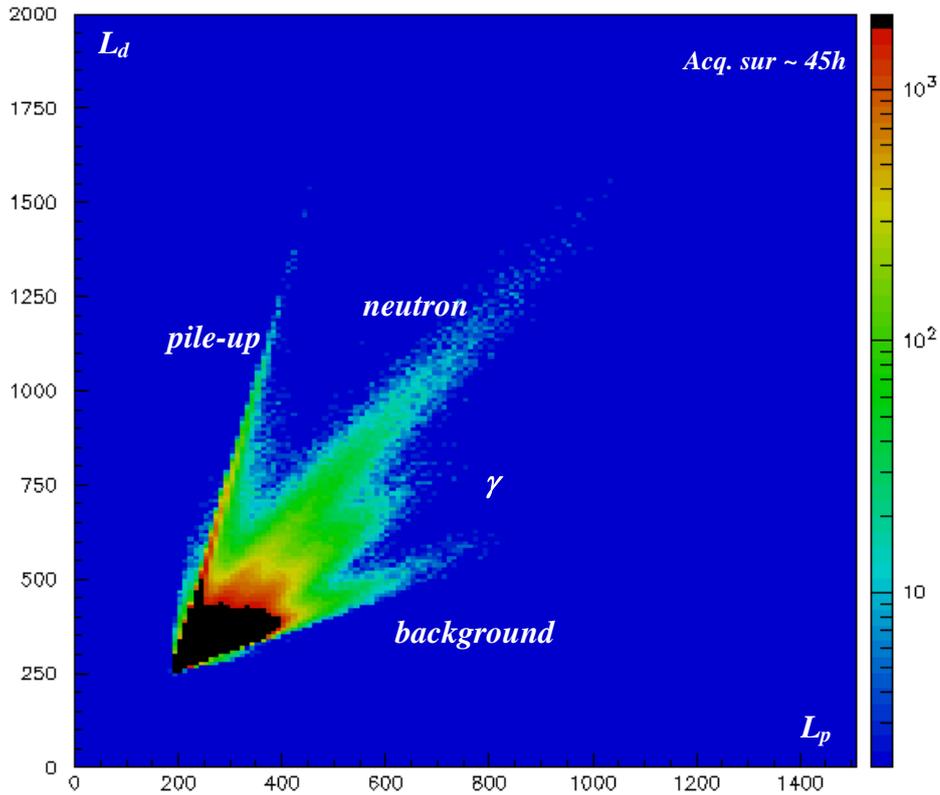


Figure 4.16 : Spectre de discrimination neutron gamma du OxImC₁₆-Br obtenu, avec une source AmBe, par méthode PSD.

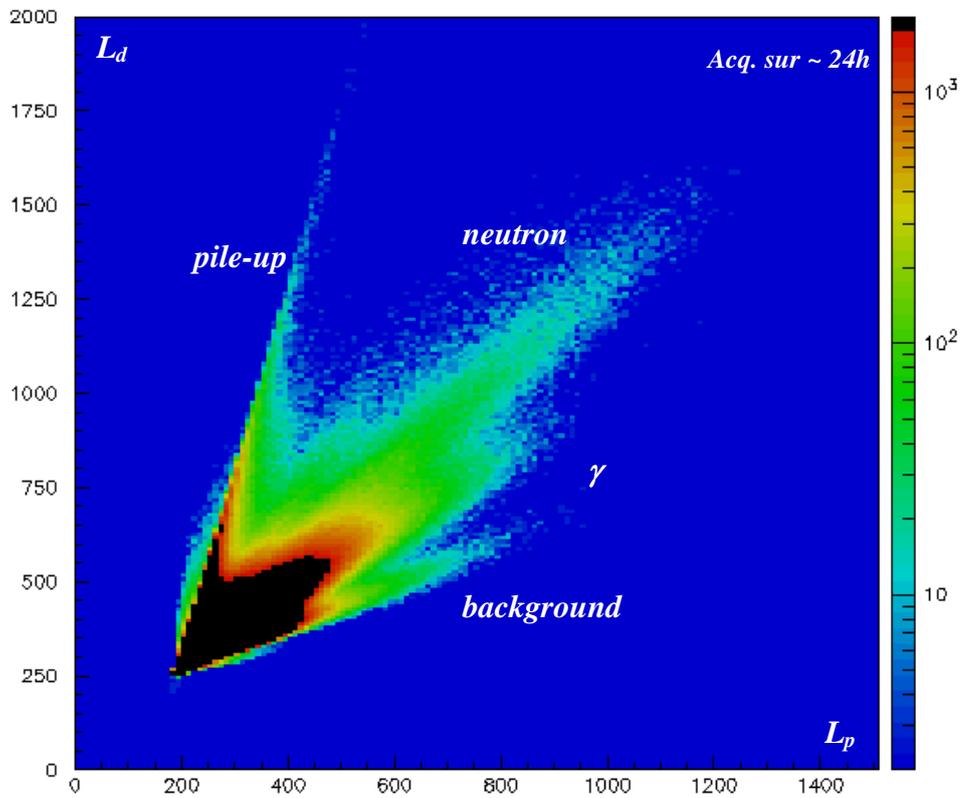


Figure 4.17 : Spectre de discrimination neutron gamma du OxImC₁₆-PF₆ obtenu, avec une source AmBe, par méthode PSD.

La Figure 4.13 représente les déclinés obtenus pour différents LIS sous irradiation gamma. Comme le suggère cette figure, l'intensité de fluorescence dans ce cas est identique pour tous les LIS étudiés. Ceci semble acceptable dans la mesure où le nombre d'ionisations créé dans un matériau organique, par le passage d'un photon gamma, est relativement faible. Ainsi, on retrouve une composante lente trop peu marquée pour visualiser un effet de cation, présent lors des irradiations à haut TEL. Des résultats identiques ont également été obtenus pour les LIS contenant l'anion Br⁻ et montrent que l'effet d'anion est également inexistant lors des irradiations en gammas.

On rappelle que le pouvoir de discrimination Ω entre les protons et les γ par :

$$\Omega = \frac{Q_1^{proton}}{Q_1^{gamma}} = \frac{\left(\frac{L_d}{L_p}\right)^{proton}}{\left(\frac{L_d}{L_p}\right)^{gamma}}, \quad 4-1$$

avec une fenêtre d'intégration de la composante lente L_d correspondant à [15,600] ns. Ω' et Ω'' correspondent aux pouvoirs de discrimination définis pour des fenêtres d'intégration correspondant respectivement à L'_d : [100,600] et L''_d : [200,600] ns.

Les Figure 4.14 et 4.15 présentent les déclinés de fluorescence du *OxImC₁₆-PF₆* et du *OxImC₁₆-Br* dans le cas d'irradiations alpha, proton et gamma. Nous pouvons, d'après les résultats présentés dans le Tableau 4.15, confirmer le fait que la discrimination des LIS se fait principalement aux temps situés dans l'intervalle [15,200] ns et est lié à la loi en t^{-1} , comme nous l'avions prédit au début de ce chapitre. En effet, au-delà de 200 ns l'effet d'anion n'est plus du tout visible et le pouvoir de discrimination des deux LIS est identique. D'après ces mêmes figures, on constate que le *OxImC₁₆-PF₆* est plus « discriminant » que le *OxImC₁₆-Br*, puisque la différence entre les particules alpha et les protons est beaucoup plus marquée pour le premier cité.

Ainsi, nos expériences permettent de valider le *OxImC₁₆-PF₆* comme le LIS le plus efficace pour la discrimination neutron gamma. On constate cependant qu'il reste encore largement moins efficace que le NE-213 (Figure 3.12) dans les conditions actuelles (petit volume et opaque).

Des expériences par la méthode PSD, sur ces deux scintillateurs, effectuées par L. Stuttgarté sur le détecteur DéMoN sont présentés sur les Figure 4.16 et Figure 4.17. Ces résultats ont été obtenus pour des échantillons d'épaisseur 5 mm et de diamètre égal à 1 cm. Les deux branches correspondant aux neutrons et aux gammas ne sont qu'ébauchées dans le spectre. Ceci est dû à la faible épaisseur des échantillons et donc un nombre d'interaction restreint. Cette limite nous est imposée, pour le moment, par le fait que les différents échantillons soient sous forme de pastilles solides opaques. Remarquons enfin que cette méthode ne permet pas de différencier l'efficacité de discrimination des deux LIS.

CONCLUSION GENERALE

*Voyez-vous dans la vie, il n'y a pas de solutions.
Il y a des forces en marche : il faut les créer, et
les solutions suivent.*

Saint Exupéry, Vol de nuit.

Le thème central des travaux présentés dans ce mémoire avait pour objet l'étude de nouvelles molécules organiques scintillantes pour la détection des rayonnements nucléaires (alpha, proton, gamma) et la discrimination neutron gamma. Le point de départ de l'étude reposait sur l'idée selon laquelle il devient aujourd'hui possible, grâce à l'évolution des techniques de synthèse chimique, de façonner des molécules dont les propriétés peuvent être contrôlées, ceci afin d'en optimiser les efficacités d'interaction avec un type de rayonnement nucléaire donné, de même que leurs réponses en termes d'émission de luminescence. Le succès de ce type d'étude ne pouvait naturellement reposer que sur une approche interdisciplinaire, allant de la compréhension des processus physiques fondamentaux de couplage rayonnement molécule, à la physico-chimie des processus transitoires induits, de manière à mieux appréhender les étapes constituant la chaîne de dégradation de l'énergie primaire déposée, de l'instant initial de l'interaction à l'instant final de l'émission de lumière observable. Parallèlement à ces aspects, une importance particulière a été accordée à la synthèse de nouvelles molécules, tant d'un point de vue fondamental, par exemple dans la définition du chromophore et de ses propriétés d'émission (émission nanoseconde dans l'UV), que sur le plan de la chimie, avec l'élaboration de protocoles de synthèse permettant d'obtenir, outre leurs propriétés principales d'absorption et d'émission, des matériaux solides, transparents à leurs propres émissions, stables dans le temps et aux rayonnements. Cette étude n'aurait pas été possible sans le développement de plateaux

d'expérience originaux, tel que celui dédié à la mesure de la fluorescence en résolution nanoseconde et en condition d'excitation continue (source gamma), ni sans un accès à de grands instruments.

Au-delà de ces considérations, l'ouverture d'un nouveau champ d'exploration dans le domaine de la synthèse organique pour la détection nucléaire a nécessité un important travail bibliographique dans les domaines de la chimie et de la physico-chimie sous rayonnements, mais également dans le domaine, très étudié à Strasbourg, de la scintillation.

D'un point de vue fondamental, nous nous sommes intéressés à comprendre et à décrire les différents processus conduisant à l'émission de lumière par un milieu lorsque celui-ci est traversé par un rayonnement nucléaire.

La première étape de notre approche a consisté à décomposer les causes de cette émission en deux familles distinctes : la première impliquant l'ensemble des phénomènes d'excitation moléculaire rapides (<1 nanoseconde) et non ionisants, tels que les excitations d'états vibroniques, fluorescents ou non, par interaction primaire ou secondaire, et dont l'observation n'est possible qu'au travers de la composante rapide de fluorescence ; la seconde impliquant l'ensemble des phénomènes résultant de l'ionisation, directe ou indirecte, produisant des paires de charges dont la recombinaison peut être suivie en temps au travers de la composante différée. Cette distinction permet d'avoir accès, de par les études comparées des composantes lente et rapide, aux rendements des divers processus et donc, de caractériser complètement la réponse lumineuse d'un matériau à une excitation.

La seconde étape de notre approche a consisté à nous intéresser plus particulièrement aux lois de recombinaison des paires électron-trou (e,h) dont l'observation expérimentale est possible au travers de la mesure de la composante lente. Grâce à un modèle théorique adapté à la phase dense, nous avons pu montrer que la recombinaison des paires pouvait suivre plusieurs lois en puissances inverses du temps, lois que nous avons confrontées à l'expérience et qui nous ont permis de comprendre complètement les processus de transport réaction gouvernant la disparition des paires formées (diffusion en champ coulombien, transfert de charge, recombinaison croisées,...). Cette seconde étape, particulièrement importante, nous a permis d'isoler, de par leurs propriétés intrinsèques, les matériaux présentant les meilleures caractéristiques de détection et de discrimination, mais aussi, par approches successives, de développer de nouveaux matériaux scintillants aux propriétés maîtrisées.

C'est ainsi que notre choix d'étude s'est plus particulièrement porté vers les liquides ioniques, d'abord parce qu'ils sont bien connus et largement documentés, ensuite parce qu'ils présentaient des propriétés électriques ajustables, allant de celles d'un conducteur à celles d'un isolant.

D'un point de vue expérimental nous avons fait le choix de fonder notre étude sur la mesure en coïncidence de la fluorescence de recombinaison, en résolution temporelle nanoseconde, ceci principalement car cette approche, très connue dans le domaine, permet la meilleure reconstruction statistique expérimentale d'un déclin de fluorescence, notamment par l'élimination du bruit instrumental. La méthode de comptage en régime de photoélectron unique, associée à la technique expérimentale, outre une exceptionnelle sensibilité permet également de s'affranchir de la saturation des photomultiplicateurs aux temps courts, lorsque ceux-ci reçoivent un éclairement maximum.

D'un point de vue plus général, la détection de rayonnement par mesure de lumière, associée à l'utilisation de photomultiplicateur, présente une sensibilité de détection supérieure de plusieurs ordres de grandeurs aux méthodes basées sur la collection de charges (électromètres), ou bien sur la mesure de courant (chambre d'ionisation). Alors que la mesure de lumière permet, en théorie, de détecter le passage d'un rayonnement ionisant dès le premier photon émis, i.e. dès la recombinaison d'une paire de charges, celles basées sur la conduction nécessitent d'avoir un courant mesurable d'au moins un picoampère, soit la création d'au moins 10^7 paires.

D'un point de vue plus pratique, ceci en raison de la complexité des molécules étudiées, une étude systématique sur l'influence du cation, de l'anion et de la longueur de la chaîne alkyle, a été réalisée afin de déterminer le meilleur discriminateur. Nous avons notamment observé que les intensités des rendements de scintillation des LIS à base de cations imidazolium et phosphonium sont largement supérieurs à ceux des sulfonium et ammonium, pour lesquels nous avons observé un phénomène d'inhibition de fluorescence. Cependant il est important de préciser que notre but n'a pas été de trouver un LIS avec le plus fort rendement de scintillation mais de trouver un LIS capable de discriminer les neutrons et les γ . C'est pour cela que nous avons porté une attention plus particulière aux cinétiques de recombinaison des paires, par l'étude de la décroissance de la partie différée de la fluorescence, mais également aux différentes composantes lente et rapide des déclins.

Les études cinétiques, réalisées sur les scintillateurs modèles (NE-213, p-TP et BC-418), ainsi que sur les LIS, nous permettent d'attribuer la discrimination neutron gamma principalement aux recombinaisons de paires à « un saut », issues des interactions T-T et dont la cinétique est décrite par une loi en t^{-1} . Nous avons pu constater, pour les LIS en phase liquide, que les recombinaisons des paires sont contrôlées majoritairement par des phénomènes de diffusion et, qu'en conséquence, leur pouvoir de discrimination diminue fortement.

Nos résultats montrent qu'il n'y a pas d'effet de la longueur de la chaîne alkyle, malgré le fait que les points de fusion de ces LIS changent fortement avec la longueur de la chaîne, ce qui prouve une modification de la structure et, en particulier, des

interactions intermoléculaires. Ainsi, les recombinaisons observées, à l'origine de la fluorescence mesurée, sont avant tout, dans nos LIS, des phénomènes intramoléculaires ou très localisés (entre l'anion et le cation + oxazole).

L'influence du cation est prédominante. La meilleure discrimination est observée pour le cation aromatique imidazolium. Pour ce même cation, on observe une meilleure discrimination dans le cas de l'anion PF_6^- que pour Br^- . Il est d'ailleurs important de constater que la même différence de comportement est observée entre ces deux anions, dans le cas du cation phosphonium.

A ce stade, il faut rappeler que la grande différence observée, en radiolyse, entre les présences des cations aromatique et aliphatique est la présence d'un radical relativement stable sur le cation aromatique et la formation de radicaux en position terminale ou pénultième sur la chaîne alkyle dans le cas du cation aliphatique. Remarquons qu'il serait intéressant de vérifier si la discrimination est spécifique aux cations aromatiques, en étudiant, par exemple, des LIS à base de pyridinium. En radiolyse γ , Le Rouzo et al. [99] observent, pour un BuMeIm^9 , que le rendement radiolytique du cation est systématiquement supérieur à celui de l'anion. Ils n'observent pas de différence notable en fonction de l'anion (PF_6^- , BF_4^- , NTf_2^- , OTf^-). Comme principal effet primaire, ils décrivent la formation de nombreuses espèces issues de la recombinaison entre les radicaux issus de l'ionisation du cation et ceux issus de l'ionisation des anions. Par contre, dans le cas de PF_6^- , la recombinaison $[\text{BuMeIm-F}]$ est la seule observée. Ils concluent également sur le fait que la stabilité du BuMeIm , sous rayonnement ionisant, est semblable à celle du benzène.

En se basant sur nos résultats, ainsi que sur ces observations, nous proposons finalement une approche phénoménologique simple de la recombinaison dans les LIS soumis à des rayonnements ionisants, basée sur un transfert de charge impliquant des rayons relativement courts (aucun effet de la longueur de chaîne alkyle), entre l'oxazole et le radical cation, de manière préférentielle. L'anion, quant à lui, semble jouer un rôle secondaire. En effet, les radicaux issus de sa décomposition pourraient neutraliser le radical centré sur le cation aromatique en se recombinant avec celui-ci. Il serait alors intéressant de comparer les réponses sous rayonnements de LIS à base d'imidazolium et contenant les anions PF_6^- et BF_4^- , afin d'observer un éventuel effet du radical $\text{F}\cdot$, ainsi que les anions Br^- et Cl^- , en tenant compte du fait que $\text{Cl}\cdot$ est plus réactif que $\text{Br}\cdot$.

Des expériences complémentaires, de mesure de fluorescence de recombinaison, sous l'effet d'un champ magnétique externe, seraient nécessaires afin de compléter notre approche. En effet, l'application d'un champ magnétique externe continu, modulant la structure hyperfine des spins au sein des paires (e,h), permet d'obtenir de précieux renseignements quant à la nature du transport relatif des charges au sein de ces mêmes paires. Des premières mesures, réalisées avec des excitations de photons de

⁹ Abréviation pour *1-butyl-3-méthylimidazolium*.

quelques électronvolts auprès du synchrotron SOLEIL, permettent d'espérer beaucoup de cette approche. Cette gamme de basses énergies est particulièrement intéressante par le fait qu'elle se situe au voisinage du seuil d'ionisation de la plupart des composés organiques, c'est à dire entre 5 et 10 eV. Cependant, les mesures effectuées à ce jour sont insuffisantes pour permettre une analyse cohérente et exhaustive des résultats. Il serait notamment intéressant d'étudier la modulation magnétique de la fluorescence pour des énergies d'excitations très proches du seuil d'ionisation.

En ce qui concerne l'utilisation des LIS en tant que détecteur dédiés à la discrimination neutron gamma, nous avons pu constater que, malgré le fait que ceux-ci présentent les bonnes caractéristiques de relaxation des paires de charges (loi en t^{-1}), leur relative opacité entraîne une intensité de scintillation diminuée par rapport à celle du NE-213. Les premiers tests de dilution à 10, 20, 30 et 40%, dans une matrice de PMMA transparente, a eu pour effet de diminuer l'intensité de la composante lente de la fluorescence, diminuant par la même occasion le pouvoir de discrimination de la solution. Ainsi, les solutions à 40% de LIS ne sont pas encore assez riches en scintillateur pour justifier leur utilisation en discrimination. D'autres études, concernant l'obtention de détecteurs transparents, sont actuellement en cours, notamment en ce qui concerne la possibilité d'obtenir des cristaux par la méthode de fusion de zone, déjà utilisée par le passé pour le p-TP et les scintillateurs à base d'oxazole et d'oxadiazole. Ceci permettrait, en effet, d'augmenter l'intensité de lumière émise et ainsi rivaliser avec le NE-213. En effet, les résultats obtenus par la méthode PSD sont biaisés par l'opacité des LIS aux photons de fluorescence. De ce fait, seul les photons issus des interactions de surface (sur quelques microns) seront détectés et pris en compte lors des expériences.

Enfin, l'ensemble des résultats obtenus au cours cette étude, tant des points de vue théorique et expérimental qu'en termes de compréhension fine des propriétés de nos nouvelles molécules, montrent, pour la première fois, que la synthèse de nouvelles molécules organiques spécifiquement dédiées à la discrimination neutron gamma, mais aussi à la détection des rayonnements nucléaires, constitue une voie de recherche particulièrement intéressante en termes de potentiel de développement de nouveaux détecteurs. Cette nouvelle voie d'étude doit donc être poursuivie et enrichie en données provenant d'études couvrant encore plus largement les divers types de rayonnements et leurs gammes d'énergies. Par ailleurs, il est également très important que des études soient menées à basses énergies, c'est-à-dire aux énergies des électrons de fin de parcours dans les traces nucléaire (quelques eV). C'est, en effet, dans ce domaine spectral que les propriétés d'interaction des électrons secondaires avec le milieu dense sont les plus efficaces en termes de dépôt d'énergie et de dégât produits. C'est également à basse énergie et dans le domaine thermique que se révèle l'essentiel des

processus de transport responsables de la recombinaison différée que nous avons décrite dans ce travail. La connaissance de la structure de bande du milieu et notamment du potentiel d'ionisation du milieu traversé est fondamentale.

*Si c'était à refaire, recommenceriez-vous ? dit la
chanson ; jamais on ne recommencerait, à moins
d'être gâteux ou d'ignorer le goût de l'expérience.*

Boris Vian, Chroniques du menteur.

ANNEXE

I TRANSFERT D'ENERGIE LORS D'UNE COLLISION BINAIRE

L'étude de la collision binaire peut être traitée selon deux systèmes : le système du laboratoire SL et le système du centre de masse SCM. Dans notre cas, nous allons considérer que la particule 2 est initialement au repos. Nous utiliserons donc le SL et le centre O du repère sera placé au niveau de la particule 2.

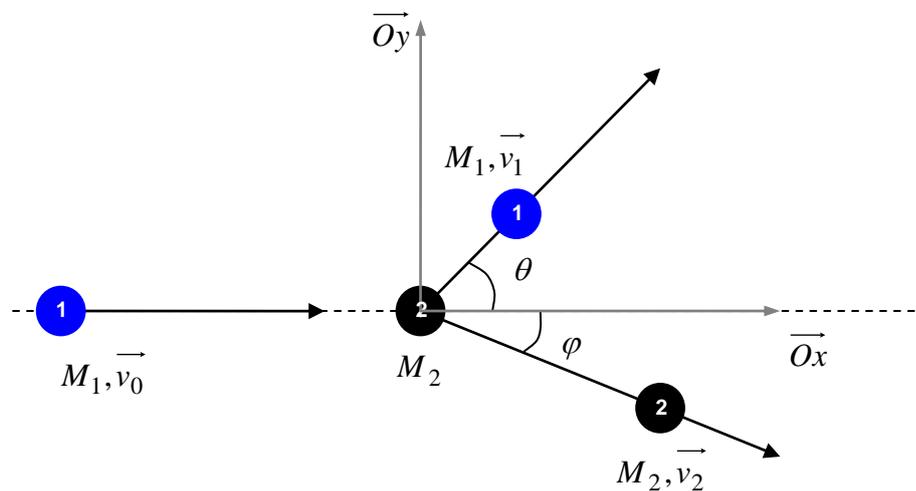


Fig 1 : collision binaire dans le système du laboratoire.

On considère alors une particule 1 de masse M_1 animée d'une vitesse v_0 . Celle-ci entre en collision avec une particule 2 de masse M_2 . Après la collision, la particule 1 acquiert une vitesse v_1 et la particule 2 une vitesse v_2 . L'angle θ est l'angle de diffusion du projectile et φ l'angle de recul de l'atome déplacé (voir fig. 1). Soit E , E_1 et T les

énergies cinétiques respective des particules 1, avant et après le choc, et 2 après le choc et p , p_1 et p_2 leur quantité de mouvement. La loi de conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement nous donne :

$$E = E_1 + T \text{ et } \vec{p} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 ,$$

ce qui nous donne :

$$\frac{1}{2}M_1v_0^2 = \frac{1}{2}M_1v_1^2 + \frac{1}{2}M_2v_2^2 , \quad \mathbf{1}$$

et
$$M_1\vec{v}_0 = M_1\vec{v}_1 + M_2\vec{v}_2 . \quad \mathbf{2}$$

En projetant les équations 1 et 2 selon les axes \overrightarrow{Ox} et \overrightarrow{Oy} on obtient :

sur \overrightarrow{Ox} :
$$M_1v_0 = M_1v_1 \cos \theta + M_2v_2 \cos \varphi ,$$

et sur \overrightarrow{Oy} :
$$0 = M_1v_1 \sin \theta + M_2v_2 \sin \varphi .$$

A partir de ces projections, on peut écrire :

$$(M_1v_1 \sin \theta)^2 = M_2^2v_2^2(1 - \cos \varphi) ,$$

et
$$M_2^2v_2^2 = M_1^2v_0^2 + M_1^2v_1^2 - 2M_1^2v_1v_0 \cos \theta .$$

On remplace dans l'équation 1 que l'on multiplie au préalable par M_2 et on obtient :

$$M_2M_1v_0^2 = M_2M_1v_1^2 + (M_1^2v_0^2 + M_1^2v_1^2 - 2M_1^2v_1v_0 \cos \theta) ,$$

$$(M_1^2 + M_1M_2)v_1^2 + (M_1^2 - M_1M_2)v_0^2 - 2M_1^2v_1v_0 \cos \theta = 0 . \quad \mathbf{3}$$

En divisant l'équation 3 par $M_1v_0^2$ et en posant $X = v_1/v_0$ on a :

$$(M_1 + M_2)X^2 - 2M_1 \cos \theta X + M_1 - M_2 = 0 .$$

La résolution de cette équation du second degré permet d'écrire :

$$\frac{v_1}{v_0} = \frac{M_1 \cos \theta \pm \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} ,$$

ce qui nous donne :

$$\frac{1}{2}M_1v_1^2 = \left(\frac{M_1 \cos \theta \pm \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right)^2 \frac{1}{2}M_1v_0^2 ,$$

et
$$E_1 = E - T = k_d E ,$$

où k_d est le facteur cinématique de diffusion.

De la même manière on trouve :

$$\frac{v_2}{v_0} = \frac{2M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} .$$

Finalement :

$$T = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \varphi E ,$$

ou encore $T = k_r E$,

avec k_r le facteur cinématique de recul.

Ainsi, la valeur maximale de cette énergie vaut :

$$T_{max} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E .$$

II METHODE DE COMPTAGE DE PHOTON UNIQUE CORRELEE EN TEMPS

D'un point de vue théorique, les dates d'apparition des photoélectrons émis par une photocathode placés dans un champ optique stationnaire forment un processus stochastique ponctuel dont les caractéristiques peuvent être interprétées par une loi de Poisson composée.

Pour une photocathode éclairée par un échantillon fluorescent qui émet des photons après avoir été excité, si la variable aléatoire N_0 représente le nombre de photons de fluorescence émis après excitation (N_0 obéissant à une loi de Poisson uniforme de valeur moyenne $\langle N_0 \rangle$) et $q(t)dt$ la probabilité de trouver un photon dans un intervalle de temps $[t, t + dt]$, la probabilité $P_r[N(t_1, t_2) = p]$ pour que le nombre de photoélectrons émis par la photocathode, entre les instants t_1 et t_2 soit égale à p est donnée par la loi de Poisson non uniforme :

$$P_r[N(t_1, t_2) = p] = \frac{[\alpha \langle N_0 \rangle Q(t_1, t_2)]^p}{p!} \exp[-\alpha \langle N_0 \rangle Q(t_1, t_2)] ,$$

avec
$$Q(t_1, t_2) = \int_{t_1}^{t_2} q(t) dt ,$$

Où α est le rendement quantique de la photocathode.

La suite des instants d'émission des photoélectrons peut être définie par la distribution $S_p(t)$ des intervalles de temps qui séparent les instants d'apparition de l'impulsion lumineuse et du $p^{ième}$ photoélectron selon :

$$S_p(t) = \alpha \langle N_0 \rangle q(t) \frac{[\alpha \langle N_0 \rangle Q(t_1, t_2)]^{p-1}}{(p-1)!} \exp[-\alpha \langle N_0 \rangle Q(0, t)] . \quad 4$$

Pour la loi de probabilité correspondante à l'instant d'émission du premier photoélectron, on a :

$$S_1(t) = \alpha \langle N_0 \rangle q(t) \exp[-\alpha \langle N_0 \rangle Q(0, t)] = -\frac{d}{dt} (P_r[N(0, t) = 0]) . \quad 5$$

Ceci permet d'écrire :

$$\exp[-\alpha \langle N_0 \rangle Q(0, t)] = 1 - \int_0^t S_1(u) du . \quad 6$$

En remplaçant 6 dans 5 on obtient :

$$q(t) = \frac{1}{\alpha \langle N_0 \rangle} \frac{S_1(t)}{1 - \int_0^t S_1(u) du} .$$

La connaissance expérimentale de $S_1(t)$ permet donc de déterminer $q(t)$. Dans les conditions de faible éclairage de la photocathode ($\alpha \langle N_0 \rangle < 10^{-2}$), le nombre moyen $\alpha \langle N_0 \rangle$ de photoélectrons est faible, de sorte que l'on a $\exp[-\alpha \langle N_0 \rangle Q(0, t)] \approx 1$ et $S_1(t)$ devient une grandeur moyenne notée $\langle S_1(t) \rangle$ telle que :

$$\langle S_1(t) \rangle = \alpha \langle N_0 \rangle q(t) .$$

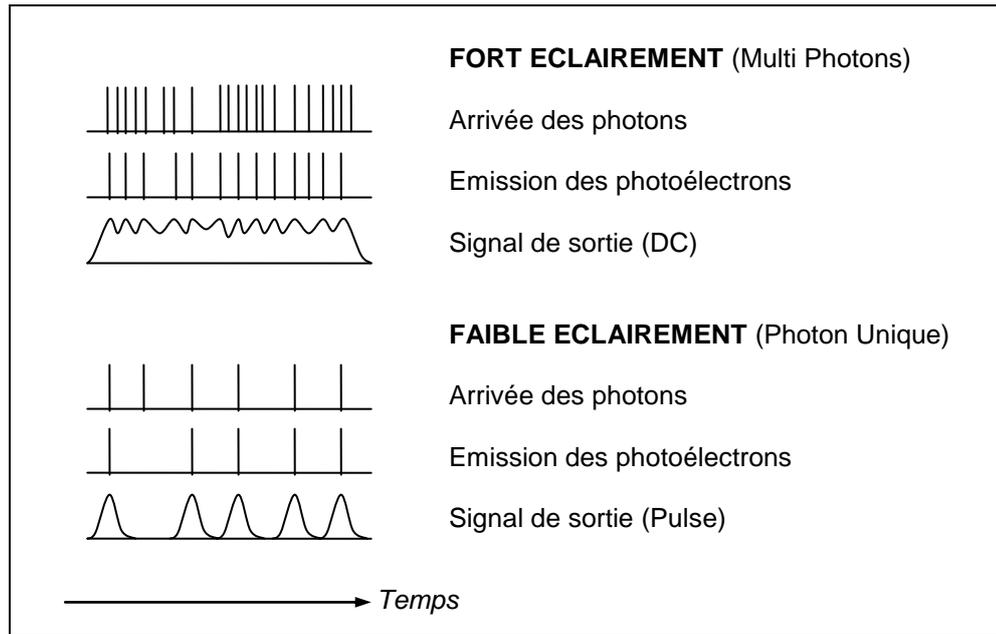


Fig 2 : signaux de sortie d'un photomultiplicateur pour différents niveaux d'éclairément.

Si le détecteur permet de distinguer les événements à un, deux ou trois photoélectrons, il devient intéressant de mesurer la distribution des instants d'arrivée du premier photoélectron sachant que un, deux ou trois photoélectrons ont été émis. La probabilité pour que le premier photoélectron arrive au temps t , sachant que p photoélectrons ont été émis, c'est-à-dire que $(p - 1)$ autres arrivent ultérieurement s'écrit :

$$S_p(t) = S_1(t)P_r[N(t, \infty) = p - 1] .$$

Ainsi, d'après 4 et 5 :

$$S_p(t) = \alpha \langle N_0 \rangle \exp(\alpha \langle N_0 \rangle) q(t) \frac{(\alpha \langle N_0 \rangle)^{p-1} [1 - Q(t_1, t_2)]^{p-1}}{(p-1)!} ,$$

et

$$S_1(t) = \alpha \langle N_0 \rangle \exp(\alpha \langle N_0 \rangle) q(t).$$

Cette fonction est proportionnelle à la fonction d'illumination $q(t)$ quel que soit le nombre de photons incidents, alors que la distribution $\langle S_1(t) \rangle$ ne lui est proportionnelle que si $\alpha \langle N_0 \rangle$ est petit.

III PRINCIPE DE FRANCK CONDON

Le passage d'une molécule d'un état électronique à un autre est très rapide. On admet que la transition, le saut électronique, s'opère dans un temps de l'ordre de 10^{-15} à 10^{-17} s. Les mouvements intramoléculaires du réseau nucléaire, quand à eux, sont beaucoup plus lents. Les vibrations les plus rapides s'effectuent en quelque 10^{-13} s. Ainsi, une molécule peut être décomposée en deux sous systèmes :

- Le sous système lent comprend les noyaux qui, selon leur position, donnent les symétries de la molécule pour en former son squelette.
- Le sous système rapide est composé des électrons du nuage électronique.

Electrons et noyaux se déplacent donc à des échelles de temps très différentes mais sont des systèmes qui évoluent ensemble. Cependant, en considérant que les noyaux sont plus lourds et plus lents que les électrons, on peut dire que le mouvement des deux sous systèmes est découplé. On peut alors approximer la fonction d'onde de la molécule à étudier grâce à la séparation adiabatique de Born Oppenheimer par :

$$\varphi_{ne}(r, R) = \psi_e(r, R)\chi_{ne}(R)$$

Où r et R représentent respectivement les ensembles de coordonnées électroniques et nucléaires, le facteur $\chi_{ne}(R)$ caractérise le niveau vibratoire de nombre quantique n de la molécule dans l'état électronique $\psi_e(r, R)$.

La probabilité d'une transition radiative est proportionnelle au carré du moment dipolaire de transition $\overrightarrow{\mu_{n_1 m_2}}$ entre l'état vibronique initial et final dont les fonctions d'onde sont φ_{n_1} et φ_{m_2} . Ce moment est donné par :

$$\overrightarrow{\mu_{n_1 m_2}} = \overrightarrow{\mu_{12}} S_{n_1 m_2},$$

où
$$S_{n_1 m_2} = \int \chi_{n_1} \chi_{m_2} d\tau(R),$$

est appelée intégrale de recouvrement des fonctions d'onde de vibration.

$$\overrightarrow{\mu_{12}} = \int \psi_1^*(e \sum_i \vec{r}_i) \psi_2 d\tau_e$$

représente le moment de transition électronique où la somme $\sum_i \vec{r}_i$ s'effectue sur le nombre total des électrons moléculaires dont \vec{r}_i désigne le vecteur position, e est la charge électronique et l'intégration se fait sur les coordonnées de position et de spin électroniques.

La probabilité de transition radiative entre deux états moléculaires est proportionnelle au carré de l'intégrale de recouvrement. Ceci induit que la transition électronique la plus probable s'effectue sans changement de coordonnées nucléaires. En d'autres termes, pour qu'un saut électronique se produise, la distance internucléaire ne doit pas changer, c'est-à-dire que les fonctions d'onde associées aux deux états doivent se chevaucher. C'est le principe de *Franck Condon*.

La figure ci-dessous illustre ce principe. Les transitions vers les états d'énergie plus élevés doivent maximiser l'intégrale de recouvrement des orbitales moléculaires de départ et d'arrivée. L'énergie électronique $E(R)$ joue le rôle de potentiel d'interaction

entre les noyaux. La transition AB est plus probable que la transition AC car l'intégrale de recouvrement des fonctions de vibration $\chi_{00}(R)$ et $\chi_{12}(R)$ est plus importante que celles des fonctions $\chi_{00}(R)$ et $\chi_{10}(R)$.

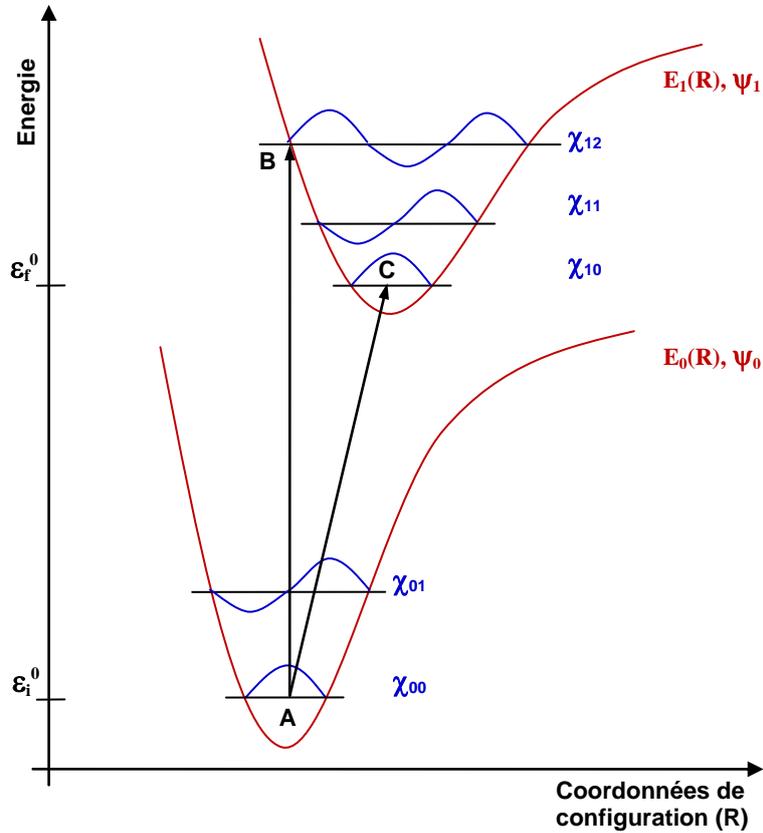


Fig 3 : Courbes de configuration électronique et de transition électronique $\psi_0 \rightarrow \psi_1$ pour une molécule diatomique.

REFERENCES

-
- [1] B. Valeur, *Invitation à la fluorescence moléculaire*, De Boeck Université, 1ère édition (2004).
- [2] Dam, H. W. H. McClure's. *The new marvel in photography*, Magazine 6 : 403 (1896).
- [3] J. F. Ziegler, *Stopping of Energetic Light Ions in Elemental Matter*, J. Appl. Phys., Appl. Phys. Rev. 85 : 1249-1272 (1999).
- [4] U. Fano. « Penetration of protons, alpha particles and mesons » in *Studies in penetration of charged particle in matter*, National Academy of Science-National Research Council, 39 : 287-348 (1964).
- [5] W.H. Barkas, W. Birnbaum, F.M. Smith, Phys. Rev., 101 : 778 (1956)
- [6] W.H. Barkas, N.J. Dyer, H. Heckmann, Phys. Rev. Lett., 11 : 26 (1963).
- [7] F. Bloch, Ann. Phys., 16 : 285 (1933).
- [8] S. Seltzer, M. Berger., Int. J. Appl. Radiat. Isot., 33 : 1189-1218 (1981).
- [9] S. Seltzer, M. Berger., Int. J. Appl. Radiat. Isot., 35 (7) : 665-676 (1983).
- [10] ICRU Report 37 : *Stopping Power of electrons and positrons* (1984).
- [11] A. Miterev. *Energy loss and linear ranges of electrons in amorphous media*. High Energy Chemistry, 30 (2) : 86-88 (1996)
- [12] A. Davidov, *Théorie du solide*, Mir, Moscou, chap. 7 (1980).
- [13] S. Nakajima, Y. Toyozawa, R. Abe, *The physics of elementary excitations*, Springer, Berlin, chap. 6 et 7 (1980).
- [14] R. Voltz, « Thermalization of subexcitation electrons in dense molecular media », dans *Excess electrons in dielectric media*, J.-P. Jay-Gerin, C. Ferradini, CRC Press, Boca Raton, chap. 3 : 75-104, Fla. (1991).
- [15] U. Fano, Phys. Rev., 72 (1) : 26-27 (1947).
- [16] U. Fano, Phys. Rev., 92 (2) : 328-349 (1953).
- [17] U. Fano, L.V. Spencer, Phys. Rev., 93(6) : 1172-1181 (1954).

- [18] A. Mozumder, J. L. Magee, *J. Chem. Phys.*, 45 (9) : 3332-3341 (1966).
- [19] S. A. Rice, « Diffusion limited reactions » dans *Comprehensive chemical kinetics*, Elsevier, Amsterdam, 25 (1985).
- [20] A. Mozumder, J. L. Magee, *Radiat. Res.* 28 (2) : 203-214 (1966).
- [21] E. Kobetich, R. Katz, *Phys. Rev.*, 170 (2) : 391-396 (1968).
- [22] R. Katz, F.A. Cucinotta, C. Zhang, *Nucl. Instr. And Meth. B*, 107 (164) : 287-291 (1996).
- [23] A. Menchaca-Rocha, R. Alfaro, E. Belmont-Moreno, A. Martinez-Davalos, *Nucl. Instr. And Meth. B*, 201 (2) : 426-430 (2002).
- [24] A. Menchaca-Rocha, J. Cabrera, R. Alfaro, E. Belmont-Moreno, A. Martinez-Davalos, *Nucl. Instr. And Meth. B*, 207 (3) : 356-367 (2003).
- [25] D. Broggio, *Scintillation iono-induite dans les solides organiques : élaboration d'un modèle de trace moyenne, dégradation de l'intensité de scintillation et application en dosimétrie*, thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg (2004).
- [26] K. Michaelian, A. Menchaca-Rocha, *Phys. Rev. B*, 49 (22) : 15550-15562 (1994).
- [27] H. Cruz-Galindo, K. Michaelian, A. Martinez-Davalos, E. Belmont-Moreno, S. Galindo, *Nucl. Instr. And Meth. B*, 194 : 319-322 (2002).
- [28] R. Voltz, J.L. Da Silva, A. Coche, *J. Chem. Phys.*, 45 (9) : 3306-3311 (1966).
- [29] A.M. Botelho do Rego, J. Lopes Da Silva, *Chem. Phys. Lett.*, 105 (5) : 559-562 (1984).
- [30] M. Salamon, S. Ahlen, *Nucl. Instr. And Meth.*, 195 (263) : 557-568 (1982).
- [31] R. Voltz, G. Laustriat, *Radioluminescence des milieux organiques I. Etude cinétique*, *J. Phys.*, 29 : 159-166 (1968).
- [32] G. Laustriat, *Mol. Cryst.*, 4 : 127-145 (1968).
- [33] J.B. Birks, *The theory and practice of scintillation counting*, Chap. 6, Pergamon Press, Oxford (1964).
- [34] D. Kasha, *Discuss. Faraday. Soc.*, 9: 14-19 (1950).
- [35] L. Onsager, *J. Chem. Phys.*, 2 : 599 (1934).
- [36] L. Onsager, *Phys. Rev.*, 54 : 554 (1938).
- [37] C. Fuchs, J. Klein, R. Voltz, *Radiat. Phys. Chem.*, 21 (1-2) : 67-76 (1983).
- [38] F. Heisel, C. Fuchs, R. Voltz, *J. Phys.*, 34 (2-3) : 203 (1973).
- [39] P. Martin, *Photoionisation et fluorescence de recombinaison modulée par un champ magnétique dans le cristal d'anthracène*, Thèse de Doctorat (Docteur Ingénieur) de l'Université de Bordeaux I, Bordeaux (1982)
- [40] S.-I.L. Choi, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.*, 38 (2) : 366-373 (1963).
- [41] J. L. Katz, S. A. Rice, J.-I.L. Choi, J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, 39 (7) : 1683-1697 (1963).
- [42] S.A. Rice, S.-I.L. Choi, *Phys. Rev. Lett.*, 8 (10) : 410-412 (1962).

- [43] M. Pope, N. E. Geacintov, D. Saperstein, F. Vogel, *J. of Luminescence*, 1-2 (C): 224-230 (1970).
- [44] J.-M. Jung, H. Gress, *Chem. Phys. Lett.*, 359 : 153-157 (2002).
- [45] J.-M. Jung, H. Gress, *Chem. Phys. Lett.*, 377 : 495-500 (2003).
- [46] J.-M. Jung, *Chem. Phys. Lett.*, 380 : 190-195 (2003).
- [47] J.A. Jackson, F.B. Harrison, *Phys. Rev.*, 89 : 322 (1953).
- [48] R. Voltz, H. Dupont, G. Laustriat, *Radioluminescence des milieux organiques II. Vérification expérimentale de l'étude cinétique.*, 29 (4) : 297 (1968).
- [49] F. Kieffer, J. Klein, C. Lapersonne-Meyer, M. Magat, *J. Chem. Soc. Faraday Disc.*, 55 (1978).
- [50] C. Lapersonne-Meyer, Thèse de Doctorat d'Etat de l'Université Paris-Sud (1978).
- [51] R. Voltz, *Actions Chimiques et Biologiques des Radiations* (Edité par H. Haïssinsky), 13 : 10, Masson, Paris (1969).
- [52] G. Klein, R. Voltz, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 7 : 155 (1975).
- [53] G. Walter, Thèse de Doctorat de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg (1964).
- [54] G. Walter, A. Coche, *Nucl. Instr. Meth.*, 23 : 147 (1963) - *I.E.E.E., Trans. Nucl. Sc.*, 311 : 44 (1964).
- [55] G. Walter, A. Huck, J. P. Trevetin, A. Coche, *J. Phys.*, 24 : 1017 (1963).
- [56] B. Esposito et al., *Nucl. Instr. Methods, Phys. Res. A*, 518 : 626-628 (2004).
- [57] G. Walter, A. Huck, J. P. Trevetin, A. Coche, *J. Phys.*, 24 : 1017 (1963).
- [58] F. D. Brooks, *Nucl. Instr. Methods*, 4 : 157 (1959).
- [59] R. B. Owen, *I.R.E. Trans. Nucl. Sci.*, 8 : 285 (1961).
- [60] M. L. Roush, *Nucl. Instr. Methods*, 31 : 112 (1964).
- [61] W. Schweimer, *Nucl. Instr. Methods*, 39 : 343 (1966).
- [62] F.D. Brooks, *Progress in Nuclear Physics*, ed. O.R. Frisch, Pergamon Press, London, 5: 252 (1956).
- [63] F.D. Brooks, *Liquid Scintillation Counting*, ed. C.G. Bell, F.N. Hayes, Pergamon Press, London, 268 (1958).
- [64] G. Bizard, Y. el Masri, F. Hanappe, B. Heusch, The French-Belgian neutron multidetector facility : the DEMON project, *Nucl. Phys. News* 1, 5 : 15 (1991).
- [65] R. Voltz, J. Lopes Da Silva, G. Laustriat, A. Coche, *J. Chem. Phys.*, 45 (9) : 3306-3311 (1966).
- [66] J. Lopes Da Silva, R. Voltz, *Rev. Phys. Appl.*, 7 : 127-132 (1972).
- [67] M. Moszynski et al., *Nucl. Instr. Methods, Phys. Res. A*, 350 (1-2) : 226-234 (1994).
- [68] L. Stuttgé, *Projet ANR-05-BLAN-0190-01*.
- [69] F.D. Brooks, R.W. Pringle, B.L. Funt, *I.R.E. Trans. Nucl. Sci. NS-7*, 2-3 : 35 (1960).

- [70] J.M. Jung, R. Barillon, L. Douce, E. Bouajila, L. Stuttgé, *Matériaux ioniques pour la détection et la discrimination entre neutron et rayonnement gamma*, France, brevet n° BFF07P043 (2008).
- [71] E.W. Caster Jr., J.F. Wishart, *J. Chem. Phys.*, 132, 120901 (2010).
- [72] G. Moutier, I. Billard, *Les liquides ioniques : des solvants pour l'industrie*, Techniques de l'ingénieur, Paris, France, (2005).
- [73] P. Wasserschied, T. Welton, *Ionic Liquid in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim (2003).
- [74] K.R. Seddon, A. Stark, A-J. Torres, *Pure Appl. Chem.*, 72 : 2275 (2000).
- [75] S.N. Baker, G.A. Baker, F.V. Bright, *Green Chem.*, 4: 165-169 (2002).
- [76] P.A. Hunt, *J. Phys. Chem. Rev.*, 248 : 2459-2477 (2004).
- [77] F. Endres, S. Zein El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 : 2101-2116 (2006).
- [78] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 182-183 : 419 (2002).
- [79] C. Chiappe, D. Pieraccini, *J. Phys. Org. Chem.*, 18 : 275 (2005).
- [80] Y. Francois, K. Zhang, A. Varenne, P. Gareil, *Anal. Chim.*, 562 : 164 (2006).
- [81] P. Bonhote, A-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, *Inorg. Chem.*, 35 : 1168 (1996).
- [82] J.G. Huddleston, H.D. Willauer, R.P. Swatlowksi, A.E. Visser, R.D. Rogers, *Chem. Commun.*, 1765 (1998).
- [83] K.N. Marsh, J.A. Boxall, R. Lictenthaler, *Fluid Phase Equilibria*, 219 : 93 (2004).
- [84] A.E. Bradley, C. Hardacre, J.D. Holbrey, S. Johnston, S.E.J. McMath, M. Nieuwenhuyzen, *Chem. Mat.*, 14 : 629-635 (2002).
- [85] S.M. Dibrov, J.K. Kochi, *Acta Cryst. C*, 62 : 19-21 (2006).
- [86] M. Kanakubo et al., *Annal. Sciences*, 24 (10) : 1373 (2008).
- [87] M.J. Earle, K.R. Seddon, *Pure Appl. Chem.*, 72 : 1391 (2000).
- [88] A. Al-Abbas, *Synthèse de liquides ioniques : De nouveaux matériaux scintillants à base d'oxazole pour la détection des rayonnements nucléaires. Des matériaux mésomorphes supramoléculaires à base d'imidazolium*, Thèse de Doctorat de l'Université de Strasbourg, Strasbourg (2011).
- [89] M.L. Dietz, J.A. Dzielawa, *Chem. Commun.*, 2124 (2001). M.L. Dietz, D.C. Stepinski, *Green Chem.*, 7 :747 (2005).
- [90] J.F. Wishart, A.M. Funston, T. Szreder, *Molten Salts XIV*, R.A. Mantz et al. Eds, The electrochemical Society: Pennington N.J. (2006).
- [91] D. Allen, G. Baston, A.E. Bradley, T. Gorman, A. Haile, I. Hamblett, J.E. Hatter, M.J.F. Healey, B. Hodgson, R. Lewin, K.V. Lovell, B. Newton, W.R. Pitner, D.W. Rooney, D. Sanders, K.R. Seddon, H.E. Sims, R.C. Thied, *Green Chem.*, 4 : 152 (2002).
- [92] D. Behar, C. Gonzalez, P. Neta, *J. Phys. Chem. A*, 105 (32) : 7607-7614 (2001).
- [93] A. Marcinek et al., *J. Phys. Chem. A*, 105 (40) : 9305-9309 (2001).
- [94] J.F. Wishart, P. Neta, *J. Phys. Chem. B*, 107 (30) : 7261-7267 (2003).

- [95] I.A. Shkorb, S.D. Chemerisov, J.F. Wishart, *J. Phys. Chem. B*, 111 (40) : 11786-11793 (2007).
- [96] I.A. Shkorb, J.F. Wishart, *J. Phys. Chem. B*, 113 (16) : 5582-5592 (2009).
- [97] L. Berthon, S.I. Nikitenko, I. Bisel, C. Berthon, M. Faucon, B. Saucerotte, N. Zorz, P. Moisy, *Dalton Trans.*, 2526-2534 (2006).
- [98] E. Bossé, L. Berthon, N. Zorz, J. Monget, C. Berthon, I. Bisel, S. Legrand, P. Moisy, *Dalton Trans.*, 924-931 (2008).
- [99] G. Le Rouzo, C. Lamouroux, V. Dauvois, S. Legrand, D. Durand, P. Moisy, G. Moutier, *Dalton Trans.*, 6175-6184 (2009).
- [100] D. Behar, C. Gonzalez, P. Neta, *J. Phys. Chem. A*, 105 : 7607-7614 (2001).
- [101] D. Behar, P. Neta, C. Schultheisz, *J. Phys. Chem. A*, 106 : 3139-3147 (2002).
- [102] J.-M. Jung, *Photoproduction, thermalisation et recombinaison de paires de charges dans les liquides moléculaires*, Thèse de Doctorat de l'Université Louis Pasteur n°998, Strasbourg (1991).
- [103] J.-M. Jung, *Photoionisation des liquides moléculaires*, Mémoire de l'Habilitation à Diriger les Recherches de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg (2003).
- [104] P. Martin, *Photoexcitation de la fluorescence de recombinaison différée dans l'ultra-violet lointain et relaxation électronique des états super-excités dans les cristaux moléculaires organiques*, Thèse (1993).
- [105] H. Gress, J.M. Jung, R. Barillon, Rapport interne: Générateur d'impulsions sub-nanosecondes de particules accélérées (GISPA) - étude de faisabilité (2000).
- [106] C. Fuchs, R. Henck, *J. Appl. Phys.* 60 (1) : 427-441 (1986).
- [107] G. Klein, *Chem. Phys. Lett.* 97,114 (1983).
- [108] T. Sohier, *Mesure de fluorescence au sein de molécules organiques scintillantes sous rayonnement gamma et faisceau de proton pour la discrimination neutron-gamma*, Rapport de Master 2, Université de Strasbourg, (2008).
- [109] J.-M. Jung, T. Sohier, M. Munier, R. Barillon, Q. Raffy, H. Gress, *Nouveau procédé de mesure de la dose déposée en profondeur pour la dosimétrie des rayonnements chargés*, France, brevet en cours.
- [110] T. Sohier, *Etude temporelle et spectrale des propriétés de scintillation de nouvelles molécules organiques pour la dosimétrie en radio et hadronthérapie*, Thèse de Doctorat de l'Université de Strasbourg (en cours).
- [111] R. A. Lampert, L. A. Chewter, D. Phillips, D. V. OConnor, A. J. Roberts and S. R. Meech, *Anal. Chem.*, 55, 68 (1983)