



**HAL**  
open science

# Étude des phénomènes de discrimination neutron/gamma dans les scintillateurs plastiques

Pauline Blanc

► **To cite this version:**

Pauline Blanc. Étude des phénomènes de discrimination neutron/gamma dans les scintillateurs plastiques. Autre [cond-mat.other]. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2014. Français. NNT : 2014DENS0016 . tel-01196764v1

**HAL Id: tel-01196764**

**<https://theses.hal.science/tel-01196764v1>**

Submitted on 10 Sep 2015 (v1), last revised 15 Oct 2015 (v2)

**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



en vue de l'obtention du

## Doctorat de l'École Normale Supérieure de Cachan

*Spécialité* : Physique Nucléaire

*Présentée et soutenue par* : Pauline Blanc

*Le* 13 mai 2014

*Titre* : Étude des Phénomènes de Discrimination  $n/\gamma$  dans les  
Scintillateurs Plastiques

### Jury

Pr. Haacke Stefan	IPCMS	Rapporteur
Pr. Ban Gilles	ENSICAEN	Rapporteur
Pr. Lampre Isabelle	LCP Paris Sud	Examineur
Dr. Normand Stéphane	CEA	Examineur
Dr. Hamel Matthieu	CEA	Encadrant
Dr. Mena Nabil	AREVA	Examineur
Dr. Pansu Robert B.	CNRS	Directeur de thèse

*Thèse préparée au* :

Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives  
Laboratoire Capteurs et Architectures Électroniques

*Directeur de thèse* : Dr. Robert B. Pansu



*À mes parents...*





# Remerciements – Acknowledgements

These acknowledgements are enunciated chronologically reversed. I'll start with my most recent experience, my PhD, performed in France thus acknowledgements will be formulated in French, going backward toward my US experiences, acknowledgements will be formulated in English. To conclude I'll be thanking my family and friends in French. I couldn't resume to a few words what the large spectrum of personalities I met brought me, therefore I have taken the liberty to provide detailed acknowledgements herein, a privileged opportunity to do so. However a significant part of these acknowledgements are available at the end of the manuscript and only a very few recent collaborations are provided at the beginning.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse Dr. Robert L. Pansu pour m'avoir guidée tout au long de cette thèse avec une infinie patience. Il a toujours pris du plaisir à réfléchir pendant des heures à des problématiques scientifiques en ayant la générosité de me faire part de son cheminement de pensée toujours plus surprenant et enrichissant. C'est un immense privilège d'avoir travaillé et réfléchi à ses côtés. Il m'a permise de *sortir du cadre*, voir plus loin que l'évidence et je lui en suis infiniment reconnaissante. Je poursuivrai dans la direction qu'il m'a inspirée, la passion des sciences et de la réflexion.

Je voudrais rendre un hommage tout particulier au directeur de mon laboratoire d'accueil, Dr. Stéphane Normand. Entrer en thèse au CEA est un parcours du combattant, pour reprendre son expression "il faut passer entre les fourches caudines du HC". C'est grâce à lui et Olivier Gal, que j'ai eu l'immense opportunité d'intégrer le LCAE, à force d'obstination de ma part peut-être. Si j'avais noté toutes les joutes verbales que nous avons eues je pourrais en tirer un recueil précieux intitulé "Guide pour le jeune chercheur" qui serait certes rempli d'humour mais aussi de remontrances camouflées vouées à orienter *avec douceur*, et c'est un euphémisme, sur le chemin de la raison. Il m'asouvent, à mes débuts en tant que *padawane* expérimentateur, qualifiée de *kinder surprise* (blonde à l'intérieur brune à l'extérieur), cela m'a valu quelques rougissements dont je me souviens avec nostalgie. J'admire cet homme brillant qui si jeune gère tant de monde et est apprécié de tous. Je suis infiniment chanceuse d'avoir fait ma thèse dans ce laboratoire qu'il a créé de toutes pièces, et qui rassemble tous les ingrédients pour évoluer dans l'instrumentation nucléaire. Je tenterai tant bien que mal de reproduire l'exemple de *management* qu'il nous a donné. Sa constance est

impressionnante tout en laissant apparaître son côté profondément humain. Longue vie à notre collaboration !

Je tiens à remercier tout spécialement Dr. Matthieu Hamel qui a partagé avec moi des "bébés" et par cela je veux dire "scintillateurs plastiques". Il les "pond", les cuit, les démouline et les polit plus vite et en plus grand nombre que quiconque mondialement. J'ai donc partagé son expérience, ses idées, ses motivations et ses ambitions, il a toujours fait preuve d'une parfaite pédagogie et a été un exemple en terme de gestion du temps et du travail efficace, même si j'ai plus souvent gardé mon rythme plus "last minute" que le sien, il m'a laissée évoluer à ma manière en respectant mon mode de fonctionnement, ce que je trouve admirable et un exemple de *management*. Il m'a toujours fait ressentir que ce projet était le mien aussi, et ce dès le début alors que j'arrivais tout juste dans une aventure qu'il avait déjà débuté depuis 4 ans. Je lui en suis infiniment reconnaissante car cela m'a permis de vivre cette thèse comme quelque chose de personnel aussi, ce qui est une immense motivation. Plus généralement son ouverture sur le monde et les collaborations a permis de nourrir ce travail efficacement face à une compétition internationale. Il m'a donc fait vivre cette thèse comme un enjeu économique en plus d'avoir une couleur scientifique dense. Au-delà du mentor qu'il a été, j'ai découvert un homme sensible et fort qui m'a énormément touchée et qui j'espère restera un ami et un collaborateur pour longtemps. J'espère partager encore quelques pintes avec lui à Caen ou ailleurs. Il m'a rendue "LCAE compatible".

Dr. Licinio Rocha est le *soldat de l'ombre* celui qui m'a soutenue tant scientifiquement que moralement. Scientifiquement c'est le brillant opticien qui a toujours eu la patience d'écouter mes nombreuses interrogations et analyses sur les avalanches de résultats que j'enrageais. Il m'impressionnait toujours à suivre mon débit de paroles et d'angoisses sans broncher et réussir en quelques minutes à intégrer les messages et les questions pour aller très vite plus loin en débloquent toujours la situation. Ma thèse qui touchait à plusieurs domaines et une multitude d'expériences était complexe à prendre en main et grâce à lui j'ai pu maîtriser et avancer dans la partie la plus difficile selon moi mais aussi la plus essentielle à l'avancée de mes travaux, l'optique. Moralement c'est l'ami qu'il est devenu qui m'a soutenue lors de quelques unes de nos fameuses pauses "chocolat chaud... fort". Sans lui, notamment vers la fin de la rédaction, je ne sais pas comment j'aurais survécu à cette épreuve. Je lui en suis donc infiniment reconnaissante et espère garder l'ami et le collaborateur pour longtemps.

I invite you now to visit the end of this document, right before the bibliography starts, where you can find the rest of the acknowledgements.

# Résumé

Le sujet de cette thèse est né de l'observation de phénomènes incompris des mécanismes à l'origine des très faibles efficacités de discrimination neutron/gamma ( $n/\gamma$ ) dans les scintillateurs plastiques en comparaison à leurs homologues liquides. Le flash lumineux qu'ils génèrent suite à une interaction avec un rayonnement ionisant (majoritairement des protons de recul dans le cas des neutrons et des électrons dans le cas des gamma) présente des caractéristiques temporelles qui dépendent de la nature de la particule détectée (type et énergie). C'est sur la forme du signal que la séparation peut être réalisée (PSD). Les scintillateurs liquides ont largement été étudiés. C'est seulement récemment qu'il a été démontré qu'une séparation nette pouvait être réalisée à l'aide de plastiques spécialement conçus. L'étude de ces systèmes et la compréhension des processus photophysiques en plastique par rapport à leur efficacité de PSD est toujours d'actualité. Ce travail est dédié à la compréhension des phénomènes en amont des émissions de luminescence, juste après l'interaction rayonnement/matière. Dans un premier temps un état de l'art qui s'étend de 1960 à nos jours a été réalisé. Une deuxième partie est consacrée à la caractérisation des matériaux scintillants mis en jeu pour définir leurs propriétés de fluorescence et de scintillation sous rayonnement. La troisième partie se focalise sur la simulation de traces neutrons *via* un faisceau de protons pour quantifier dans des conditions contrôlées leur dépôt spécifique d'énergie dans notre plastique présentant des capacités de discrimination  $n/\gamma$ . Une quatrième partie est dévolue à la détermination de leur efficacité de PSD en fonction de leurs paramètres de structure moléculaire. Ces travaux ont conduit à la préparation d'un plastique dans notre laboratoire présentant des propriétés de PSD considérées efficaces, ce qui a donné lieu à un dépôt de brevet. Enfin une étude photophysique conclut ce travail à l'aide d'un laser femtoseconde pour simuler de façon purement optique des interactions neutron avec la matière donnant lieu à de la fluorescence retardée. Nous tentons ainsi de définir la nature des transferts d'énergie mis en jeu. Nous concluons enfin sur la corrélation structure/propriétés de discrimination. Ces avancées permettront de guider le potentiel en termes d'applications industrielles et le développement de nouveaux matériaux.

**Mots Clefs** : Scintillateurs Plastiques, Détection Directe de Neutrons Rapides (DFND), Discrimination  $n/\gamma$  sur la Forme de l'Impulsion (PSD), Photolyse Laser Femtoseconde, Photoionisation, Annihilation Triplet-Triplet (TTA), Fluorescence Retardée, Absorption Transitoire.



# Abstract

This PhD topic was born from misunderstandings and incomplete knowledge of the mechanism and relative effectiveness of neutron and gamma-ray ( $n/\gamma$ ) discrimination between plastic scintillators compared to liquid scintillators. The shape of the light pulse these materials generate following interaction with an ionizing particle (predominantly recoil protons in the case of neutrons and electrons in the case of gamma-rays) is different in time in a way that depends on the detected particle (nature and energy). It is this fact that enables separation (PSD). The behavior in liquid scintillators has been extensively studied experimentally for practical applications. Only recently has it been shown that a weak separation can also be achieved using specially prepared plastics. The study of this system presents an open field and the understanding of both liquids and plastics with respect to their PSD properties is far from complete. This work is dedicated to exploring the fundamental photophysical phenomena at play in the generation of luminescence emission, following the interaction of ionizing radiation with organic scintillators. For this purpose, firstly a detailed literature review of the state-of-the-art has been conducted extending from 1960 to the present day. Secondly a complete characterization of the main scintillating materials has been conducted to define their fluorescence properties and the characteristics of their scintillation under irradiation. Thirdly a proton beam has been used to simulate recoil protons to quantify under controlled laboratory conditions their specific energy deposition in a plastic scintillator with PSD properties. The fourth part of this thesis is devoted to the study of PSD efficiency of scintillators as a function of their molecular structure. This investigation has led to a plastic scintillator prepared in our laboratory with good PSD properties and a patent submission. Finally, photophysical experiments were performed using a femtosecond laser to simulate, purely optically, neutron/matter interactions giving rise to delayed fluorescence. This technique was chosen so as to examine the fundamental energy transfers involved. Overall this work led to an improved understanding and greater insight about the correlation between the chemical structure of organic scintillating materials and their  $n/\gamma$  discrimination properties. This will guide both applications and future materials development.

**Key Words** : Plastic Scintillators, Direct Fast Neutron Detection (DFND),  $n/\gamma$  Pulse Shape Discrimination (PSD), Femtosecond Laser Photolysis, Photoionization, Triplet-Triplet Annihilation (TTA), Delayed Fluorescence, Transient Species Absorption.



# Table des matières

Résumé	iii
Abstract	v
Introduction	1
<b>1 Matériaux scintillants pour la détection</b>	<b>7</b>
1.1 Les scintillateurs organiques et inorganiques	7
1.2 Photophysique dans un milieu organique excité	9
1.3 Exemple des milieux inorganiques et analogie avec les milieux organiques	12
1.4 Mécanisme de scintillation dans les milieux organiques	14
1.4.1 Les scintillateurs organiques	14
1.4.2 Formation d'un état excité après interaction rayonnement/matière	16
1.4.3 La scintillation après formation d'un état excité	26
1.5 Transferts d'énergie au sein d'une matrice organique	27
1.5.1 Migration des excitons	27
1.5.2 Évolution des états d'excitation après migration de l'exciton	28
1.5.3 Transfert d'énergie Förster après une interaction gamma	29
1.5.4 Échange d'énergie Dexter et annihilation triplet-triplet après une interaction neutron	31
1.5.5 Efficacité des échanges d'énergie Dexter	33
1.5.6 Efficacité des annihilations triplet-triplet	37
1.6 Cinétique de déclin de fluorescence	39
1.6.1 Fluorescence résolue en temps	39
1.6.2 Luminescence spécifique : Formules semi-empiriques, Birks, Voltz et Laustriat	40
1.7 Perte de rendement quantique de luminescence	46
1.8 Discrimination neutron/gamma dans les scintillateurs organiques	47
1.8.1 Molécules mises en jeu	47



1.8.2	Méthodes de discrimination $n/\gamma$ dans les scintillateurs organiques . . . . .	48
<b>2</b>	<b>Photoluminescence et luminescence induite par les rayonnements ionisants</b>	<b>63</b>
2.1	Introduction . . . . .	63
2.2	Présentation des scintillateurs caractérisés . . . . .	64
2.3	Conditions de mesures des scintillateurs . . . . .	66
2.4	Dispositifs expérimentaux . . . . .	66
2.4.1	Photoluminescence . . . . .	66
2.4.2	Luminescence induite par les rayonnements ionisants . . . . .	67
2.5	Résultats . . . . .	72
2.5.1	Photoluminescence . . . . .	72
2.5.2	Luminescence induite par les rayonnements ionisants . . . . .	78
2.6	Conclusion . . . . .	89
<b>3</b>	<b>Détermination du Rendement de Scintillation par Faisceau d'Ions</b>	<b>95</b>
3.1	L'installation Van de Graaff . . . . .	95
3.2	Dispositif expérimental . . . . .	96
3.3	Nombre de protons rétrodiffusés sur le scintillateur plastique . . . . .	98
3.4	Résultats avec le scintillateur EJ-200 . . . . .	101
3.5	Résultats avec le scintillateur T1-B17-P10 . . . . .	102
3.5.1	Calcul du rendement de scintillation selon la loi de Birks . . . . .	102
<b>4</b>	<b>Discrimination <math>n/\gamma</math></b>	<b>107</b>
4.1	Dispositifs expérimentaux . . . . .	107
4.1.1	Méthode d'intégration de charge . . . . .	107
4.1.2	Méthode du passage par zéro (Z/C) . . . . .	109
4.2	Scintillateurs caractérisés par intégration de charge . . . . .	110
4.3	Résultats par intégration de charge sur des scintillateurs commerciaux . . . . .	112
4.3.1	Le liquide BC-501A . . . . .	112
4.3.2	Seuils d'efficacité de PSD : EJ-200, EJ-299-33 et BC-501A . . . . .	115
4.3.3	Influence du spectre d'énergie neutron sur la discrimination $n/\gamma$ : L'EJ-299-33 et l'EJ-299-34 . . . . .	116
4.3.4	Plastique contenant des grains monocristaux : pT-Cristal . . . . .	117
4.4	Intégration de charge sur des scintillateurs du laboratoire basés sur les travaux de Brooks . . . . .	118
4.4.1	Modifications depuis la formulation d'origine de Brooks . . . . .	118
4.5	Résultats par intégration de charge sur des scintillateurs plastiques du laboratoire . . . . .	123
4.5.1	FOM vs Taille : Plastique dopé à 17 wt% de fluorophore primaire . . . . .	124

4.5.2	FOM vs concentration du fluorophore primaire . . . . .	125
4.5.3	FOM vs concentration du fluorophore secondaire et volume du scintillateur . . . . .	125
4.5.4	FOM vs taille : Plastique dopé à 29 wt% de fluorophore primaire . . . . .	126
4.5.5	FOM vs concentration du fluorophore secondaire . . . . .	128
4.6	Résultats par intégration de charge d'un scintillateur liquide du laboratoire . . . . .	130
4.7	Résultats par intégration de charge sur des scintillateurs du laboratoire basés sur les travaux de Zaitseva . . . . .	131
4.7.1	FOM vs concentration du fluorophore secondaire . . . . .	131
4.8	Méthode du passage par zéro . . . . .	133
4.8.1	Comparaison de la méthode d'intégration de charges vs le passage par zéro . . . . .	133
4.8.2	Détermination du seuil en concentration de fluorophore primaire de discrimination $n/\gamma$ pour les scintillateurs de notre laboratoire . . . . .	134
4.8.3	Scintillateur plastique discriminant avec un seuil de énergétique de détection . . . . .	135
4.9	Conclusion et discussion . . . . .	136
<b>5</b>	<b>Phénomènes photophysiques à l'origine de la discrimination <math>n/\gamma</math></b> . . . . .	<b>143</b>
5.1	Introduction . . . . .	143
5.2	Photolyse laser nanoseconde . . . . .	144
5.2.1	Dispositif expérimental . . . . .	144
5.2.2	Résultats en luminescence . . . . .	144
5.2.3	Résultats en absorption transitoire . . . . .	146
5.3	Luminescence par excitation femtoseconde récupérée par un PMT . . . . .	147
5.3.1	Dispositif Expérimental . . . . .	147
5.3.2	Résultats sur le BC-501A . . . . .	149
5.3.3	Résultats sur l'EJ-200 . . . . .	150
5.3.4	Résultats sur le T1-B17-P10 . . . . .	151
5.3.5	Conclusion . . . . .	152
5.4	Photolyse laser femtoseconde avec une streak caméra : Luminescence et absorption . . . . .	153
5.4.1	Dispositif expérimental avec la streak caméra . . . . .	153
5.4.2	Résultats en luminescence sur les scintillateurs BC-501A, EJ-200, T1-B17-P10 et le T1-B17-P20 . . . . .	155
5.4.3	Résultats en luminescence : Étude en fonction de la composition chimique d'un scintillateur plastique . . . . .	160
5.4.4	Résultats en luminescence et en absorption : Mise en évidence de la présence d'états triplets dans un liquide . . . . .	166
5.5	Conclusion . . . . .	169

Conclusion et Perspectives	171
A Rendements Lumineux	175
Remerciements - Acknowledgements	181

# Table des figures

1.1	Schéma descriptif de l'intégration de charge pour la séparation $n/\gamma$ . . . . .	9
1.2	Diagramme de Perrin-Jablonski décrivant les différentes transitions possibles dans un fluorophore après excitation. Ces transitions se divisent entre le type radiatif : fluorescence ( $10^{-9}$ - $10^{-6}$ s) ou phosphorescence ( $10^{-6}$ s à plus de quelques dizaines de secondes); et non-radiatif : relaxations vibrationnelles (faibles variations d'énergie), conversion interne depuis des états d'énergie plus élevée, relaxation non-radiative pouvant correspondre à une extinction de fluorescence et pour finir le passage intersystème qui peut donner lieu à une composante de fluorescence retardée si une énergie suffisante est apportée au système. . . . .	11
1.3	Schéma général réunissant les différents types de matériaux luminescents. . . . .	13
1.4	Schéma général des processus communs de désexcitation radiative des matériaux luminescents. . . . .	13
1.5	Transitions électroniques possibles entre couches énergétiques. Les électrons de valence peuvent être excités vers la bande de conduction en laissant des trous dans la bande de valence en restant liés à leur trou. Les électrons excités migrent librement dans la bande de conduction et peuvent se recombiner à leur trou en passant par des centres de luminescence, d'extinction de luminescence ou bien ils seront piégés dans des états métastables. . . . .	14
1.6	Schéma de luminescence après l'interaction d'un gamma avec un scintillateur organique. Selon son énergie incidente, un effet photoélectrique, une diffusion Compton ou la production de paires positron/électron aura lieu. Pour les scintillateurs organiques (de Z faible), ces phénomènes sont prédominants respectivement pour des photons incidents d'énergie inférieure à 0,1 MeV, à partir de 0,1 MeV et au-delà de quelques MeV. . . . .	17
1.7	Variation de la vitesse d'un neutron en fonction de l'énergie avec laquelle il est animé (Reilly et al., 1991). . . . .	19
1.8	Résumé des différents types d'interactions que peut subir un neutron (Reilly et al., 1991). . . . .	20

1.9	Schéma de luminescence après l'interaction d'un neutron avec un scintillateur organique. Les neutrons interagissent majoritairement avec les protons au repos qui sont mis en mouvement avec l'énergie perdue par le neutron lors de sa diffusion. Le neutron est alors dévié avec un angle $\theta$ et le proton dit de recul avec un angle $\phi$ et ionise la matière pour créer une colonne d'activation de rayon $r_0$ inférieur au rayon de Bohr. . . . .	22
1.10	Variation de la perte spécifique linéique d'énergie en fonction de l'énergie de la particule chargée (Beiser, 1952). . . . .	23
1.11	Transmission des rayonnements gamma en fonction de l'épaisseur de Plomb (Reilly et al., 1991). . . . .	24
1.12	Présentation schématique des densités d'états excités (électron/trou) dans le cas d'une trace gamma et d'une trace neutron. . . . .	26
1.13	Après interactions gamma les états singlets du solvant sont peuplés par effet Förster, SET ( <i>singlet energy transfer</i> ), les molécules du solvant transfèrent leur énergie aux fluorophores. Cet effet va permettre un retour non-radiatif du solvant dans son état fondamental tandis que le fluorophore va être excité dans son premier état singulet et pourra alors donner naissance à une composante prompte de luminescence par fluorescence. . . . .	30
1.14	Après interactions neutrons une haute densité d'espèces excitées permet une série de processus donnant lieu à une composante retardée de luminescence par fluorescence. Ce schéma simplifié explique le cas d'une excitation de deux molécules de solvant qui sont susceptibles de subir un passage intersystème, ou être directement dans leur état triplet, puis transférer leur énergie par effet Dexter, TET ( <i>triplet energy transfer</i> ) à une molécule de fluorophore. Deux molécules de fluorophore vont ensuite interagir par TTA et l'une est portée dans son premier état excité singulet et l'autre est de retour à son état fondamental. . . . .	32
1.15	Densité d'énergie déposée dans un scintillateur plastique en fonction de l'énergie de la particule incidente pour des protons, des ions $^3\text{He}$ et des $\alpha$ , résultats expérimentaux et théoriques (Voltz et al., 1966). . . . .	45
1.16	Luminescence spécifique totale en fonction de la densité d'énergie déposée pour des protons, des ions $^3\text{He}$ et des $\alpha$ (Voltz et al., 1966). . . . .	45
1.17	Photographie du scintillateur plastique composé d'un complexe d'iridium synthétisé des travaux de Feng. . . . .	50
1.18	Photographie du scintillateur synthétisé sur la base des travaux de Brooks commercialisé sous le nom NE-150. . . . .	52
1.19	Photographie d'un scintillateur plastique synthétisé dans notre laboratoire. . . . .	52

1.20	Photographie d'un scintillateur plastique Polysiloxane contenant des grains de monocristaux de <i>p</i> -terphenyle de l' <i>Institute for Scintillation Materials of National Academy of Sciences of Ukraine</i> . . . . .	53
1.21	Photographie du scintillateur synthétisé sur la base des travaux de Zaitseva commercialisé sous le nom EJ-299-33 sous lampe UV. . . . .	53
1.22	Photographie du scintillateur synthétisé sur la base des travaux de Zaitseva commercialisé sous le nom EJ-299-33 de côté. . . . .	53
1.23	Schéma d'intégration de charge classique pour discriminer les particules incidentes neutrons et gamma (Zaitseva et al., 2011a). . . . .	56
1.24	Les figures du haut représentent les résultats gamma lors d'une irradiation avec une source <sup>60</sup> Co et du bas lors d'une irradiation neutron+gamma avec une source <sup>210</sup> Po-Be et de gauche à droite les résultats correspondent au stilbène (a), au NE-213 (b) et au plastique 77 (c) (Brooks, Pringle et Funt, 1960). . . . .	57
1.25	Pourcentage de protons (neutrons) détectés au-delà d'un seuil fixé à 99 % d'électrons éliminés du signal en fonction de l'énergie électron déposée et proton équivalente pour le stilbène (a), le NE-213 (b) et le plastique 77 (c) (Brooks, Pringle et Funt, 1960). 57	57
1.26	Exemples de PSD neutron/gamma expérimentales d'un plastique PVT-PPO pour plusieurs concentrations de PPO, 1, 6, 15, 30 % montrant une augmentation de la PSD avec l'augmentation de la concentration de fluorophore. Rapport de l'intégration de la charge lente sur la charge totale en fonction de l'énergie électron équivalente en keVee (Zaitseva et al., 2012). . . . .	60
2.1	Photographie d'un scintillateur plastique du laboratoire Ø 109 mm × hauteur (h) 114 mm (≈ 1 L). . . . .	64
2.2	Diagramme du dispositif expérimental pour la mesure du rendement lumineux absolu (LO). Mesures réalisées au NCBJ en Pologne. . . . .	67
2.3	Diagramme du dispositif expérimental pour la mesure du rendement lumineux absolu. Mesures réalisées au laboratoire. . . . .	67
2.4	Sensibilité spectrale du PMT H1949-51 (de type Bialkali, courbe D). . . . .	69
2.5	Spécifications techniques du PMT H1949-51. . . . .	70
2.6	Détermination de la position du <i>Single Electron Peak</i> (SEP) : Réponse thermoionique du PMT H1949-51 réalisée au laboratoire (CEA) quand ni scintillateur ni source ne sont apposés sur le PMT. . . . .	70
2.7	Diagramme du dispositif expérimental pour la mesure des formes brutes en sortie du PMT H1949-51. . . . .	72
2.8	Spectre d'émission du BC-501A pour une excitation fixée à 266 nm. . . . .	73
2.9	Spectre d'émission de l'EJ-200 pour des excitations fixées à 266 nm et 350 nm. . . . .	73

2.10	Spectres d'émission des scintillateurs du laboratoire. . . . .	73
2.11	Schéma de la structure chimique du 4-éthoxy- <i>N</i> -(2',5'-di- <i>t</i> -butylphényl)-1,8-naphtalimide. . . . .	74
2.12	Spectres d'émission du scintillateur liquide du laboratoire Tolu-Nap et du solvant seul (Tolu). . . . .	74
2.13	Spectre d'émission du scintillateur du laboratoire synthétisé sur la base des travaux de Brooks. . . . .	74
2.14	Spectres d'émission des scintillateurs du laboratoire synthétisés sur la base des travaux de Zaitseva. . . . .	74
2.15	Spectres d'absorption des scintillateurs EJ-200 (épaisseur 5 mm) et BC-501A (cellule spectroscopique de 1 mm d'épaisseur). . . . .	75
2.16	Spectres d'absorption des scintillateurs du laboratoire où la concentration de fluorophore primaire varie. Leur épaisseur est de 1 mm pour tous. . . . .	76
2.17	Spectres d'absorption des scintillateurs du laboratoire où la concentration de fluorophore secondaire varie. Leur épaisseur est de 5 mm sauf pour T0, 2 mm. . . . .	76
2.18	Spectres d'absorption du scintillateur liquide du laboratoire et du toluène, mesurés dans des cellules spectroscopiques de 1 mm d'épaisseur. . . . .	76
2.19	Déclins de fluorescence mesurés par comptage de photon unique pour la détermination de la durée de vie des scintillateurs BC-501A (en présence et en absence d'O <sub>2</sub> ) et EJ-200. Le liquide est mesuré dans une cellule spectroscopique de 1 mm d'épaisseur et le plastique est d'épaisseur 5 mm. . . . .	77
2.20	Mesure de photon unique pour la détermination de la durée de vie de scintillateurs innovants du laboratoire. La dynamique temporelle est présentée sur 60 ns. Leur épaisseur est de 5 mm. . . . .	78
2.21	Mesure de photon unique pour la détermination de la durée de vie de scintillateurs du laboratoire synthétisés sur la base des travaux de Zaitseva. Leur épaisseur est de 5 mm. . . . .	78
2.22	Mesure de photon unique pour la détermination de la durée de vie du scintillateur synthétisé sur la base des travaux de Brooks avec un constitué de biphényle à 17 wt% et du POPOP à 0,1 wt%. Leur épaisseur est de 5 mm. . . . .	78
2.23	Spectres en énergie au NCBJ du scintillateur NE-213 après irradiation gamma. . . . .	79
2.24	Spectres en énergie du scintillateur EJ-200 (∅ 30 mm × h 30 mm) au NCBJ après irradiation gamma. . . . .	79
2.25	Spectres en énergie des scintillateurs BC-501A (∅ 50 mm × h 50 mm ) et EJ-200 (∅ 30 mm × h 30 mm) au CEA après irradiation gamma. . . . .	79
2.26	Rendements lumineux des scintillateurs BC-501A (H1949-51), NE-213 (XP5500-B, noté BC-501A sur le graphe) et EJ-200. . . . .	80

2.27 Spectres en énergie mesurés au NCBJ du scintillateur T1-B29-P5 après irradiation gamma. . . . .	80
2.28 Spectres en énergie mesurés au NCBJ du scintillateur T1-B17-P20 $\varnothing$ 48 mm $\times$ h 50 mm. 80	
2.29 Spectre en énergie mesuré au NCBJ du scintillateur T1-B13 après irradiation gamma. . . . .	81
2.30 Spectre en énergie mesuré au CEA des scintillateurs T1-B17-P5, T1-B29-P5 et T2-B29-P5. 81	
2.31 Spectres en énergie mesurés au CEA du scintillateur T1-B17-P20 à 3 dimensions après irradiation gamma. . . . .	81
2.32 Spectres en énergie mesurés au CEA des scintillateurs TO-iP10-pT-P et T1-iP10-pT-P après irradiation gamma. . . . .	81
2.33 Spectres en énergie mesurés au CEA des scintillateurs TO-iP10-P et T1-Vi10-pT-P après irradiation gamma. . . . .	81
2.34 Spectres en énergie mesurés au CEA des scintillateurs T1-B17-P10 à trois dimensions après irradiation gamma. . . . .	81
2.35 Spectre en énergie mesuré au CEA du scintillateur TFluor-PPO3-P10. . . . .	82
2.36 Spectres en énergie mesurés au CEA des scintillateurs Z-DPA et Z après irradiation gamma. . . . .	82
2.37 Spectre en énergie mesuré au CEA des scintillateurs EJ-200 ( $\varnothing$ 30 mm $\times$ h 30 mm), T2-B29-P20 à deux dimensions ( $\varnothing$ 38 mm $\times$ h 38 mm et $\varnothing$ 30 mm $\times$ h 5 mm) et T2-B29-P5 ( $\varnothing$ 38 mm $\times$ h 38 mm) après irradiation gamma. . . . .	82
2.38 Rendements lumineux des scintillateurs T1-B29-P10, T1-B17-P20 ( $\varnothing$ 48 mm $\times$ h 50 mm), Tfluor-PPO3-P10, T1-B13 en comparaison à l'EJ-200. . . . .	83
2.39 Rendements lumineux des scintillateurs T1-B17-P5, T1-B29-P5 et T2-B29-P5. . . . .	83
2.40 Rendements lumineux du scintillateur T1-B17-P20 à 3 dimensions mesurés à l'aide du PMT H1949-51. . . . .	83
2.41 Rendements lumineux du scintillateur T1-B17-P10 à 3 dimensions mesurés à l'aide du PMT H1949-51. . . . .	84
2.42 Rendements lumineux des scintillateurs EJ-200, T2-B29-P20 à 2 dimensions et T2-B29-P5. . . . .	84
2.43 Rendements lumineux des scintillateurs T1-iP10-pT-P, TO-iP10-pT-P, TO-iP10-P et TO-Vi10-pT-P. . . . .	85
2.44 Rendements lumineux des scintillateurs Z et Z-DPA, même volume $\varnothing$ 32 mm $\times$ 16 mm. 85	
2.45 Moyennes des déclins de fluorescence nés d'interactions neutrons et gamma obtenues à l'aide d'une source neutronique $^{241}\text{AmBe}$ du scintillateur BC-501A pour des énergies incidentes supérieures à 1 MeVee. . . . .	86
2.46 Moyennes des déclins de fluorescence nés d'interactions neutrons et gamma obtenues à l'aide d'une source neutronique $^{241}\text{AmBe}$ du scintillateur BC-501A pour des énergies incidentes allant de 500 à 1000 keVee. . . . .	86



2.47	Moyennes des déclin de fluorescence nés d'interactions neutrons et gamma obtenues à l'aide d'une source neutronique $^{241}\text{AmBe}$ du scintillateur BC-501A pour des énergies incidentes inférieures à 500 keVee. . . . .	87
2.48	Moyennes des déclin de fluorescence nés d'interactions neutrons et gamma obtenues à l'aide d'une source neutronique $^{241}\text{AmBe}$ du scintillateur T1-B17-P20 pour des énergies incidentes supérieures à 1 MeVee. . . . .	87
2.49	Moyennes des déclin de fluorescence nés d'interactions neutrons et gamma obtenues à l'aide d'une source neutronique $^{241}\text{AmBe}$ du scintillateur T1-B17-P20 pour des énergies incidentes inférieures à 500 keVee. . . . .	87
2.50	Moyennes des déclin de fluorescence nés d'interactions neutrons et gamma obtenues à l'aide d'une source neutronique $^{241}\text{AmBe}$ du scintillateur T1-B17-P20 pour des énergies incidentes inférieures à 500 keVee. . . . .	87
2.51	Moyennes des déclin de fluorescence nés d'interactions neutrons et gamma obtenues à l'aide d'une source neutronique $^{241}\text{AmBe}$ du scintillateur T2-B29-P20 pour des énergies incidentes supérieures à 1 MeVee. . . . .	88
2.52	Moyennes des déclin de fluorescence nés d'interactions neutrons et gamma obtenues à l'aide d'une source neutronique $^{241}\text{AmBe}$ du scintillateur T2-B29-P20 pour des énergies incidentes allant de 500 à 1000 keVee. . . . .	88
2.53	Moyennes des déclin de fluorescence nés d'interactions neutrons et gamma obtenues à l'aide d'une source neutronique $^{241}\text{AmBe}$ du scintillateur T2-B29-P20 pour des énergies incidentes inférieures à 500 keVee. . . . .	88
3.1	schéma de l'installation globale Jannus-Saclay. . . . .	96
3.2	Courbe de conversion de l'énergie électron équivalent à l'énergie proton (Pozzi, Mullens et Mihalcz, 2004). . . . .	97
3.3	Les protons sont rétrodiffusés sur une cible d'or (gauche) et sont centrés dans le dispositif (droite). Les protons irradient un scintillateur plastique donné situé dans la partie métallique (droite). La scintillation en sortie est collectée dans un PMT situé dans l'enceinte noire (droite). Les protons peuvent être arrêtés à l'aide de la vanne rouge (droite). . . . .	97
3.4	Dispositif ensuite isolé de la lumière où le PMT H1949-51 est posé sur la plaque d' $^{241}\text{Am}$ . . . . .	99
3.5	Dispositif du PMT H1949-51 isolé de la lumière pour l'irradiation par des sources gamma et protons. . . . .	99
3.6	Schéma détaillé de l'expérience d'interactions de protons rétrodiffusés avec des scintillateurs plastiques. . . . .	99
3.7	Résultats du signal net du scintillateur EJ-200. . . . .	101
3.8	Résultats du signal net du scintillateur T1-B17-P10. . . . .	102

3.9	Ajustement de la loi de Birks aux données obtenues par irradiation de protons sur le scintillateur du laboratoire (T1-B17-P10) et le scintillateur commercial (EJ-200). . . . .	104
4.1	Spectres en énergie des sources neutroniques AmLi, <sup>241</sup> AmBe, <sup>238</sup> PuBe, <sup>252</sup> Cf et PuO <sub>2</sub> (Kouzes et al., 2008). . . . .	108
4.2	Dispositif expérimental d'intégration de charge pour l'évaluation des efficacités de discrimination $n/\gamma$ des scintillateurs organiques. . . . .	109
4.3	Méthode de discrimination $n/\gamma$ par la méthode du passage par zéro tel que le montage est réalisé au NCBJ. . . . .	110
4.4	Spectres d'énergie du BC-501A avec le positionnement des fronts Compton des sources gamma ( <sup>137</sup> Cs et <sup>22</sup> Na). . . . .	113
4.5	Spectre de discrimination $n/\gamma$ (non calibré en énergie) du BC-501A ( <sup>241</sup> AmBe). . . . .	113
4.6	Spectre de discrimination $n/\gamma$ du BC-501A ( <sup>241</sup> AmBe). . . . .	113
4.7	Courbe de conversion de l'énergie électron équivalent à l'énergie neutron en liquide et en plastique (Pozzi, Mullens et Mihalcz, 2004). . . . .	114
4.8	Projection du spectre de discrimination $n/\gamma$ à 500 keVee du BC-501A ( <sup>241</sup> AmBe). . . . .	115
4.9	Spectre de discrimination $n/\gamma$ de l'EJ-200 ( <sup>241</sup> AmBe). . . . .	116
4.10	Spectre de discrimination $n/\gamma$ de l'EJ-299-33 ( <sup>241</sup> AmBe). . . . .	116
4.11	Efficacité de PSD des scintillateurs plastiques EJ-299-33 et EJ-200 et du liquide BC-501A. Définition de seuils d'efficacité de discrimination $n/\gamma$ ( <sup>241</sup> AmBe). . . . .	117
4.12	Efficacité de PSD de l'EJ-299-33 en fonction de la nature de la source neutron, <sup>241</sup> AmBe et <sup>252</sup> Cf. . . . .	118
4.13	Spectre de discrimination $n/\gamma$ du pT-Cristal ( <sup>241</sup> AmBe). . . . .	118
4.14	Photographies de 3 scintillateurs plastiques où seulement celui de gauche est le résultat d'une composition chimique stable (TO-iP10-pT-P). Les 3 sont de diamètre 49 mm. . . . .	119
4.15	Photographie du scintillateur plastique TO-iP15-pT-P qui a entièrement blanchi 1 mois après sa préparation. Il est de diamètre 30 mm. . . . .	119
4.16	schéma de la structure chimique du plastique basé sur les travaux de Brooks <i>et al.</i> TO-iP10-pT-P. . . . .	119
4.17	Spectre de discrimination $n/\gamma$ du TO-iP10-pT-P ( <sup>241</sup> AmBe). . . . .	119
4.18	Spectre de discrimination $n/\gamma$ du TO-Vi10-pT-P ( <sup>241</sup> AmBe). . . . .	120
4.19	Spectre de discrimination $n/\gamma$ du TO-iP10-P ( <sup>241</sup> AmBe). . . . .	120
4.20	Spectre de discrimination $n/\gamma$ du T1-iP10-pT-P ( <sup>241</sup> AmBe). . . . .	121
4.21	Schéma de l'effet de la réticulation sur la mobilité des excitons dans une matrice polymère. . . . .	122
4.22	Projection du spectre de discrimination $n/\gamma$ à 500 keVee du TO-Vi10-pT-P ( <sup>241</sup> AmBe). . . . .	122

4.23	Projection du spectre de discrimination $n/\gamma$ à 500 keVee du TO-iP10-P ( $^{241}\text{AmBe}$ ). . .	122
4.24	Projection du spectre de discrimination $n/\gamma$ à 500 keVee du TO-iP10-pT-P ( $^{241}\text{AmBe}$ ). . .	122
4.25	Projection du spectre de discrimination $n/\gamma$ à 500 keVee du T1-iP10-pT-P ( $^{241}\text{AmBe}$ ). . .	122
4.26	Efficacité de PSD des scintillateurs T1-iP10-pT-P, TO-Vi10-pT-P, TO-iP10-pT-P et TO-iP10-P ( $^{241}\text{AmBe}$ ). . . . .	123
4.27	Spectre de discrimination $n/\gamma$ du T1-B17-P20 de dimensions $\varnothing$ 48 mm $\times$ h 50 mm ( $^{241}\text{AmBe}$ ). . . . .	124
4.28	Spectre de discrimination $n/\gamma$ du T1-B17-P20 de dimensions $\varnothing$ 75 mm $\times$ h 75 mm ( $^{241}\text{AmBe}$ ). . . . .	124
4.29	Projection du spectre de discrimination $n/\gamma$ à 300 keVee du T1-B17-P20 à deux dimensions $\varnothing$ 48 mm $\times$ h 50 mm et $\varnothing$ 75 mm $\times$ h 75 mm ( $^{241}\text{AmBe}$ ). . . . .	125
4.30	Spectre de discrimination $n/\gamma$ du T1-B17-P5 ( $^{241}\text{AmBe}$ ). . . . .	126
4.31	Spectre de discrimination $n/\gamma$ du T1-B29-P5 ( $^{241}\text{AmBe}$ ). . . . .	126
4.32	Projection du spectre de discrimination $n/\gamma$ à 300 keVee des scintillateurs T1-B17-P5 et T1-B29-P5 ( $^{241}\text{AmBe}$ ). . . . .	127
4.33	Efficacité de PSD des scintillateurs T1-B17-P20 à deux dimensions $\varnothing$ 48 mm $\times$ h 50 mm et $\varnothing$ 75 mm $\times$ h 75 mm et des scintillateurs T1-B17-P5 et T1-B29-P5 ( $^{241}\text{AmBe}$ ). . . . .	128
4.34	Spectre de discrimination $n/\gamma$ du T2-B29-P20 de dimensions $\varnothing$ 30 mm $\times$ h 5 mm ( $^{241}\text{AmBe}$ ). . . . .	128
4.35	Spectre de discrimination $n/\gamma$ du T2-B29-P20 de dimensions $\varnothing$ 38 mm $\times$ h 38 mm ( $^{241}\text{AmBe}$ ). . . . .	128
4.36	Spectre de discrimination $n/\gamma$ du T2-B29-P2 ( $^{241}\text{AmBe}$ ). . . . .	129
4.37	Spectre de discrimination $n/\gamma$ du T2-B29-P5 ( $^{241}\text{AmBe}$ ). . . . .	129
4.38	Projection du spectre de discrimination $n/\gamma$ à 500 keVee des scintillateurs T2-B29-P20 à 2 dimensions $\varnothing$ 30 mm $\times$ h 5 mm et $\varnothing$ 38 mm $\times$ h 38 mm et T2-B29-P5 et T2-P29-P2 à la même dimension que le plus volumineux ( $^{241}\text{AmBe}$ ). . . . .	129
4.39	Efficacité de PSD des scintillateurs T2-B29-P20 à 2 dimensions $\varnothing$ 30 mm $\times$ h 5 mm et $\varnothing$ 38 mm $\times$ h 38 mm, et T2-B29-P5 et T2-B29-P2 à la même dimension que le plus volumineux ( $^{241}\text{AmBe}$ ). . . . .	130
4.40	Spectre de discrimination $n/\gamma$ du liquide du laboratoire Tolu-Nap ( $^{241}\text{AmBe}$ ). . . . .	131
4.41	Spectre de discrimination $n/\gamma$ du scintillateur Z ( $^{241}\text{AmBe}$ ). . . . .	132
4.42	Spectre de discrimination $n/\gamma$ du scintillateur Z-DPA ( $^{241}\text{AmBe}$ ). . . . .	132
4.43	Efficacité de PSD des scintillateurs Z et Z-DPA ( $^{241}\text{AmBe}$ ). . . . .	132
4.44	Efficacité de PSD du scintillateur T2-B29-P20 déterminée par deux méthodes, le passage par zéro et l'intégration de charge ( $^{241}\text{AmBe}$ et $^{238}\text{PuBe}$ ). . . . .	134
4.45	Efficacité de PSD du scintillateur T1-B17-P20 déterminée par deux méthodes, le passage par zéro et l'intégration de charge ( $^{241}\text{AmBe}$ et $^{238}\text{PuBe}$ ). . . . .	134

4.46	Efficacité de PSD du scintillateur T-B13 déterminée par la méthode du passage par zéro et obtenue à l'aide d'une source $^{238}\text{PuBe}$ . . . . .	135
4.47	Projections en énergie du spectre de discrimination $n/\gamma$ du TFluor-PPO3-P10 obtenu avec une source de $^{252}\text{Cf}$ par la méthode du passage par zéro. . . . .	136
4.48	Projections en énergie du spectre de discrimination $n/\gamma$ du TFluor-PPO3-P10 obtenu avec une source de $^{238}\text{PuBe}$ par la méthode du passage par zéro. . . . .	137
4.49	Évolution de la figure de mérite du scintillateur T-Fuor-PPO3-P10 déterminée par la méthode du passage par zéro et obtenue à l'aide d'une source $^{238}\text{PuBe}$ . . . . .	137
4.50	Tableau récapitulatif des principaux résultats de discrimination $n/\gamma$ obtenus pour une variété de scintillateurs plastiques. . . . .	140
5.1	Montage expérimental de photolyse laser nanoseconde. . . . .	145
5.2	Spectre d'absorption Triplet-Triplet du 1,8-naphtalimide (Tolu-Nap) enregistré 1,13 $\mu\text{s}$ après l'excitation. . . . .	146
5.3	Analyse en composante principale des contributions à l'émission du Tolu-Nap. . . . .	147
5.4	Schéma du dispositif expérimental de luminescence par excitation femtoseconde récupérée par un PMT. . . . .	148
5.5	Photographie détaillée du dispositif expérimental de luminescence par excitation femtoseconde récupérée par un PMT. . . . .	149
5.6	Déclins de fluorescence du scintillateur liquide BC-501A illuminé à 260 nm à des densités de puissance de 0,2, 2, 5 and 10 $\mu\text{J}$ . . . . .	150
5.7	Déclins de fluorescence (lignes continues) du liquide BC-501A. Les déclins moyennés (4000 tirs) sont représentés en lignes continues. La distribution des mesures individuelles autour de cette moyenne est illustrée par les courbes en pointillées qui visualisent la moyenne $\pm \sigma$ , où $\sigma$ est l'écart type. . . . .	150
5.8	Déclins de fluorescence du scintillateur plastique EJ-200 illuminé à 260 nm à des densités de puissance de 0,2, 2, 5 and 10 $\mu\text{J}$ . . . . .	151
5.9	Déclins de fluorescence du scintillateur plastique T1-B17-P10 illuminé à 260 nm à des densités de puissance de 0,2, 2 et 25 $\mu\text{J}$ . . . . .	152
5.10	Déclins de fluorescence (lignes continues) du plastique T1-B17-P10. Les déclins moyennés (2000 tirs) sont représentés en lignes continues. La distribution des mesures individuelles autour de cette moyenne est illustrée par les courbes en pointillées qui visualisent la moyenne $\pm \sigma$ , où $\sigma$ est l'écart type. . . . .	152
5.11	Dispositif expérimental de l'expérience de photolyse laser femtoseconde où la luminescence ou l'absorption est enregistré sous forme d'une matrice 2D à l'aide d'une streak caméra qui représente l'intensité en fonction de la longueur d'onde et du temps. . . . .	154
5.12	Image enregistrée avec la streak caméra du liquide BC-501A à 2 $\mu\text{J}$ sur 10 ns. . . . .	155

5.13	Image enregistrée avec la streak caméra du liquide BC-501A à 50 $\mu$ J sur 10 ns. . . . .	155
5.14	Spectres obtenus par l'illumination à 2 $\mu$ J sur 10 ns du liquide BC-501A à différents instants. . . . .	155
5.15	Spectres obtenus par l'illumination à 50 $\mu$ J sur 10 ns du liquide BC-501A à différents instants. . . . .	155
5.16	Image enregistrée sur 10 ns avec la streak caméra du plastique EJ-200 suite à une excitation à 3 $\mu$ J. . . . .	156
5.17	Évolution des spectres du plastique EJ-200 obtenus suite à une excitation à 3 $\mu$ J enregistré sur une échelle de temps de 10 ns à différents instants. . . . .	156
5.18	Déclins de luminescence suite à une excitation à 3 $\mu$ J et 50 $\mu$ J sur 10 ns du plastique EJ-200 à 345 nm. . . . .	157
5.19	Spectre du T1-B17-P10 obtenu suite à une excitation à 46 $\mu$ J sur 10 ns présenté à différents instants. . . . .	158
5.20	Image enregistrée avec la streak caméra du plastique T1-B17-P20 à 11 $\mu$ J sur 10 ns. . .	159
5.21	Spectres obtenus par l'illumination à 50 $\mu$ J sur 10 ns du plastique T1-B17-P20 à différents instants. . . . .	159
5.22	Spectres obtenus par l'illumination à 5 $\mu$ J sur 10 ns du plastique T1-B17-P20 à différents instants. . . . .	159
5.23	Déclins de luminescence à plusieurs énergies sur 10 ns du plastique T1-B17-P20 à 325 nm. . . . .	160
5.24	Déclins de luminescence à 5 et 50 $\mu$ J sur 10 ns du plastique T1-B17-P20 à 425 nm. . .	160
5.25	Image enregistrée avec la streak caméra du polystyrène (T0) à 52 $\mu$ J sur 50 ns. . . . .	161
5.26	Déclins de luminescence issus de l'illumination du polystyrène seul (T0) à 52 $\mu$ J et 5 $\mu$ J sur 50 ns. . . . .	161
5.27	Image enregistrée avec la streak caméra du plastique T1-B5 à 2 $\mu$ J sur 10 ns. . . . .	162
5.28	Image enregistrée avec la streak caméra du plastique T1-B5 à 42 $\mu$ J sur 10 ns. . . . .	162
5.29	Image enregistrée avec la streak caméra du plastique T1-B9 à 2 $\mu$ J sur 10 ns. . . . .	162
5.30	Image enregistrée avec la streak caméra du plastique T1-B9 à 42 $\mu$ J sur 10 ns. . . . .	162
5.31	Image enregistrée avec la streak caméra du plastique T1-B17 à 2 $\mu$ J sur 10 ns. . . . .	162
5.32	Image enregistrée avec la streak caméra du plastique T1-B17 à 42 $\mu$ J sur 10 ns. . . . .	162
5.33	Spectres obtenus par l'illumination à 2 $\mu$ J sur 10 ns du plastique T1-B17 à différents instants. . . . .	163
5.34	Spectres obtenus par l'illumination à 13 $\mu$ J sur 10 ns du plastique T1-B17 à différents instants. . . . .	163
5.35	Spectres obtenus par l'illumination à 42 $\mu$ J sur 10 ns du plastique T1-B17 à différents instants. . . . .	163

5.36 Spectres obtenus par l'illumination à 42 $\mu$ J sur 10 ns du plastique T1-B5 à différents instants. . . . .	163
5.37 Déclins de luminescence obtenus à longueur d'onde d'émission constante (315 nm) à différentes énergie sur 10 ns du plastique T1-B17. . . . .	164
5.38 Déclins de luminescence obtenus à longueur d'onde d'émission constante (368 nm) à différentes énergie sur 10 ns du plastique T1-B17. . . . .	164
5.39 Déclins de luminescence obtenus à longueur d'onde d'émission constante (315 nm) à différentes énergie sur 10 ns du plastique T1-B17. . . . .	164
5.40 Déclins de luminescence obtenus à longueur d'onde d'émission constante (340 nm) à différentes énergie sur 10 ns du plastique T1-B9. . . . .	164
5.41 Déclins de luminescence obtenus à longueur d'onde d'émission et énergie constante (315 nm, 42 $\mu$ J) des plastiques T1-B17, T1-B9 et T1-B5. . . . .	165
5.42 Déclins de luminescence obtenus à longueur d'onde d'émission et énergie constante (somme de toutes les longueurs d'onde, 42 $\mu$ J) des plastiques T1-B17, T1-B9 et T1-B5. . . . .	165
5.43 Image enregistrée avec la streak caméra du liquide 1,8-naphtalimide dans le toluène (Tolu-Nap) à 4 $\mu$ J sur 50 ns. . . . .	167
5.44 Image enregistrée avec la streak caméra du liquide 1,8-naphtalimide dans le toluène (Tolu-Nap) à 13 $\mu$ J sur 50 ns. . . . .	167
5.45 Spectres obtenus par l'illumination à 42 $\mu$ J sur 50 ns du liquide 1,8-naphtalimide dans le toluène (Tolu-Nap) à différents instants. . . . .	167
5.46 Spectre d'absorption triplet triplet des 1,8-naphtalimides dans le toluène (Tolu-Nap) à 75 $\mu$ J à 5 $\mu$ s. . . . .	168
5.47 Absorption triplet triplet des 1,8-naphtalimides dans le toluène (Tolu-Nap) à 550 nm en fonction du temps. . . . .	168



# Introduction

Le sujet de cette thèse, "Étude des phénomènes de discrimination neutron/gamma ( $n/\gamma$ ) dans les scintillateurs plastiques" est né de l'observation de phénomènes incompris quant à leurs capacités de discrimination gamma/neutron. Ces détecteurs sont largement utilisés pour la caractérisation de matériaux radioactifs grâce à leur large diffusion industrielle (faible coût et grand volume). Le flash lumineux qu'ils génèrent suite à une interaction rayonnement/matière présente alors des caractéristiques temporelles qui dépendent de la nature de la particule détectée.

Les trois grands types de particules que nous traitons dans ces travaux sont les gamma, les neutrons thermiques et les neutrons rapides. Leur utilisation est liée à des applications notamment de caractérisation de fûts de déchets ou au *Homeland Security* (contrôle aux frontières, aéroports).

Dans le cas des gamma, des semi-conducteurs sont fréquemment utilisés, à base de Germanium ou de Silicium, tels que des détecteurs type Germanium haute pureté (*High Purity Germanium Detectors*, HPGe) afin de réaliser une spectrométrie fine. Des scintillateurs inorganiques tels que le Iodure de Sodium (NaI(Tl)) ou le Iodure de Césium (CsI(Tl)) dopés au Thallium peuvent également être utilisés lorsque les performances en termes de résolution énergétique ne sont pas fondamentales pour l'application visée.

Dans le cas de la détection de neutrons thermiques, les compteurs proportionnels à gaz  $^3\text{He}$  sont les plus largement utilisés mais la pénurie de ce gaz nécessite de rechercher une technologie alternative. En effet ce gaz provient des stocks d'armes nucléaires principalement aux États Unis et en Russie, c'est le Tritium (T) qui est utilisé pour la production d'Hélium-3, mais ces réserves s'appauvrissent. Pour un besoin actuel de 65 000 L/an, la production ne répond plus qu'à hauteur de 20 000 L/an (Kouzes, 2009). De surcroît les détecteurs de neutrons thermiques nécessitent l'utilisation de matériaux thermalisants, tel que le polyéthylène (ou autres matériaux riches en hydrogène), pour ralentir les neutrons avant leur détection. Ceci implique un système intégré difficilement miniaturisable et limitant sa portabilité.

Une liste exhaustive des alternatives envisageables est présentée dans la publication de Peerani (Peerani et al., 2012) qui mentionne notamment les détecteurs à gaz trifluorure de bore-10 ( $^{10}\text{BF}_3$ ) et à Bore (*Boron-lined*) (Lintereur et al., 2009) pour la détection de neutrons thermiques et les scintillateurs organiques pour la détection de neutrons rapides. Cette liste peut facilement être



écourcée par le fait que les détecteurs  $^{10}\text{BF}_3$  sont hautement toxiques en plus de l'enrichissement isotopique qu'il nécessite entraînant un coût supplémentaire non négligeable. Un détecteur à Bore présente une faible efficacité intrinsèque de détection neutronique, environ 7 fois plus faible (Peerani et al., 2012) qu'un  $^3\text{He}$  pour les mêmes dimensions. Les scintillateurs organiques sont donc la meilleure alternative envisageable.

Dans le cas de la détection de neutrons rapides, les scintillateurs organiques plastiques, cristaux ou liquides sont utilisés à l'échelle du laboratoire et permettent la détection directe des neutrons (*Direct Fast Neutron Detection*, DFND).

Cependant l'objectif étant de caractériser le flux de neutrons, le signal gamma simultanément enregistré doit impérativement être discriminé. Dans le rapport de Kouzes (Kouzes et al., 2009), les auteurs listent les seuils de discrimination gamma considérés comme "acceptables" pour la détection du signal neutron élémentaire dans le cadre du *Homeland Security*. L'alarme neutron du système de détection ne doit pas se déclencher en cas de forte irradiation  $\gamma$  et le ratio des signaux  $\gamma/n$  doit rester inférieur à 0,1 % (Stromswold et al., 2003). Des irradiations gamma centrées sur le système de détection à des doses de  $100 \mu\text{Sv/h}$  au niveau du système de détection ne doivent pas déclencher l'alarme neutron selon l'*American National Standards Institute* (ANSI N42.35 2006) (Lucas et al., 2005). Enfin le système de détection, de type portique (*Radiation Portal Monitor*, RPM), ne doit pas déclencher l'alarme neutron lors de son exposition à une source gamma Cobalt-60 ( $^{60}\text{Co}$ ) générant une dose à un point de référence sur le système de détection fixée à  $100 \mu\text{Sv/h}$  ( $\pm 30\%$ ) selon la spécification de l'Agence Internationale à l'Énergie Atomique (*International Atomic Energy Agency*, IAEA).

Les détecteurs de neutrons thermiques satisfont ces conditions par une efficacité de détection neutronique importante et une discrimination "naturelle" du signal gamma, mais les nombreux inconvénients qu'ils présentent ne les rendent pas attractifs pour les applications à large diffusion.

Le remplacement de ces détecteurs par des scintillateurs organiques pour la détection de neutrons rapides pourrait être une solution alternative très intéressante. Ils ne nécessitent pas l'utilisation de matériaux thermalisants, du fait de leur concentration en noyaux d'Hydrogène (diffusion élastique ( $n, p$ )) très importante, ni d'enrichissement isotopique, sont non toxiques et peu coûteux. Les scintillateurs organiques peuvent être sous formes de monocristaux, liquides ou plastiques. Ils possèdent une efficacité intrinsèque presque doublée en comparaison des détecteurs de neutrons thermiques et répondent donc au premier critère cité précédemment. L'efficacité intrinsèque de la détection de neutrons rapides par DFND peut être, en principe, supérieure à 50 % tandis que les efficacités pour les technologies de détection de neutrons thermiques sont typiquement plafonnées à 25 % (Hansen et al., 2000) pour des énergies incidentes et des géométries équivalentes.

Dans le cas des scintillateurs monocristaux, il est difficilement envisageable de les industrialiser dans le cadre des applications visées du fait de la taille requise pour les cristaux, nécessaire pour l'obtention d'efficacités satisfaisantes. Ceci impliquerait alors un coût trop conséquent. Les scintilla-

teurs liquides présentent un point d'éclair faible, température à laquelle un corps combustible émet suffisamment de vapeurs pour former, avec l'air ambiant, un mélange gazeux qui s'enflamme sous l'effet d'une source d'énergie calorifique, mais pas suffisamment pour que la combustion s'entretienne, et nécessitent donc une attention particulière lors de leur utilisation dans des conditions de températures élevées. Par ailleurs ils présentent des contraintes tel que la nécessité de les saturer régulièrement en gaz neutre (comme l'Argon) pour éliminer l'Oxygène afin de limiter la perte de luminescence (Lakowicz et Weber, 1973). Les scintillateurs liquides et monocristaux répondent aussi au deuxième critère et discriminent naturellement les gamma du signal neutron bien que ce ne soit pas optimal pour toutes les gammes d'énergie incidente (Birks, 1964 ; Knoll, 1989). Ces deux types de scintillateurs, liquide et monocristal, satisfont donc les deux critères pour être de bons candidats en détection neutronique, mais pour les raisons pratiques et industrielles citées, ils ne sont pas optimaux.

Les scintillateurs plastiques se placent donc comme des candidats potentiellement très intéressants pour la détection neutronique. Ils sont constitués de matériaux peu coûteux permettant une flexibilité sur la taille et présentent une grande efficacité intrinsèque pour peu de contraintes pratiques.

Cependant le critère portant sur l'insensibilité au signal gamma et donc sa discrimination face au signal neutron n'est pas satisfaisante. C'est l'objet de ces travaux.

Les différences de comportement vis-à-vis de la discrimination  $n/\gamma$  entre scintillateurs solides et liquides sont mal connues. Nous verrons que les théories qui tentent d'expliquer les phénomènes ayant lieu lors d'une interaction rayonnement/matière dans différents types de matrices organiques développées ainsi que les résultats expérimentaux obtenus datent des années 1960. Ce n'est que dans les années 2000 que la recherche dans ce domaine a réellement repris son envol notamment en raison de la pénurie d'Hélium-3 pour la détection nucléaire.

L'objectif de cette thèse est donc de déterminer quels sont les phénomènes photophysiques qui se produisent dans des matrices organiques, liquides ou plastiques après interaction avec une particule neutron ou gamma. L'objectif est ici de déterminer ce qui donne lieu ou non à la discrimination naturelle des gamma par rapport aux neutrons dans cet environnement.

La théorie s'appuie sur la différence de densité de dépôt d'énergie dans une trace gamma et neutron et ses effets sur la luminescence. Nous observons deux comportements du déclin de luminescence en fonction du temps, lente et rapide respectivement lors d'un signal neutron et gamma. Plus ces composantes présentent des temps caractéristiques de déclin de luminescence différents plus la discrimination vis à vis des gamma est bonne. L'énergie de la particule incidente ajoute une dimension supplémentaire à la problématique de cette thèse, car plus l'énergie du neutron incident est basse, typiquement en dessous de 625 keV neutron pour des scintillateurs liquides connus pour être de bons discriminants, plus la discrimination est difficile à effectuer. Cet aspect fait lui aussi l'objet d'une analyse approfondie. Ces composantes lentes et rapides donnent

donc lieu à une discrimination obtenue dans le cas de certains monocristaux, de nombreux liquides et d'aucun plastique, à l'exception notamment des deux scintillateurs plastiques cités et synthétisés par Brooks (Brooks, Pringle et Funt, 1960) et Zaitseva (2012) (Zaitseva et al., 2012) mais aussi de plastiques innovants synthétisés dans notre laboratoire (Hamel et al., 2013a).

Des approches théoriques décrivant la cinétique de déclin de luminescence ont été développées notamment par Birks, Chou, Wright et Voltz de 1951 à 1966 (Birks, 1964 ; Voltz et al., 1966). La recherche n'a plus évolué jusqu'à nos jours et c'est au cours de cette thèse que nous tenterons d'étudier et d'améliorer les théories existantes pour une large gamme de matrices organiques et d'énergies des particules neutrons ou  $\gamma$  incidentes. Aussi de nombreux ouvrages et investigations procèdent par des méthodes d'absorptions transitoires (Fleming, 1986). Ces méthodes sont liées à l'étude de phénomènes photophysiques et de transferts énergétiques dans des milieux organiques dont les théories sont elles aussi la base de ces travaux.

Les axes de recherche principaux forment les différents chapitres de cette thèse visant à l'étude des scintillateurs soit commerciaux soit synthétisés dans notre laboratoire. En effet nous avons réussi à synthétiser des plastiques dont l'efficacité atteint celle des scintillateurs plastiques commerciaux sans leur problème d'instabilité. Ceci a donné lieu notamment à un dépôt de brevet (Hamel et al., 2013a).

Le premier chapitre est dédié à un état de l'art bibliographique sur les matériaux scintillants pour la détection.

Le deuxième chapitre porte sur la présentation des matériaux ainsi que leur caractérisation en termes de photoluminescence et de luminescence induite par des rayonnements ionisants. La maîtrise de leurs propriétés physiques est fondamentale pour la compréhension des phénomènes d'interactions rayonnements/matière.

Le troisième chapitre porte sur la simulation de traces neutrons *via* un faisceau de protons pour caractériser un scintillateur organique synthétisé dans notre laboratoire choisi pour son efficacité de discrimination  $n/\gamma$ , en comparaison avec un scintillateur plastique commercial avec de bons rendements de luminescence mais présentant une efficacité nulle de discrimination. Ce chapitre est dédié à la quantification dans des conditions contrôlées de leur dépôt spécifique d'énergie, en d'autres termes leur rendement de scintillation.

Le quatrième chapitre traite de la discrimination  $n/\gamma$ . Des expériences sur une large gamme de scintillateurs organiques afin de déterminer les efficacités intrinsèques de discrimination  $n/\gamma$  des différentes matrices en fonction notamment de leur taille et de leur composition chimique sont réalisées et présentées.

Le cinquième et dernier chapitre est dédié à la compréhension de phénomènes de discrimination  $n/\gamma$  *via* la simulation laser de traces neutrons en faisant varier la densité de puissance laser déposée. Ceci a permis d'étudier les dynamiques temporelles des états excités formés, singulets ou triplets. Des expériences de photolyse laser nanoseconde et femtoseconde en luminescence et en absorption

transitoire sont réalisées sur des plastiques et des liquides de notre laboratoire, en faisant varier les différentes compositions chimiques, mais aussi leur concentration, pour en déterminer les contributions à la discrimination  $n/\gamma$ .

Les perspectives de cette thèse portent notamment sur le développement de méthodes de traitements du signal afin d'inscrire cette recherche dans le cadre industriel. Elles portent également à modéliser un système intégré mettant en oeuvre un scintillateur plastique déterminé. Les limitations dues aux électroniques et aux photomultiplicateurs, permettant l'exploitation du signal lumineux, devront être étudiées également afin de mettre en adéquation les différentes applications possibles.



# Chapitre 1

## Matériaux scintillants pour la détection

### 1.1 Les scintillateurs organiques et inorganiques

Le principe de détection des radiations par scintillation a été étudié tout d'abord en 1903 par Elster et Geitel sur du sulfure de zinc (ZnS) sous irradiation  $\alpha$  avec un microscope. La même année, Crookes a observé que lorsque la plus élémentaire des particules éjectées d'un matériau radioactif interagissait avec le même matériau, l'impact était accompagné d'une scintillation d'environ une minute (Krebs, 1952). Moins de 10 ans plus tard, Rutherford utilise un scintillateur ZnS lors de leur expérience de la feuille d'or en 1910 (Rutherford, 1911). Ils observent le comportement des particules alpha et bêta subissant des déflexions sur leur trajectoires rectilignes par des rencontres avec des atomes de la matière suivies de scintillation.

Les scintillateurs ne sont ensuite plus utilisés pendant 30 ans jusqu'au développement des photomultiplicateurs (PMT) offrant la possibilité d'amplifier le signal lumineux obtenu. C'est la découverte de Kallman et Broser en 1947 qui développèrent le premier scintillateur organique (Kallman et Broser, 1947 ; Niese, 1999) en utilisant un monocristal de naphthalène. Il fut choisi pour sa large taille et pour sa transparence à sa propre émission de fluorescence. Plusieurs autres scintillateurs organiques, intrinsèquement plus efficaces, ont alors été développés dans les années qui suivirent, comme par exemple des monocristaux d'anthracène (Bell, 1948), de stilbène (Koski et Thomas, 1949), ou des monocristaux dopés telle que l'anthracène dans le naphthalène (Birks, 1950), ainsi que des solutions liquides (Reynolds, Harrison et Salvini, 1950 ; Kallmann et Furst, 1950 ; Agena, Chiozotto et Quertzoli, 1950) et des plastiques (Schorr et Torney, 1950 ; Koski, 1951).

C'est alors en fonction des applications, notamment de la nature des particules à détecter, que des scintillateurs organiques liquides ou solides, ou encore des scintillateurs inorganiques sont choisis.

Detoeuf les a catégorisés en 1952 (Detoeuf, Blanc et Maignan, 1952) et Horrocks décrit les applications médicales biologiques et environnementales de la scintillation liquide en 1976 (Horrocks et al., 1976).

Par ailleurs les scintillateurs doivent réunir certaines conditions pour être utilisés en tant que détecteur (Knoll, 1989) :

1. L'énergie cinétique des particules chargées doit être convertie en lumière à des longueurs d'ondes détectables avec les technologies de PMT utilisées.
2. Le rendement de luminescence par particule doit être le plus élevé possible.
3. Le rendement de luminescence doit être constant quelle que soit l'énergie déposée sur le plus large spectre d'énergie possible.
4. La matrice organique utilisée doit être transparente à sa propre longueur d'onde d'émission afin de permettre la meilleure détection possible en évitant la réabsorption.
5. Les matériaux doivent être d'une qualité optique optimale et pouvoir être fabriqués à des tailles variables afin d'être adaptables aux différentes applications auxquelles ils se destinent.
6. Leur temps de réponse doit être assez court pour permettre l'obtention de signaux assez rapides (Collins, 1948).

Les scintillateurs organiques traités dans cette recherche (Brooks, 1979) sont destinés à la détection neutronique pour des applications de caractérisation de déchets radioactifs dans des domaines tels que le Homeland Security (HS), les *Non-Destructive Assays* (NDA), la caractérisation de fûts de déchets, le contrôle et la non-prolifération. Les scintillateurs organiques sont considérés comme les candidats idéaux pour la détection de neutrons rapides depuis que des techniques de discrimination neutron/gamma ont été développées, telles que les méthodes de discrimination par forme de l'impulsion communément appelées *Pulse Shape Discrimination* (PSD) comme le décrit Brooks en 1958 (Bell et Hayes, 1958).

Des méthodes basées sur différents algorithmes utilisés en PSD ainsi que des méthodes de nature géométrique existent et sont présentées dans la Section 1.8.2. Cependant c'est la compréhension des différences existantes entre les capacités discriminatrices de différents scintillateurs selon la nature de leur composition chimique ainsi qu'en fonction de leur état, solide liquide ou cristallin, qui fait l'objet de cette thèse. Nous faisons la différence entre les méthodes numériques et géométriques. L'analyse intrinsèque des capacités d'un scintillateur est donnée au regard de sa composition chimique pour quantifier leur capacité "naturelle" de PSD. Ces capacités sont déterminées *via* différentes méthodes de traitement du signal. Deux sont traitées dans cette thèse, le passage par zéro (*Zero Crossing* (Z/C)) et la comparaison de charge par intégration du signal.

Ces deux méthodes sont basées sur une reconnaissance de la nature de la particule incidente, neutron ou gamma, basée sur le comportement du déclin de luminescence en fonction du temps induit par l'une ou l'autre des particules après interaction avec le milieu organique. Le déclin est lent

ou rapide respectivement lors d'un signal neutron ou gamma. L'exemple de l'intégration de charge est présenté sur la Figure 1.1 où le rapport de la charge lente  $Q_{Del}$  par la charge totale  $Q_{Tot}$  permet de discriminer un signal dû à un gamma ou à un neutron.

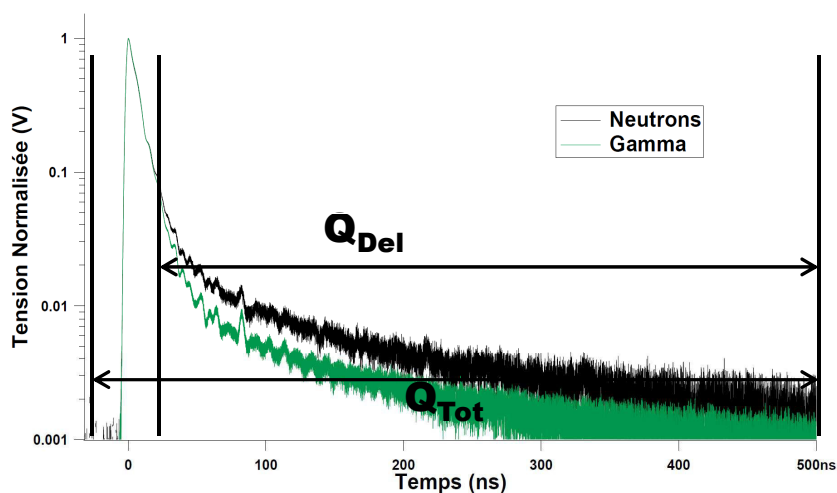


Figure 1.1 – Schéma descriptif de l'intégration de charge pour la séparation  $n/\gamma$ .

## 1.2 Photophysique dans un milieu organique excité

La scintillation d'un composé organique aromatique provient de sa configuration électronique régie par les règles de la physique quantique. La théorie de Bohr (Bohr, 1913b ; Bohr, 1913a) indique que les électrons doivent occuper une orbitale discrète d'un atome autour de son noyau en fonction du niveau d'énergie dans lequel se trouvent ses électrons. Si un électron gagne de l'énergie il est alors élevé à un niveau supérieur. L'énergie de l'état excité est essentiellement due au changement d'orbitales des électrons, auquel ajoute une énergie vibrationnelle de la molécule.

Selon le principe d'exclusion de Pauli (Pauli, 1925), les fonctions d'onde monoélectroniques ne peuvent être occupées par deux électrons identiques. Les électrons présentant un spin avec deux valeurs possibles,  $\pm 1/2$ , seulement deux électrons peuvent coexister dans la même orbitale. Une couche électronique ne possédant qu'une seule orbitale ne peut donc recevoir que deux électrons. Les couches s, p, d, f et g possèdent respectivement 1, 3, 5, 7 et 9 orbitales ( $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  par exemple pour la couche 2p) et peuvent recevoir respectivement 2, 6, 10, 14 et 18 électrons.

Dans une molécule, les orbitales se répartissent en 3 catégories :  $\sigma$ ,  $\pi$  et  $n$ . Elles sont remplies selon le principe d'exclusion de Pauli en commençant par les plus basses en énergie. Il apparaît ainsi une orbitale occupée de plus haute énergie *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO) et l'orbitale inoccupée de plus basse énergie *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO). Les orbitales paires seront notées  $\sigma\pi n$  les orbitales vacantes seront de types  $\sigma^* \pi^*$ .



Une orbitale  $\sigma$  peut être formée à partir d'orbitales atomiques s, d'une orbitale s et p ou de deux orbitales p ayant des axes de symétries colinéaires. C'est une liaison  $\sigma$ .

Une orbitale  $\pi$  est formée à partir du recouvrement de deux orbitales atomiques de type p, c'est une liaison  $\pi$  et un photon d'énergie appropriée peut alors permettre la transition d'un électron d'une orbitale liante  $\pi$  à une orbitale antiliante  $\pi^*$ . Une molécule peut aussi posséder des électrons non liants qui correspondent à une orbitale de type  $n$  et peuvent eux aussi être excités vers une orbitale antiliante  $\pi^*$  (Birks, 1970).

La HOMO décrit la réactivité chimique de l'état fondamental. La LUMO décrit celle de la molécule à l'état excité.

Quand l'un des électrons passe à une orbitale de plus haute énergie par interaction avec un gamma, son spin ne devrait pas changer afin que le nombre quantique de spin  $S$ , somme des nombres quantiques de spin au sein d'une même orbitale  $S = \sum(m_s)$  reste nul (Valeur, 2004). Une molécule dans un état excité  $S$  peut subir une conversion vers un état où l'électron a changé de spin. Nous avons alors deux électrons avec le même nombre de spin où  $S = 1$  conduisant à un état de multiplicité  $M = 3$ . Il s'agit d'un état triplet  $T_n$ , correspondant à trois états d'énergie égale. Selon la règle de Hund (Hund, 1927), un état triplet de même configuration qu'un état singulet est toujours d'énergie plus basse.

Un électron dans la bande de valence peut être excité vers un niveau d'énergie plus élevé par absorption d'un photon, un champ électrique fort et l'irradiation par des particules ionisantes. Il en résulte une ionisation de la molécule ou le peuplement de la bande de conduction dans le cas des semi-conducteurs et des systèmes inorganiques. Le système retourne à son équilibre par recombinaison des paires électrons/trous créées.

Les matériaux organiques mis en jeu sont des systèmes constitués d'un solvant ou d'une matrice polymère accompagné(e) d'un ou plusieurs fluorophore(s). Le diagramme de Perrin-Jablonski, présenté sur la Figure 1.2, décrit les processus de transitions radiatives et non radiatives s'opérant dans les matériaux soumis à une excitation (Birks, 1964 ; Knoll, 1989 ; Valeur, 2004).

1. *Les transitions non-radiatives* : Elles sont associées aux relaxations vibrationnelles, passage de la molécule excitée vers un état vibrationnel d'énergie plus basse au sein de  $S_n$  ou  $T_n$ . Les conversions internes se produisant entre états de même multiplicité,  $S_{n+1} \rightarrow S_n$  ou  $T_{n+1} \rightarrow T_n$  avec  $n > 0$ . Les conversions internes peuvent aussi avoir lieu de  $S_1 \rightarrow S_0$  et conduisent alors à une diminution du rendement quantique de luminescence.

Le passage intersystème qui est également non-radiatif dépend du couplage spin-orbite et se produit dans la plupart des cas de l'état excité singulet le plus bas à l'état triplet. Ce processus sera donc favorisé lorsqu'il y aura recouvrement d'un état  $S_1$  et  $T_1$  dans la mesure où une transition de  $S_0$  à  $T_1$  est interdite pour des raisons de conservation du spin. Un atome possédant un numéro atomique élevé ou paramagnétique va augmenter significativement la

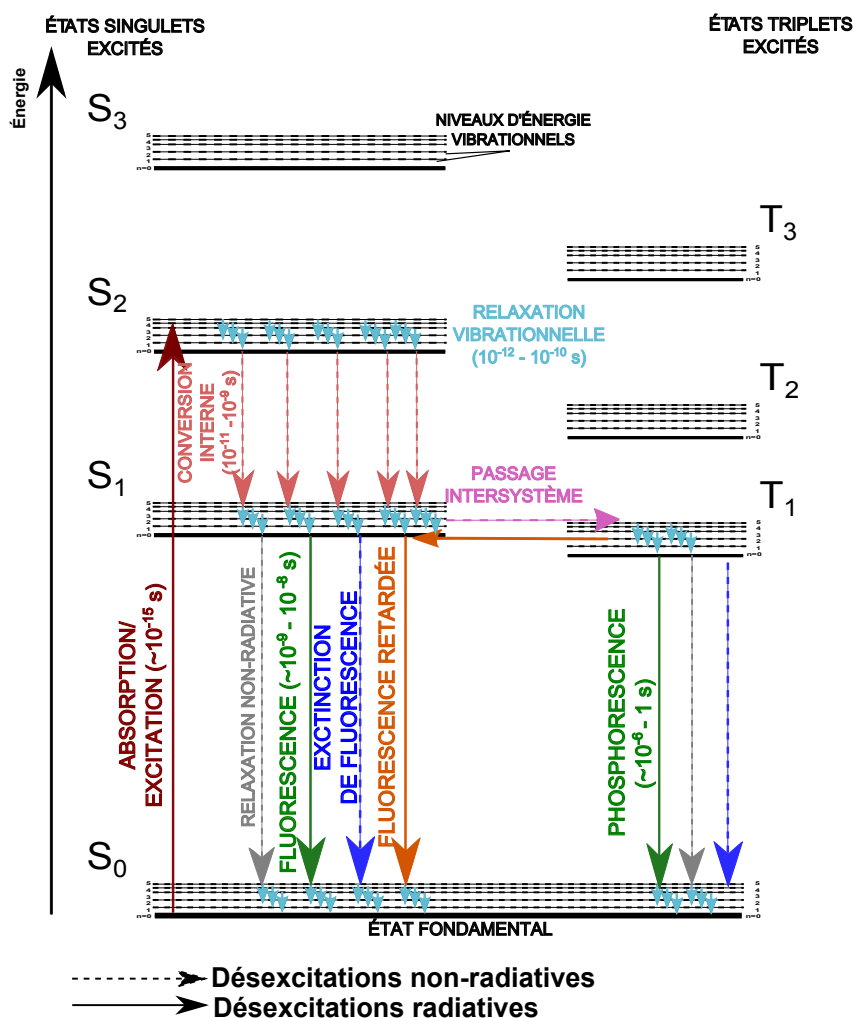


Figure 1.2 – Diagramme de Perrin-Jablonski décrivant les différentes transitions possibles dans un fluorophore après excitation. Ces transitions se divisent entre le type radiatif : fluorescence (10<sup>-9</sup> - 10<sup>-6</sup> s) ou phosphorescence (10<sup>-6</sup> s à plus de quelques dizaines de secondes); et non-radiatif : relaxations vibrationnelles (faibles variations d'énergie), conversion interne depuis des états d'énergie plus élevée, relaxation non-radiative pouvant correspondre à une extinction de fluorescence et pour finir le passage intersystème qui peut donner lieu à une composante de fluorescence retardée si une énergie suffisante est apportée au système.

probabilité d'une telle transition tout comme la présence de champs magnétiques extérieurs du fait des forces de couplage (Kasha, 1950).

2. *Les transitions radiatives* : Elles n'ont lieu que vers le plus bas état singulet S<sub>0</sub> en créant de la luminescence soit par fluorescence (luminescence prompte) S<sub>1</sub> → S<sub>0</sub> soit par phosphorescence de T<sub>1</sub> → S<sub>0</sub>. Nous les différencions notamment grâce à leur temps caractéristique

correspondant à la durée de vie de l'état d'énergie depuis lequel la transition a lieu ainsi que par la longueur d'onde d'émission de la composante de luminescence, la phosphorescence étant émise à des longueurs d'ondes plus élevées que la fluorescence. Le temps caractéristique de fluorescence, et donc la durée de vie d'un état  $S_1$ , est de l'ordre de la nanoseconde à la centaine de nanosecondes, tandis qu'un phénomène de phosphorescence et donc la durée de vie d'un état triplet est de l'ordre de la microseconde à plusieurs dizaines de secondes. Dans le cas liquide la diffusion moléculaire ne favorise pas la phosphorescence, la durée de vie de l'état triplet étant long, d'autres processus sont favorisés à son insu. La phosphorescence est un phénomène donc favorisé en milieu solide. Les spectres de phosphorescence, témoignant de la présence de molécules dans leur état triplet, ont souvent été observés (Lewis et Kasha, 1944). Une molécule peut aussi revenir d'un état  $T_1$  à un état  $S_1$  par passage intersystème inversé si assez d'énergie est apportée au système. C'est ainsi que de la fluorescence est induite de  $S_1$  à  $S_0$  mais cette fois nous nous référerons à cette composante de luminescence comme retardée et non plus prompte, se déroulant sur des temps de quelques ordres de grandeurs plus long à la même longueur d'onde que la fluorescence.

### 1.3 Exemple des milieux inorganiques et analogie avec les milieux organiques

Un autre modèle de la matière excitée est celui des semi-conducteurs. Il est pertinent pour décrire la luminescence inorganique tel que le ZnS, CdSe, les dosimètres portables LiF :Mg,Ti.

Le modèle des semi-conducteurs est le plus général. L'excitation du matériau est décrite comme la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction qui laisse un trou dans la bande de valence. Le trou et l'électron ne sont liés que par une interaction coulombienne. L'électron et le trou sont dans des orbitales délocalisées. Ils sont loin l'un de l'autre et l'interaction coulombienne d'échange qui fait la différence d'énergie entre singulet et triplet est faible. Les inorganiques sont des semi-conducteurs avec des défauts. L'électron et le trou viennent se placer sur des orbitales localisées. Le singulet et triplet ont maintenant des énergies différentes et pour bien décrire la spectroscopie nous parlons d'états excités et non plus d'électrons dans des orbitales. Les organiques, les ions des métaux de transition sont bien décrits par plusieurs états (singulets, triplets) associés à une configuration électronique HOMO et LUMO. Les lanthanides possèdent des états excités où tous les électrons sont dans la HOMO. La Figure 1.3 réunit les différents types de matériaux luminescents où une analogie est mise en valeur entre la bande de conduction d'un semi-conducteur et le solvant (ou matrice polymère) des scintillateurs. La Figure 1.4 décrit le processus de création d'un état excité, commun à l'ensemble des matériaux décrits Figure 1.3.

Pour la scintillation organique nous pouvons faire un parallèle avec les mécanismes mis en jeu dans les semi-conducteurs. Le solvant (ou la matrice) pourrait être assimilé à une bande de

### 1.3. EXEMPLE DES MILIEUX INORGANIQUES ET ANALOGIE AVEC LES MILIEUX ORGANIQUES

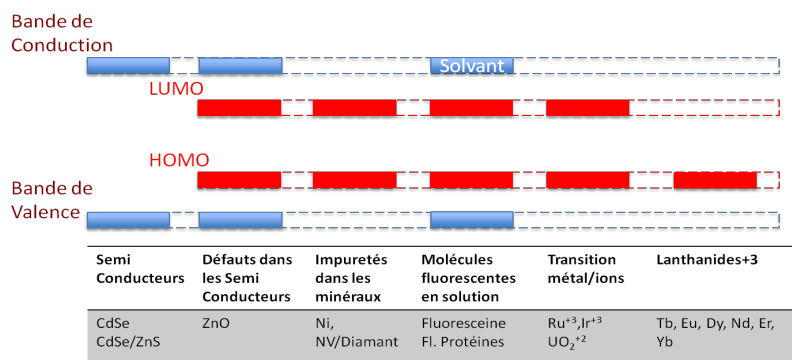


Figure 1.3 – Schéma général réunissant les différents types de matériaux luminescents.

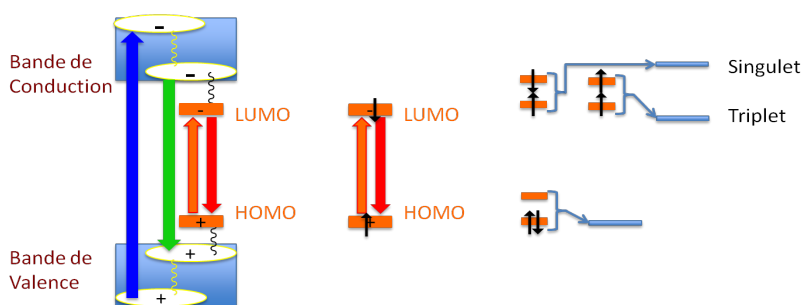


Figure 1.4 – Schéma général des processus communs de désexcitation radiative des matériaux luminescents.

conduction et le fluorophore primaire à un défaut. Le rayonnement ionisant excite et ionise le solvant. Les paires électron/trou se recombinent vers les états excités du solvant qui se désactivent en faveur du fluorophore primaire. Mais aussi en parallèle, les électrons et les trous se piègent sur des molécules de fluorophore primaire. Les anions et les cations réagissent et donnent des états excités avec un faible rendement.

Les technologies associées aux diodes organiques luminescentes (*organic light-emitting diode*, (OLED)) traitent les milieux organiques comme des inorganiques.

Après l'excitation d'un électron porté vers la prochaine bande vide au dessus de la bande interdite, un trou dans la bande de valence est généré (Birks, 1964). Dans le cas où l'électron est porté vers la bande de conduction alors, l'électron est libre s'il est porté vers la bande exciton, l'électron demeure lié à son trou. L'électron dans la bande de conduction peut se recombiner à son trou par des sites de luminescence ou d'extinction de luminescence, ces derniers également appelés "*quenching centers*". Les électrons peuvent aussi être piégés dans des centres de piègeages qui peuvent correspondre à des impuretés ou à des défauts de surfaces mais aussi à des niveaux métastables, ayant une durée de vie propre (Leo, 1994). Ces processus sont décrits dans la Figure 1.5.

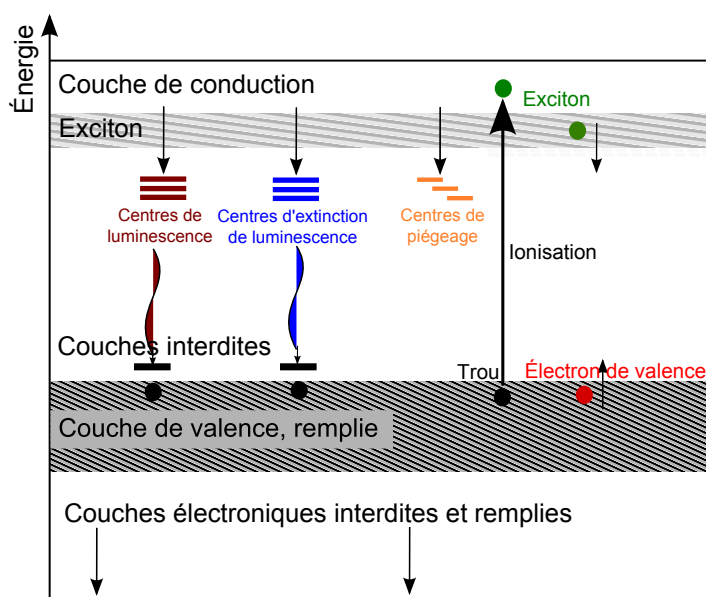


Figure 1.5 – Transitions électroniques possibles entre couches énergétiques. Les électrons de valence peuvent être excités vers la bande de conduction en laissant des trous dans la bande de valence en restant liés à leur trou. Les électrons excités migrent librement dans la bande de conduction et peuvent se recombiner à leur trou en passant par des centres de luminescence, d'extinction de luminescence ou bien ils seront piégés dans des états métastables.

En effet le piégeage des électrons dans des centres de piégeage est typique de matériaux semi-conducteurs inorganiques mais des analogies de cette structure de bande peuvent être considérées lors d'un quenching de luminescence dû à la présence d'impuretés ou de molécules de niveaux d'énergie plus bas lorsque l'on étudie des matériaux organiques. Une analogie est fondée entre la bande de conduction dans le cas des semi-conducteurs et le recouvrement de plusieurs orbitales dans le cas des milieux organiques pour décrire la délocalisation des électrons de site en site.

## 1.4 Mécanisme de scintillation dans les milieux organiques

### 1.4.1 Les scintillateurs organiques

Il existe plusieurs types de scintillateurs organiques (Birks, 1964) : des systèmes primaires, binaires ou ternaires. Les systèmes primaires sont les monocristaux purs tels que l'anthracène ou le *trans*-stilbène, les liquides purs tels que du xylène, ou des plastiques purs tels que le polystyrène. Les systèmes binaires peuvent correspondre par exemple à des solutions liquides ou des matrices plastiques incorporant un fluorophore telles que le *p*-terphényle dans le toluène, le *p*-terphényle dans du polystyrène, ou des monocristaux dopés tel que l'anthracène dans le naphthalène. Enfin, les

systèmes ternaires correspondent à des systèmes incorporant 2 fluorophores, tels que des solutions liquides de toluène dopés avec du *p*-terphényle et du POPOP (1,4-bis(5-phényl-2-oxazolyl)benzène), ou des matrices plastiques telles que le polystyrène greffé avec du *p*-terphényle et du POPOP. Ce sont les plus courants. Des systèmes de degrés supérieurs peuvent eux aussi être synthétisés mais leur complexité d'un point de vue photophysique correspondra à celle des systèmes précédemment énumérés. Nous sommes amenés à tester des matrices organiques de divers degrés, notamment binaire et ternaire afin de comprendre les mécanismes de formation d'états excités, de transfert d'énergie, de migration des excitons, de luminescence, d'influence de la rigidité du système et d'effets de quenching susceptibles de provoquer des pertes dans le rendement quantique de luminescence. Schématiquement, dans un système ternaire, nous optimisons le solvant (la matrice) pour sa bonne efficacité d'interaction avec les particules ionisantes, le fluorophore primaire pour sa bonne conversion de l'énergie déposée en fluorescence et le fluorophore secondaire pour la conversion de la longueur d'onde de l'émission vers celle optimale pour la détection par un photomultiplicateur.

Ces mécanismes sont étudiés après des interactions neutron et gamma avec la matière. Des densités d'énergie faibles sont déposées lors d'une interaction gamma et élevées lors d'une interaction neutron. Ceci implique qu'une interaction gamma donne lieu à des transitions  $S_1 \rightarrow S_0$  induisant une fluorescence prompte et une interaction neutron à des transitions plus complexes en amont des transitions  $S_1 \rightarrow S_0$  donnant lieu à de la fluorescence retardée. Ce processus nécessite un apport d'énergie. Cet apport d'énergie peut être simplement fourni par le bain thermique mais aussi par le phénomène d'annihilation triplet-triplet (TTA) que nous souhaiterions mettre en évidence expérimentalement.

Une étude portant sur la luminescence retardée et la thermoluminescence a été réalisée par Lesclaux (Lesclaux, Ohayon et Jousset-Dubien, 1970) sur des molécules fluorescentes dans du verre d'acide borique et met en évidence leur photoionisation. Pour expliquer les échanges énergétiques mis en jeu ils proposent un processus à deux photons qui donneraient lieu à un échange des protons du solvant et du fluorophore.

Les travaux de Kinoshita (Kinoshita, Stolzle et McGlynn, 1968) portent sur l'étude d'une variété de monocristaux. Les solvants utilisés sont le biphényle, le durène, et le phénanthrène et les fluorophores sont le naphthalène- $h_8$  et  $d_8$ , le phénanthrène- $d_{10}$  et  $h_{10}$  et le chrysène. Une étude toute particulière est portée à la dépendance en température des déclin temporelles de phosphorescence. Ils observent par exemple que la durée de vie de l'état triplet du chrysène dans le biphényle diminue lorsque la température augmente. Il est prouvé que le dépeuplement de l'état triplet se fait *via* des processus intermoléculaires qui impliquent un processus stimulé thermiquement entre états triplets. Aucun autre processus de dépeuplement stimulé thermiquement n'a été mis en évidence.

Dans les scintillateurs plastiques une luminescence retardée a été mise en évidence dans les travaux de Horrocks (Horrocks, 1963). Un circuit de PSD est mis en place pour mesurer les signaux issus de luminescence retardée due à différentes particules : des électrons, des alpha et des

fragments de fissions. Trois types de scintillateurs sont étudiés : un cristal (stilbène), un liquide (2,5-diphényloxazole (PPO) et POPOP dans du toluène) et un plastique (NE-150). Pour un type de particule incidente donné parmi les suivantes, électrons, protons et alpha, la réponse des différents scintillateurs est équivalente. En revanche l'effet des fragments de fission diffère d'un scintillateur à un autre. La réponse est similaire à celles d'une irradiation par des protons pour le stilbène et le plastique, et à celle d'une irradiation par des électrons dans le cas du liquide.

Ces travaux de thèse se focalisent sur la différence existante dans l'évolution temporelle du déclin de fluorescence plus long dans le cas d'un neutron que d'un gamma et qui est à la base de la discrimination  $n/\gamma$ , axiome des théories de Birks, Chou, Wright (Birks, 1964) et Voltz (Voltz et al., 1966 ; Voltz et Laustriat, 1968). Cependant cette différence liée au déclin temporel est plus marquée dans le cas des scintillateurs liquides que plastiques et représente la base de notre recherche. Les TTA impliquent une diffusion de l'excitation Triplet qui est plus facile dans les liquides. Comme les scintillateurs plastiques sont moins efficaces, nous pouvons penser que le phénomène de TTA est crucial et qu'il faut le favoriser pour obtenir des scintillateurs plastiques discriminants.

### 1.4.2 Formation d'un état excité après interaction rayonnement/matière

L'ensemble des processus élémentaires conduisant à la formation d'un état excité et à l'émission de lumière dans les scintillateurs organiques soumis à des rayonnements corpusculaires de très grande énergie sont analysés dans un premier temps pour comprendre ensuite les transferts énergétiques inter et intra moléculaires. Trois stades décrivent ces processus (Voltz et Laustriat, 1968).

1. **Création d'états d'activation primaires** : Tout d'abord le corpuscule incident et les électrons secondaires, produits de ionisations secondaires dues aux électrons préalablement créés, sont ralentis dans le scintillateur dans un temps très court  $\approx 10^{-13}$  s et produisent des états d'activation primaires (Bethe et Salpeter, 1957). Des cations et anions peuvent aussi correspondre à ces états transitoires.
2. **Transitions non-radiatives vers  $S_1$  ou  $T_1$**  : Dans un deuxième temps des processus de dissipation de l'énergie s'accompagnent de transitions non-radiatives vers les niveaux excités moléculaires singulets et triplets les plus bas,  $S_1$  et  $T_1$ , la durée de ces phénomènes étant de l'ordre de  $\approx 10^{-11}$  s à  $\approx 10^{-9}$  s.
3. **Durée de vie des états  $S_1$  ou  $T_1$**  : Dans un dernier temps l'évolution des états  $S_1$  et  $T_1$  a lieu avec des durées qui varient respectivement de  $\approx 10^{-12}$  s à  $\approx 10^{-8}$  s et de  $\approx 10^{-6}$  s à quelques dizaines de secondes mais qui seront très dépendantes du système et définies expérimentalement.

Lors d'une interaction neutron avec la matrice organique, le neutron transfère son énergie à un ou plusieurs protons dits de recul. Ces protons ionisent ensuite le milieu organique en créant des électrons primaires et secondaires, rayonnements  $\delta$ . Lors d'une interaction gamma, la particule va

directement ioniser le milieu pour créer des électrons primaires et secondaires.

L'ionisation du milieu par le proton de recul se produit sur une courte distance comparée à l'ionisation par une interaction gamma, il a donc une plus haute densité linéaire d'énergie déposée. Pour un proton de quelques MeV, le dépôt d'énergie se produit sur quelques microns. Pour un gamma, il dépose son énergie sur une trace linéaire de l'ordre de quelques mètres en produisant des électrons primaires, qui, par exemple, chargés d'une énergie de 1 MeV réalisent un dépôt linéique sur  $\approx 4,4$  mm (Kovash et al., 2011).

### Interaction gamma

Un photon  $\gamma$  est une espèce non chargée qui ne crée pas d'ionisation ou d'excitation directe de la matière. C'est donc par le transfert de l'énergie du photon à un électron qui est détecté. Trois types d'interaction photon/matière jouent un rôle majeur dans le domaine de la mesure de radiations, l'absorption photoélectrique, la diffusion Compton et la production de paires. Un schéma les décrit sur la Figure 1.6. Ces processus conduisent à la perte partielle ou totale de l'énergie du photon incident. Le photon peut alors disparaître ou être dévié avec un angle de diffusion très important. Des états excités et des molécules ionisées sont générés.

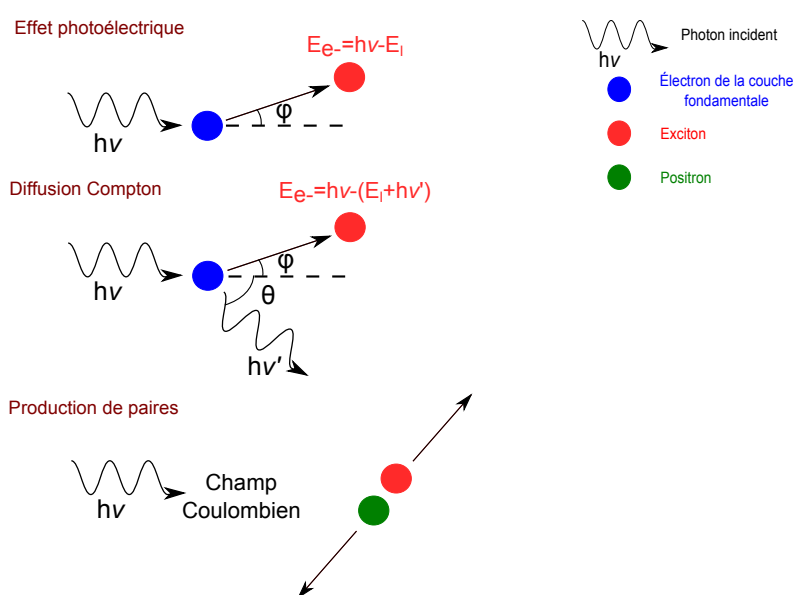


Figure 1.6 – Schéma de luminescence après l'interaction d'un gamma avec un scintillateur organique. Selon son énergie incidente, un effet photoélectrique, une diffusion Compton ou la production de paires positron/électron aura lieu. Pour les scintillateurs organiques (de Z faible), ces phénomènes sont prédominants respectivement pour des photons incidents d'énergie inférieure à 0,1 MeV, à partir de 0,1 MeV et au-delà de quelques MeV.

*Effet photoélectrique* : Pour des énergies de photons incidents inférieures à 0,1 MeV, cet effet est



prédominant dans tous les milieux et pour des  $Z$  élevés (Evans, 1955). Le photon perd l'intégralité de son énergie, et un photoélectron énergétique est alors éjecté d'un atome. Cette interaction ne peut pas avoir lieu entre le photon et un électron libre mais seulement avec un électron lié. L'électron prend alors l'intégralité de l'énergie du photon incident,  $h\nu$ ,<sup>1</sup> et se retrouve animé d'une énergie cinétique égale à celle du photon incident diminuée de l'énergie de liaison de la couche à laquelle il appartenait.

$$E_{e^-} = h\nu - E_l \quad (1.1)$$

*Diffusion Compton* : Cette interaction a lieu entre un photon et un électron lié et peut être significative pour des énergies de 0,1 MeV et au-delà et pour des atomes possédant un  $Z$  élevé. Le photon est dévié avec un angle  $\theta$  par rapport à son axe incident en cédant une partie de son énergie à l'électron considéré comme initialement au repos, c'est un électron de recul. La valeur  $\theta$  peut prendre n'importe quelle valeur et l'énergie cédée peut aller de 0 à une large fraction de l'énergie totale du photon,  $h\nu$ . Ainsi l'électron de recul est mis en mouvement avec un angle  $\varphi$  par rapport à la trajectoire incidente du photon. La relation qui lie l'énergie transférée à l'électron à l'angle de diffusion du photon est définie par conservation de l'énergie et du moment cinétique,  $h\nu'$  étant la nouvelle énergie du photon après diffusion et  $m_e c^2$ , l'énergie massique de l'électron au repos.<sup>2</sup> Lorsque l'angle  $\theta$  est petit, très peu d'énergie est transférée à l'électron et dans le cas extrême inverse, le photon incident garde toujours une partie de son énergie (Knoll, 1989).

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{m_e c^2} (1 - \cos(\theta))} \quad (1.2)$$

*Production de paires* : Si l'énergie d'un photon excède deux fois l'énergie massique d'un électron au repos ( $\approx 1,02$  MeV) ce processus est possible mais sa probabilité reste faible jusqu'à quelques MeV, il est donc réservé à des  $\gamma$  de haute énergie. Il se déroule dans le champ Coulombien d'un noyau où le photon disparaît et est remplacé par une paire électron/positron (Evans, 1955). L'énergie du photon au-dessus de 1,02 MeV nécessaire à la création d'une paire se transforme en énergie cinétique pour être partagée par le positron et l'électron. Le positron disparaît ensuite après ralentissement par le milieu, deux photons sont alors produits. La probabilité,  $P$ , de cette interaction n'a pas de formule proprement dite mais varie avec le carré du numéro atomique de l'atome et son importance croît fortement avec l'énergie du photon incident.

$$P \propto Z^2 \quad (1.3)$$

Ces trois processus sont des diffusions incohérentes alors que la diffusion cohérente ou diffusion

---

1.  $h = 6,628 \times 10^{-34}$  J.s, constante de Planck et  $\nu$ , fréquence de l'onde électromagnétique associée en  $s^{-1}$   
 2.  $m_e = 9,11 \times 10^{-31}$  kg, masse de l'électron et  $c = 3,00 \times 10^8$  m.s<sup>-1</sup>, célérité de la lumière dans le vide et  $m_e c^2 = 0,511$  MeV, énergie de l'électron au repos.

Rayleigh représente un second type d'interaction qui consiste à ce que le photon ne perde pas d'énergie mais change de direction sans impliquer d'ionisation ou d'excitation. Ces derniers sont souvent négligés et ne concernent typiquement que les photons d'énergie inférieure à quelques centaines de keV. Ils s'avèrent plus répandus pour des matériaux ayant un Z élevé et l'angle de diffusion décroît pour une énergie incidente croissante (Knoll, 1989).

### Interaction neutron

Les sections efficaces d'interaction entre un neutron et un atome sont très dépendantes de l'énergie du neutron (Reilly et al., 1991). Le lien entre la vitesse du neutron (m/s) et son énergie est important d'un point de vue des sections efficaces. L'expression classique de l'énergie cinétique est donnée par  $E_c = \frac{m \times v^2}{2}$  (Reilly et al., 1991). La Figure 1.7 (Reilly et al., 1991) présente la variation de la vitesse en fonction de l'énergie du neutron.

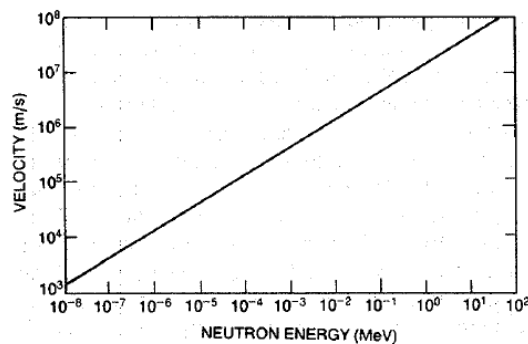


Figure 1.7 – Variation de la vitesse d'un neutron en fonction de l'énergie avec laquelle il est animé (Reilly et al., 1991).

À 1 MeV le neutron a une vitesse de  $1.383 \times 10^7$  m/s et traverse donc 15 cm en approximativement 11 ns. En revanche il parcourra à 0.025 eV, thermique, en 2187 m/s 15 cm en 70  $\mu$ s.

Un neutron peut subir une multitude de types d'interactions avec un noyau comme présenté Figure 1.8 (Reilly et al., 1991), elles peuvent se faire par diffusion ou absorption.

Dans le cas d'un neutron diffusé par un noyau, sa vitesse et sa direction vont changer mais le noyau est laissé avec le même nombre de protons et de neutrons. qu'il avait avant l'interaction. Le noyau va être animé d'une énergie de recul. Quand un neutron est absorbé par un noyau, une large gamme de radiations peuvent être émises ou des fissions entraînées.

Les événements de diffusion peuvent être classés en deux catégories, élastique et inélastique, dans le cas de l'élastique, l' $E_c$  totale du neutron et du noyau est inchangé par l'interaction. Mais une fraction de l'énergie cinétique du neutron est transférée au noyau. Pour un neutron d'énergie cinétique initiale  $E_0$  qui rencontre un atome dont le nombre de masse est A, l'énergie neutron moyenne perdue est décrite par l'Équation 1.4 (Reilly et al., 1991).

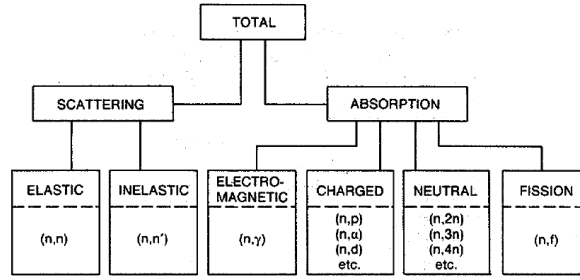


Figure 1.8 – Résumé des différents types d’interactions que peut subir un neutron (Reilly et al., 1991).

$$\langle E_{loss-neutron} \rangle = \frac{2 \times E_0 \times A}{(A + 1)^2} \quad (1.4)$$

Cette expression signifie que pour réduire l’énergie des neutrons, par exemple les thermaliser avec le plus petit nombre d’interactions, il faut des atomes dont le numéro atomique est le plus petit possible. L’hydrogène est donc le plus favorable, avec une énergie moyenne d’énergie perdue à la première interaction de  $E_0/2$ . Le neutron perd donc la moitié de son énergie à la première interaction avec un proton. Pour se thermaliser il n’aura besoin que de 27 interactions. Un neutron à 0,025 eV est environ à l’équilibre thermodynamique avec son environnement et est considéré thermique. De la relation  $E = kT$  où  $k$  est la constante de Boltzmann<sup>3</sup> qui correspond à une température de 20° C. Après N interactions le neutron animée d’une énergie initiale  $E_0$  passe à  $E_N$  par la loi décrite par l’Équation 1.5 (Reilly et al., 1991).

$$E_N = E_0 \times \left[ \frac{A^2 + 1}{(A + 1)^2} \right]^N \quad (1.5)$$

Pour atteindre l’énergie  $E_N$  cela requiert en moyenne N interactions données par l’Équation 1.6 (Reilly et al., 1991).

$$N = \frac{\log\left(\frac{E_N}{E_0}\right)}{\log\left(\frac{A^2+1}{(A+1)^2}\right)} \quad (1.6)$$

Dans la Table 1.1 (Reilly et al., 1991), le nombre de collisions nécessaires pour thermaliser un neutron de 2 MeV dans certains atomes de la matière dont l’hydrogène est fourni.

Dans le cas d’une diffusion inélastique, les processus sont similaires sauf que le noyau subit un réarrangement vers un état excité qui peut entraîner l’émission d’une radiation. Alors, l’énergie cinétique totale sera réduite de l’énergie nécessaire à porter le noyau dans son état excité. Ce n’est donc plus évident de décrire la perte d’énergie car elle dépend du niveau énergétique de l’état

3.  $k = 1,38 \times 10^{-23} J.K^{-1}$

	Nombre de masse	Nombre de collisions
Hydrogène	1	27
Deutérium	2	31
Hélium	4	48
Béryllium	9	92
Carbone	12	119
Uranium	238	2175

Table 1.1 – Nombre d’interactions nécessaire pour thermaliser un neutron de 2 MeV avec certains atomes de la matière (Reilly et al., 1991).

excité. Mais l’effet sur le neutron est le même, il perd de l’énergie et change de direction. Si tous les niveaux d’énergie du noyau sont trop hauts pour être atteints avec l’énergie du neutron alors la diffusion inélastique est impossible. En effet pour se produire il faut que l’énergie du neutron incident dépasse un seuil qui correspond à  $\frac{A+1}{A} E_{exc}$  où  $A$  est le numéro atomique et  $E_{exc}$  l’énergie d’excitation nécessaire.

Au lieu d’être diffusé un proton peut être absorbé ou capturé. Une variété d’émissions peuvent suivre l’interaction. Le noyau subit un réarrangement de sa structure et émet un ou plusieurs rayonnement(s) gamma. Des particules chargées peuvent être émises comme des protons, deutérons ou des particules alpha. Le noyau peut aussi émettre son excès de neutrons. L’émission d’un seul neutron n’est pas distinguable d’une simple diffusion. Si plusieurs sont émis, les neutrons dans le matériaux sont désormais en plus grand nombre qu’initialement, c’est la multiplication. Il peut aussi y avoir la fission entraînant l’émission de 2 ou plus fragments de fission (noyaux de numéro atomique intermédiaire) ou plusieurs neutrons.

De nombreux instruments de détection pour le contrôle utilisent des détecteurs basés sur l’absorption des neutrons. Leur neutralité rend leur détection directe difficile. Donc le neutron est d’abord absorbé par le noyau qui émet ensuite une particule chargée, tel que l’Hélium-3, l’Uranium-235 (chambres à fission) ou le Bore-10, car ils ont de larges sections efficaces pour la production de particules chargées à basse énergie neutron (thermique).

Quand seule la modération est désirée, l’absorption doit être évitée. Par exemple l’Hydrogène est meilleur que le Deutérium dans le sens où il nécessite moins d’interactions pour thermaliser un neutron. Cependant il a une plus large section efficace d’absorption des neutrons que le Deutérium. Donc le Deutérium rendra plus de neutrons thermiques que l’hydrogène et sera préféré en tant que modérateur. Comme l’hydrogène ne possède aucun neutron, l’absorption d’un neutron conduisant à l’émission d’un autre ne mènera pas à leur multiplication.

Dans le cas des scintillateurs plastiques, sujets de ces travaux, riches en hydrogène mais aussi en carbone, les interactions entre les neutrons et les protons sont privilégiées car ils ont une très large section efficace de diffusion (Hansen et al., 2000) et sont plus nombreux. Donc nous réduisons le

schéma d'interaction des neutrons avec les protons présenté dans le Figure 1.9.

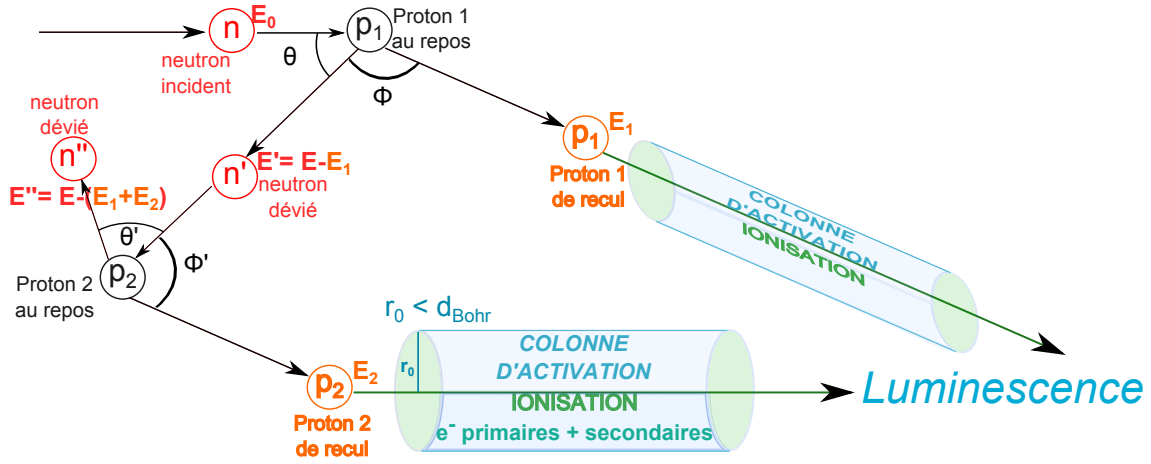


Figure 1.9 – Schéma de luminescence après l'interaction d'un neutron avec un scintillateur organique. Les neutrons interagissent majoritairement avec les protons au repos qui sont mis en mouvement avec l'énergie perdue par le neutron lors de sa diffusion. Le neutron est alors dévié avec un angle  $\theta$  et le proton dit de recul avec un angle  $\phi$  et ionise la matière pour créer une colonne d'activation de rayon  $r_0$  inférieur au rayon de Bohr.

#### Densité d'énergie déposée dans le cas d'un $\gamma$ et celui d'un $n$

Le pouvoir d'arrêt  $S$ , la perte d'énergie linéique d'une particule est donnée par l'Équation 1.7 (Knoll, 1989).

$$S = -\frac{dE}{dx} \quad (1.7)$$

La formule de Bethe donne l'expression du pouvoir d'arrêt dans l'Équation 1.8 (Knoll, 1989).

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4 \times \pi \times \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \times z^2}{m_0 \times v^2} \times N \times B \quad (1.8)$$

Où  $B$  est donné par l'Équation 1.9.

$$B = Z \times \left[ \ln \left( \frac{2 \times m_0 \times v^2}{I} \right) - \ln \left( 1 - \frac{v^2}{c^2} \right) - \frac{v^2}{c^2} \right] \quad (1.9)$$

Où  $v$  est la vitesse de la particule,  $ze$  est la charge de la particule,  $N$  la densité des atomes de l'absorbant,  $Z$  le numéro atomique de l'absorbant,  $m_0$  la masse de l'électron au repos,  $e$  la charge électronique et  $I$  le pouvoir d'excitation ou d'ionisation moyen de l'absorbant déterminé expérimentalement pour chaque élément. Nous avons ajouté un terme à l'Équation 1.8 de Bethe,  $4\pi\epsilon_0$ , où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide<sup>4</sup>, en effet pour homogénéiser cette relation, il est nécessaire.

4.  $\epsilon_0 = 8,854187 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$

#### 1.4. MÉCANISME DE SCINTILLATION DANS LES MILIEUX ORGANIQUES

Dans le cas des particules non-relativistes où  $v \ll c$ ,  $B$  prend la forme décrite dans l'Équation 1.10.

$$B = Z \times \left[ \ln \left( \frac{2 \times m_0 \times v^2}{I} \right) \right] \text{ avec } v \ll c \quad (1.10)$$

Dans le cas non-relativiste  $B$  varie doucement avec l'énergie cinétique de la particule. Donc la perte d'énergie spécifique augmente avec la vitesse (ou l'énergie) qui diminue. En effet si la particule passe plus de temps dans l'environnement de l'électron la chance qu'elle interagisse est plus grande. Pour une vitesse équivalente c'est par rapport à  $(ze^2)^2$  que le dépôt d'énergie spécifique varie en fonction de la charge de la particule. Donc plus la charge de la particule est grande plus le dépôt d'énergie est grand.

Concernant l'absorbant, l'expression varie en fonction de  $NZ$ , densité électronique du matériau donc des matériaux avec un grand numéro atomique résulte en une perte d'énergie plus grande.

Dans la Figure 1.10 (Beiser, 1952) est présentée la perte d'énergie spécifique pour quelques particules chargées en fonction de l'énergie des particule.

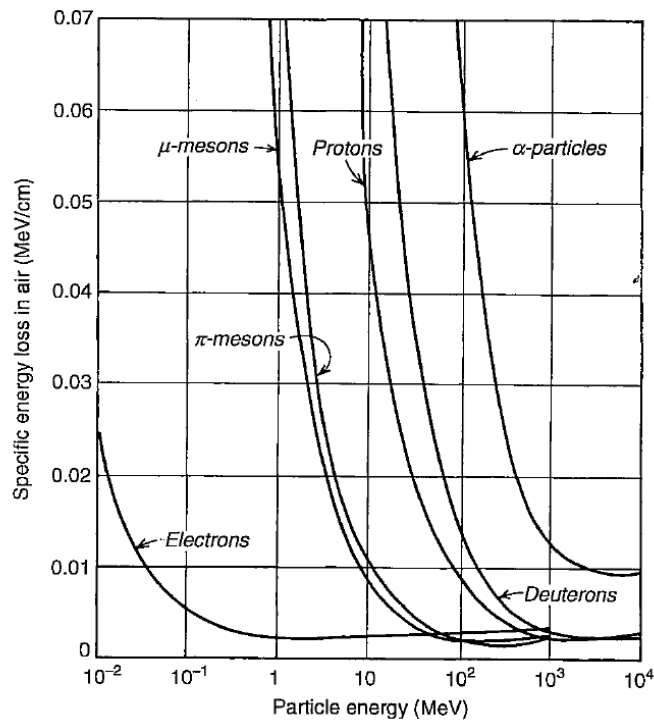


Figure 1.10 - Variation de la perte spécifique linéique d'énergie en fonction de l'énergie de la particule chargée (Beiser, 1952).

La perte d'énergie spécifique devient constante pour toutes les particules au delà de quelques centaines de MeV où leur vitesse est considérée relativiste. Les électrons sont considérés relativistes dès 1 MeV du fait de leur masse très faible ce qui résulte en un dépôt d'énergie très faible. La courbe

de la perte d'énergie spécifique en fonction de la distance de pénétration est connue sous le nom de courbe de Bragg.

Un rayonnement gamma qui pénètre un milieu absorbant d'épaisseur  $L$  avec une intensité  $I_0$  ressort du milieu avec une intensité  $I$  qui est décrite dans l'Équation 1.11, le ratio de l'intensité entrante et sortante est la transmission,  $T$  (Reilly et al., 1991).

$$I = I_0 \times \exp[-\mu_l \times L] \text{ avec } T = \frac{I}{I_0} \quad (1.11)$$

Où  $\mu_l$  est le coefficient linéaire d'atténuation. La Figure 1.11 présente la transmission en fonction de l'énergie du rayonnement gamma dans du plomb obtenue expérimentalement à plusieurs énergie gamma en fonction de l'épaisseur (Reilly et al., 1991).

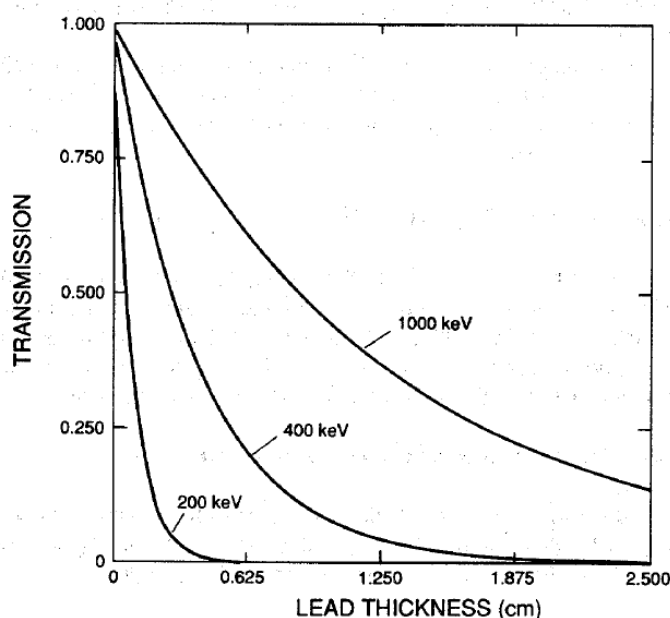


Figure 1.11 - Transmission des rayonnements gamma en fonction de l'épaisseur de Plomb (Reilly et al., 1991).

$T$  augmente avec l'énergie du  $\gamma$  qui augmente. Elle dépend de l'atténuation massique, du numéro atomique et de la densité massique du matériau.

Les alpha et les bêta ont un comportement bien défini en termes de dépôt d'énergie mais pas les gamma. La grandeur  $1/\mu_l$  est en cm et est nommé libre parcours moyen, distance moyenne que parcourt un gamma avant d'interagir avec les électrons des atomes, donc le coefficient d'atténuation doit être proportionnel à la densité d'électrons,  $P$ .

$P$  est proportionnel au ratio  $Z/A$  du numéro atomique par la masse atomique, ce ratio est constant pour tous les atomes sauf l'hydrogène et les atomes lourds. La densité électronique s'exprime  $(Z\rho)/A$  et le coefficient d'atténuation massique,  $\mu$ , est donné par le rapport du coefficient linéaire

d'atténuation et de la densité électronique  $\mu = \mu_l/\rho$  qui peut aussi être exprimé en termes de section efficace d'interaction,  $\sigma$  (cm<sup>2</sup>), tel que  $\mu = (N_A \times \sigma)/A$ , où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro. L'expression de l'intensité en sortie est décrite dans l'Équation 1.12.

$$I = I_0 \times \exp[-\mu \times \rho L] = I_0 \times \exp(-\mu \times x) \text{ avec } x = \rho \times L \quad (1.12)$$

La valeur  $\mu$  est indépendant de  $\rho$  donc ce coefficient est plus couramment utilisé et quantifie la probabilité d'interaction d'un élément individuel. Plus généralement pour une composition comprenant plusieurs atomes, l'expression de  $\mu$  devient la somme sur  $i$ , nombre d'atomes, des  $\mu_i \times w_i$ , avec  $w$  la fraction massique de l'atome.

Dans le cas d'une interaction  $\gamma$ , la densité linéaire d'énergie déposée est faible. La distance entre les molécules ionisées est alors plus élevée que la distance de thermalisation de l'électron éjecté. Les recombinaisons électrons/trous se réalisent au sein de la même molécule avec conservation du spin, les états singulets auront alors une probabilité très élevée d'être peuplés au dépend des états triplets (Voltz et Laustriat, 1968).

*⇒ Une interaction gamma favorise le peuplement des états singulets.*

Une interaction neutron est caractérisée par une grande densité de dépôt d'énergie dans sa trace contrairement au gamma. Une grappe se forme, tel un cylindre autour de la trajectoire de la particule incidente. Dans une recombinaison intramoléculaire, cas des gamma, une corrélation très forte du spin du cation et de l'anion puisqu'issus de la même molécule existe. Dans une recombinaison intermoléculaire, cas des neutrons, l'électron d'une molécule et le cation d'une autre ne sont pas corrélés comme le présente schématiquement la Figure 1.12.

Cette colonne dite d'activation contient une grande densité d'espèces ionisées. Ceci favorise une recombinaison électron/trou croisée intermoléculaire. Une probabilité égale de peupler un état singulet ou un des trois états triplets est alors obtenue :  $P(S) = 1/4$  et  $P(T) = 3/4$  (Voltz et Laustriat, 1968).

*⇒ Une interaction neutron favorise le peuplement des états triplets.*

Un neutron est une espèce non chargée qui n'ionise ni n'excite directement la matière mais qui est détectée grâce au proton ou au groupement de protons de recul auquel il transfère son énergie. Une fois le proton de recul mis en mouvement avec une énergie donnée, il va ioniser la matière sur une très courte distance qui entraîne la formation d'une colonne d'activation, une grappe, constituée d'électrons primaires et secondaires. Cette grappe est imagée par un cylindre dont le rayon est inférieur au rayon de Bohr, c'est le modèle de Perrin (Perrin, 1924) (voir Section 1.5.5).

Les états primaires d'activation sont alors créés au sein du cylindre, et de la luminescence est générée puis récupérée pour être détectée.



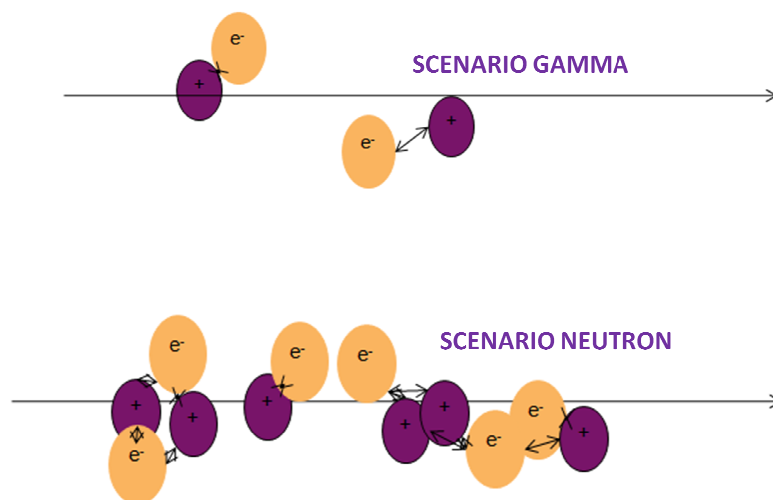


Figure 1.12 – Présentation schématique des densités d'états excités (électron/trou) dans le cas d'une trace gamma et d'une trace neutron.

La formation d'états  $T_n$  est statistiquement favorisée et la concentration locale de ces derniers au sein des zones de forte densité d'activation est augmentée au détriment de celle des états singulets. Il est admis que ces molécules dans la trace de la particule ionisante sont distribuées selon une loi de Gauss (Voltz et Laustriat, 1968).

$$C_T(r) = \frac{1}{\pi r_0} \frac{dN_T}{dx} e^{-\frac{r}{r_0}} \quad (1.13)$$

où  $C_T(r)$  est la concentration locale à la distance  $r$  de la trajectoire de la particule ionisante et  $\frac{dN_T}{dx}$  est le nombre de molécules dans l'état  $T_1$  par unité de distance parcourue,  $x$ , du corpuscule incident générateur de la trace. La longueur  $r_0$  caractérise la distribution radiale de ces molécules excitées. C'est le rayon des grappes dues aux électrons secondaires lents.

### 1.4.3 La scintillation après formation d'un état excité

Une fraction de l'énergie de la particule incidente est convertie en photons, ce qui donne lieu à la scintillation détectée par un photodétecteur (PMT). Les systèmes organiques qui forment ces détecteurs sont faits d'un mélange  $\{\text{solvant} + \text{fluorophore}(s)\}$ , le fluorophore étant très minoritaire en quantité de molécules. Toute l'énergie est transmise au solvant mais c'est l'émission du fluorophore qui est exclusivement observée. Parfois des fluorophores secondaires sont ajoutés afin de décaler le spectre détecté vers des longueurs d'ondes où le milieu est plus transparent et/ou le PMT plus sensible. La particule incidente va exciter et ioniser des molécules du solvant et générer des électrons libres. L'ionisation ou l'excitation directe du fluorophore peut être négligée (Birks, 1960). Les molécules ionisées du solvant peuvent se recombiner avec des électrons libres pour former des

états excités ou encore être endommagées de manière permanente. Ces molécules endommagées ou des impuretés, appelées agents de quenching, peuvent être à l'origine de la perte d'efficacité de scintillation. Les électrons libres ou les particules secondaires peuvent produire de nouvelles ionisations, excitations ou encore se recombiner avec d'autres molécules ionisées ou radicaux. En dehors des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$ , à plus haute énergie des états ionisés (ou excités) des électrons  $\sigma$  existent et donnent lieu à des transitions  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  ou  $\sigma \rightarrow \pi^*$ . Ces dernières impliquent le plus souvent une décomposition moléculaire et une dissipation thermique plutôt que de la fluorescence. Elles participent donc à affaiblir l'efficacité de scintillation.

Des transitions directes depuis  $S_0$  vers des états singulets d'énergie supérieure sont permises du fait de leur même multiplicité. En revanche des transitions directes depuis  $S_0$  vers des états triplets ne le sont pas. Les molécules du solvant sont donc directement excitées par les radiations incidentes dans des états singulets  $\pi$ , qui ont les moments de transition les plus élevés et par conséquent une section efficace d'excitation plus large ou vers des états élevés  $\sigma$ . Les états triplets ne sont pas directement excités mais ils peuvent l'être par recombinaison ionique qui favorise le peuplement des états triplets à 75 % ou par conversion *via* un état singulet excité (Birks, 1960).

## 1.5 Transferts d'énergie au sein d'une matrice organique

### 1.5.1 Migration des excitons

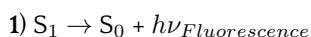
La migration d'un exciton triplet peut se produire en un temps court comparé à sa durée de vie. Par ailleurs nous verrons que deux molécules dans leur état triplet en collision peuvent s'annihiler pour donner lieu à de la fluorescence mais l'émission s'effectue sur un temps plus long. Les taux de migrations d'excitons triplets et d'annihilations dépendent de la température, de la concentration du ou des fluorophores et de la nature du ou des solvants et fluorophores. En considérant qu'une annihilation triplet-triplet (TTA), processus mettant en jeu deux états excités, retarde le processus d'émission, il est montré expérimentalement sur des monocristaux dans les travaux de Sternlicht (Sternlicht, Nieman et Robinson, 1963) que l'intensité de la fluorescence retardée varie avec le carré de l'intensité de la lumière absorbée. Dans les monocristaux purs, par exemple, la vitesse de cette réaction devient importante pour que la phosphorescence en devienne négligeable. Sternlicht montre que des interactions impliquant des échanges énergétiques sont prépondérantes et à l'origine de la fluorescence retardée et qu'il ne s'agit pas de potentiels piègeages d'électrons avant une relaxation radiative qui aurait un "retard" sur l'émission de fluorescence prompte.

Dans le cas d'un réseau cristallin des désexcitations directes se produisent mais c'est le déplacement de l'exciton de site en site qui est privilégié. De plus l'état triplet ayant une durée de vie plus longue que l'état singulet, même avec une probabilité moindre d'être peuplé, les déplacements d'un exciton triplet peuvent être plus nombreux que pour un exciton singulet et résulter en une luminescence d'autant plus retardée.

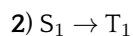
## 1.5.2 Évolution des états d'excitation après migration de l'exciton

Les états d'excitation de plus basse énergie se forment dans le dernier stade de la radioluminescence selon des processus inter ou intra-moléculaires décrits par Voltz (Voltz et Laustriat, 1968). Préalablement une étude explique (Voltz et al., 1966) les transferts d'énergie de l'état  $S_1$  du solvant vers le premier niveau singulet excité du fluorophore. Ces mécanismes sont listés ci-dessous. L'état singulet ou triplet d'une molécule de fluorophore ou de solvant peut être mis en jeu et dans certains cas la nature de la molécule est spécifiée. Nous référons à une espèce responsable d'extinction de fluorescence, un quencher, Q, extérieur à la matrice faite de  $\{\text{solvant} + \text{fluorophore}\}$ . Nous nous rapportons à un état Quintet (multiplicité de 5) excité, comme  $Q_{tet}$ . En effet l'observation d'un état quintet a déjà eu lieu notamment par Mizuochi dans le fullerène lié avec deux radicaux nitroxyde (Mizuochi, Ohba et Yamauchi, 1999). La luminescence émise depuis les états singulets et triplets est respectivement la fluorescence et la phosphorescence,  $h\nu_{Fluorescence}$  et  $h\nu_{Phosphorescence}$ .

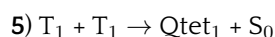
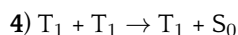
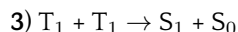
### A. Fluorescence prompte



### B. Passage intersystème



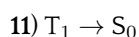
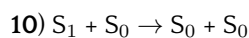
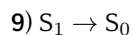
### C. Annihilations triplet-triplet (TTA)

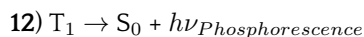
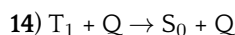
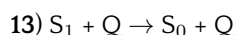


### D. Transferts d'énergie du solvant au fluorophore



### E. Relaxations non-radiatives



**F. Phosphorescence****G. Extinction de luminescence en présence d'un quencher**

Les processus des groupes A1 et B2 correspondent respectivement aux phénomènes de fluorescence prompt et de passage intersystème intramoléculaire, les processus non-radiatifs sont décrits par le groupe E et les transferts d'énergie possibles du solvant au fluorophore sont décrits par les processus du groupe D. Plus particulièrement le mécanisme D6 qui a largement été étudié est un transfert d'énergie de type Förster (Förster, 1951) qui correspond à un transfert d'énergie singulet-singulet (*singlet energy transfer*, SET). Les mécanismes D7 et D8 ont été développés par Dexter (Dexter, 1953) et correspondent à des transferts d'énergie *via* respectivement des excitons singulets et triplets, SET ou TET (*triplet energy transfer*).

Les processus du groupe G décrivent l'extinction de l'émission des états  $S_1$  ou  $T_1$  du solvant ou du fluorophore et donc la perte de rendement quantique de luminescence due à la présence d'une espèce extérieure qui inhibera tout autre processus pouvant mener à la fluorescence. Cette espèce étant souvent l'oxygène  $O_2$  (dans un état triplet à l'état fondamental, de plus basse énergie), et qui est donc susceptible de recevoir un exciton qui aurait pu être à l'origine de luminescence. Ce phénomène contribue à diminuer le rendement de fluorescence.

Les mécanismes permettant la discrimination semblent liés dans le cas de notre étude aux trois processus du groupe C, "annihilations triplet-triplet" (*triplet triplet annihilation*, TTA), qui consistent en la disparition de deux états triplets de même nature apportant de l'énergie et permettant la création d'un état singulet de plus haute énergie comme le décrit le mécanisme TTA C3. Une autre forme de TTA peut consister en C4 et être favorisée dans certains cas.

**1.5.3 Transfert d'énergie Förster après une interaction gamma**

Le cas des cinétiques de Förster est décrit dans les fluides par les travaux de Birks (Birks et Georghiou, 1968). Le solvant excité et le fluorophore demeurent stationnaires en dehors de rotations Browniennes possibles pendant le transfert d'énergie (Förster, 1948). Ce dernier dépend de  $t$ , son taux de transfert diminue lorsque le temps augmente et la fluorescence du fluorophore décroît d'une manière non-exponentielle (Förster, 1949). Ces phénomènes sont observés dans des solvants à haute viscosité, par exemple le cyclohexanol avec  $\eta = 64,6$  cP (Birks et Georghiou, 1967).

Un transfert de Förster (Förster, 1951) est basé simplement sur l'interaction Coulombienne entre deux molécules et pendant lequel aucune émission de photons n'a lieu. Après excitation d'un

milieu organique comme on peut l'observer dans la Figure 1.13, les molécules du solvant vont être majoritairement portées dans des états singulets [ $S_2 \dots S_n$ ] puis subir des processus non-radiatifs pour être ramenées à leur état singulet excité de plus basse énergie  $S_1$ . Contrairement aux interactions neutrons où la densité de dépôt d'énergie est élevée, ici des passages intersystèmes menant à l'état  $T_1$  ne seront pas favorisés dans la mesure où des changements de spins sont peu probables dans des milieux peu densément excités (Mozumder, 1999 ; Voltz et Laustriat, 1968).

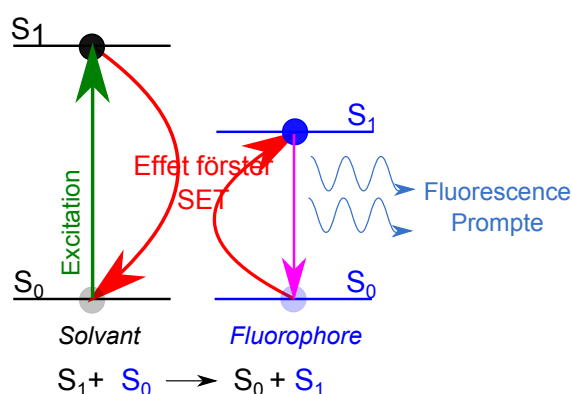
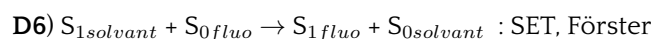


Figure 1.13 – Après interactions gamma les états singulets du solvant sont peuplés par effet Förster, SET (*singlet energy transfer*), les molécules du solvant transfèrent leur énergie aux fluorophores. Cet effet va permettre un retour non-radiatif du solvant dans son état fondamental tandis que le fluorophore va être excité dans son premier état singulet et pourra alors donner naissance à une composante prompte de luminescence par fluorescence.

Une fois les molécules du solvant excitées après une interaction gamma de retour dans leur état  $S_1$  elles transfèrent leur énergie aux fluorophores. Les mécanismes possibles peuvent être les processus D6 ou D7, SET de Förster ou Dexter, cependant il est très peu probable qu'un transfert de Dexter se produise avec une si faible densité de population excitée. C'est pourquoi dans le cas d'une interaction gamma avec le milieu organique le mécanisme prépondérant de transfert d'énergie est le mécanisme de Förster, SET, D6 correspondant au mécanisme suivant.



Notons par ailleurs qu'un transfert d'exciton triplet, de Förster n'est pas envisageable, une transition  $S_0 \rightarrow T_1$  faiblement autorisée par les règles de spin serait mise en jeu, ce qui rend la probabilité d'un tel échange négligeable. La constante du taux de cette réaction est décrite dans l'Équation 1.14. La probabilité de l'interaction varie comme l'inverse de la puissance 6 de la distance séparant le solvant du fluorophore,  $R_{\text{solvant-fluo}}$ , si bien que cette interaction ne peut avoir lieu à longue distance.  $D_{\text{solvant}}$  et  $D_{\text{fluo}}$  sont les dipôles de transition (Förster, 1960 ; Kasha, 1963) et ce mécanisme est décrit dans la Figure 1.13.

$$k_{Förster} \propto \frac{D^2_{solvant} D^2_{fluo}}{R^6_{solvant-fluo}} \quad (1.14)$$

Une fois le fluorophore excité dans son état  $S_1$  il est alors responsable de la fluorescence qu'il émet, composante prompt de la luminescence finale. Cette théorie a été largement étudiée dans des monocristaux organiques dopés (Powell et Kepler, 1969) et dans des anthracènes dopés au tétracène (Golubov et Konobeev, 1975). Dans les travaux de Clapp (Clapp, Medintz et Mattoussi, 2006), ils passent en revue différents systèmes donneur/accepteur où des transferts d'énergie Förster sont mis en jeu. L'effet Förster n'étant que peu sensible à la distance d'interaction intermoléculaire, typiquement la distance de Förster est de 5 Å à 100 Å, cet échange est considéré comme le transfert dominant en spectroscopie (Lakowicz, 1999).

#### 1.5.4 Échange d'énergie Dexter et annihilation triplet-triplet après une interaction neutron

##### Échange d'énergie Dexter, formation d'états $T_1$ excités de fluorophores

L'effet Dexter (Dexter, 1953), non-radiatif entre une espèce excitée (donneur) et une espèce dans son état fondamental (accepteur), respectivement le solvant et le fluorophore, est basé sur la règle de conservation de spin de Wigner. Cet échange est largement étudié dans le cadre de diodes bleues (Monguzzi, Tubino et Meinardi, 2008) ou blanches (Reineke et al., 2009) et de lumière blanche (Chen et al., 2009). Dans les travaux de Murphy, les processus de Förster et Dexter ont tous deux été observés (Murphy et al., 2004).

Le taux de réaction décroît exponentiellement avec la distance qui sépare la molécule de solvant et celle de fluorophore mises en jeu. C'est pourquoi cet échange Dexter ne peut se produire qu'à courte distance électrostatique (Inokuti et Hirayama, 1965). Le taux de réaction est présenté Équation 1.15 où  $K$  est un facteur à définir expérimentalement,  $J$  est l'intégrale du recouvrement spectral normalisé pour les spectres de chacune des molécules considérées au même plus haut niveau d'énergie,  $R_{solvant-fluo}$  est la distance séparant le solvant du fluorophore et  $L$  est le rayon efficace de Bohr (Monguzzi, Tubino et Meinardi, 2008).

$$k_{Dexter} = K J e^{-\frac{2R_{solvant-fluo}}{L}} \quad (1.15)$$

En général cet échange ne peut se produire que pour des distances entre les molécules d'environ 10 Å. L'interaction neutron permet une forte densité d'états triplets, dans un petit volume de rayon inférieur à la distance de Debye (Voltz et Laustriat, 1968), elle favorise donc les transferts de type Dexter entre états triplets. La Figure 1.14 décrit cet échange et la distance précise nécessaire varie en fonction du milieu organique dans lequel on se trouve et de la température.

Cet échange est donc dépendant non seulement de l'interaction Coulombienne mais aussi du

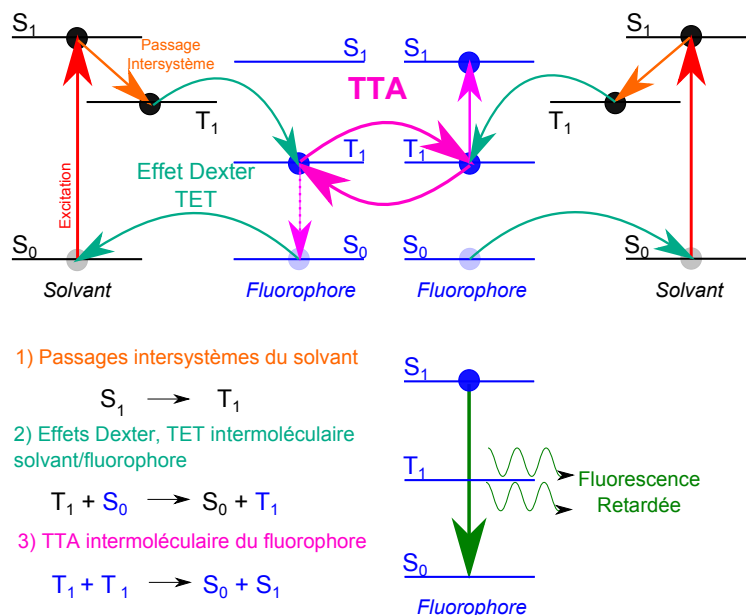
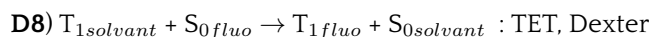
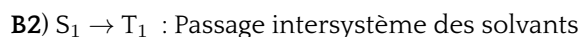


Figure 1.14 – Après interactions neutrons une haute densité d’espèces excitées permet une série de processus donnant lieu à une composante retardée de luminescence par fluorescence. Ce schéma simplifié explique le cas d’une excitation de deux molécules de solvant qui sont susceptibles de subir un passage intersystème, ou être directement dans leur état triplet, puis transférer leur énergie par effet Dexter, TET (triplet energy transfer) à une molécule de fluorophore. Deux molécules de fluorophore vont ensuite interagir par TTA et l’une est portée dans son premier état excité singulet et l’autre est de retour à son état fondamental.

recouvrement entre le spectre d’émission du solvant et d’absorption de l’accepteur. Le recouvrement des fonctions d’ondes du solvant et du fluorophore, de leur nuage électronique, est essentiel à cet échange. Les deux molécules doivent donc être proches l’une de l’autre ou bien des collisions peuvent elles aussi permettre de les faire interagir. Les courtes distances d’interactions sont de l’ordre du diamètre des collisions dans un liquide.

Après interaction neutron générant un milieu dense en triplets du solvant et dans une moindre mesure en états singulets, l’énergie est transférée aux fluorophores par des mécanismes de type Dexter, SET ou TET (*Singlet* ou *Triplet Energy Transfer*), respectivement D7 et D8. Dans la mesure où les molécules prépondérantes sont dans leur état triplet, c’est le mécanisme D8 qui l’emporte précédé de passages intersystèmes B2 ou directement.

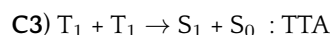


### Annihilation triplet-triplet, formation d'un état excité $S_1$ d'un fluorophore

Une fois les états excités triplets de plus basse énergie des fluorophores formés, des annihilations triplet-triplet (TTA) peuvent survenir. Deux triplets peuvent créer deux singulets dont un de plus haute énergie. Ces annihilations de deux états triplets de deux molécules de solvant ont été mises en évidence (Leach et Migirdicyan, 1966).

La possibilité d'avoir des TTA est plus importante dans le cas d'interactions neutrons, du fait de leur probabilité accrue de former des T, et dans le cas où des densités d'états T suffisantes sont atteintes pour qu'ils interagissent. La distance caractéristique d'échange Dexter ou des TTA est d'environ 10 Å. Les TTA, tout comme les échanges d'énergie Dexter, impliquent qu'un électron après interaction neutron ou gamma/matière soit retiré d'une des couches de l'atome et qu'ainsi un échange d'électrons intermoléculaire puisse avoir lieu. Un électron Auger échangé est donc mis en jeu dans le processus de TTA. Ces processus sont décrits dans la Figure 1.14.

Cette suite de processus qui mène à la formation d'un état excité  $S_1$  de fluorophore est décrite dans le cas du mécanisme C3. D'autres mécanismes sont en compétition avec la formation de l'état  $S_1$  du fluorophore qui mène à la fluorescence retardée et nous verrons dans la suite les détails et les probabilités qui gouvernent ces processus.



Une interaction neutron dans un scintillateur liquide ou plastique devrait donc pouvoir générer le même taux de réaction d'échange d'énergie puis de TTA, cependant des différences importantes de luminescence retardée sont observées expérimentalement et font l'objet de ces travaux.

#### 1.5.5 Efficacité des échanges d'énergie Dexter

Dans l'article de Monguzzi (Monguzzi, Tubino et Meinardi, 2008), les auteurs préparent des systèmes organiques liquides ternaires. Ces solutions comprennent deux fluorophores, l'octaéthylporphyrine (EOP de platine (II), PtEOP) et le 9,10-diphénylanthracène (DPA) dans du 1,1,1-trichloroéthane. Le PtEOP émet à une longueur d'onde plus élevée que le DPA. Les auteurs étudient les processus de conversion des photons vers de plus hautes énergies (*Up Conversion*, UC) en excitant le PtEOP (donneur, D) et en observant l'émission du DPA (accepteur, A). Ces travaux se placent dans le cadre de la recherche sur l'optimisation de l'efficacité de conversion énergétique des panneaux solaires, donc pour des énergies d'excitation d'environ 0,1 W/cm<sup>2</sup>.

Les processus de transferts mis en jeu dans ce système sont d'abord, l'absorption du PtEOP à 532 nm dans son état singulet excité ( $D_1^*$ ), le passage intersystème vers son état triplet excité,  $D_1^* \rightarrow D_3^*$ , le transfert d'énergie Dexter de son état  $D_3^*$  à l'état triplet excité du DPA ( $A_3^*$ ). Ensuite deux molécules de DPA dans leur état  $A_3^*$  subissent une TTA pour recréer un état d'énergie plus élevée  $A_1^*$ , et enfin l'émission du DPA de son état singulet excité vers son état fondamental  $A_1^* \rightarrow A_0$  (La quai



et al., 2005 ; Islangulov, Kozlov et Castellano, 2005 ; Balushev et al., 2006 ; Balushev et al., 2007c ; Balushev et al., 2007b ; Balushev et al., 2005). L'obtention d'une émission à une énergie inférieure à l'excitation révèle ainsi le phénomène de TTA.

Pour ce faire ils choisissent un donneur qui a une large section efficace d'absorption mais surtout un taux de passages intersystèmes rapides, et un accepteur dont la durée de l'état triplet est assez longue pour subir des TTA. Pour le donneur les organométalliques sont souvent choisis dans la mesure où les atomes lourds connaissent des taux satisfaisants de passages intersystèmes (Beljonne et al., 2001). Le choix de l'accepteur est plus difficile et les dérivés de l'antracène sont de bons candidats (Jortner et al., 1963 ; Partee et al., 1999 ; Azumi et McGlynn, 1963).

Ils réalisent des mesures de photoluminescence sur des solutions à concentration de PtEOP constante et font varier la concentration de DPA de  $10^{-5} M$  à  $5 \times 10^{-1} M$ . La température varie de 77 K, à l'état solide, à 300 K à l'état liquide.

Les transferts d'énergie qui peuvent être mis en jeu entre le donneur et l'accepteur sont soit de type Förster soit de type Dexter. Cependant dans le cas du transfert de Förster, une transition  $S_0 \rightarrow T_1$  serait mise en jeu, celle-ci est interdite par les règles de spin, ce qui rend la probabilité d'un tel échange négligeable. En revanche dans le cas de Dexter, seul le recouvrement spatial des molécules importe et c'est donc celui-ci qui sera mis en jeu. Le taux de transfert Dexter en fonction de la distance  $R$  entre le donneur et l'accepteur est décrit dans l'Équation 1.16.

$$k_{Dexter}(R) = \frac{2\pi}{\hbar} Z^2 \int (F_D(E) G_A(E)) dE \quad (1.16)$$

Où  $\hbar$  est la constante de Planck réduite<sup>5</sup> et  $F_D(E)$  et  $G_A(E)$  sont respectivement les spectres d'émission normalisés du donneur et d'absorption de l'accepteur. L'intégrale de ce produit est l'expression de la conservation d'énergie et nous retrouvons l'expression exponentielle de l'Équation 1.15.  $Z$  est la fonction intégrale d'échange dont une forme asymptotique est décrite dans l'Équation 1.17

$$Z^2 = K^2 \exp\left[\frac{-2 \times R}{L}\right] \quad (1.17)$$

Où  $K$  est une constante avec une dimension d'énergie,  $L$  est le rayon de Bohr effectif et  $R$  la distance entre les molécules. Il permet de mesurer l'étendu spatial des fonctions d'onde du donneur et de l'accepteur.

De nombreux modèles (Stern et Volmer, 1919 ; Robinson et Frosch, 1963 ; Perrin, 1924) ont été développés pour décrire les équations Dexter, le plus simple est le modèle de Perrin (Perrin, 1924). Les données expérimentales sont en accord avec la nature Dexter du transfert décrite par l'Équation 1.17 où un taux de transfert très rapide a lieu dans le cas où  $R \ll L$  et devient négligeable pour  $R > L$ .

---

5.  $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,055 \times 10^{-34}$  J.s, constante de Planck réduite.

Le modèle de Perrin présume donc de l'existence d'une sphère active de rayon  $R_0$  pour chaque système isolé donneur/accepteur. Si la distance entre le donneur et l'accepteur est inférieure à  $R_0$  toute l'énergie sera transférée à l'accepteur, alors qu'aucun transfert n'aura lieu à plus grande distance.  $R_0$  est le rayon de Dexter, distance à laquelle le taux de transfert est équivalent au taux d'émission spontanée du donneur.

Le rayon de Dexter peut être déterminé par photoluminescence en mesurant le ratio de l'intensité de la photoluminescence ( $\gamma$ ) du donneur en présence de l'accepteur à une concentration  $C_A$  et en son absence ( $\gamma_0$ ) décrit dans l'Équation 1.23.

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \exp\left(\frac{-C_A}{C_0}\right) \quad (1.18)$$

Où  $C_0$  est une constante liée aux paramètres de Dexter, la concentration critique de transfert décrite dans l'Équation 1.19 en  $\text{cm}^{-3}$ .

$$C_0 = \frac{3}{\frac{4 \times \pi}{R_0^2}} \quad (1.19)$$

En convertissant la concentration critique  $C_0$  en moles par litre alors le rayon Dexter peut être exprimé comme le décrit l'Équation 1.20.

$$R_0 = 7.346 \times C_0^{-1/3} \quad (1.20)$$

Des mesures à température ambiante (300 K) donc en milieu liquide ont été réalisées à concentration de PtEOP constante en faisant varier la concentration de DPA. Avec la concentration de DPA qui augmente, l'intensité de sa photoluminescence augmente significativement et celle du PtEOP devient quasi négligeable. Donc l'efficacité des échanges Dexter est dépendante de la concentration de l'accepteur. En revanche il note qu'ils sont indépendants de la puissance laser, les auteurs observent une dépendance linéaire de  $0,01 \text{ W/cm}^2$  à  $1 \text{ W/cm}^2$  entre l'intensité de la photoluminescence du donneur et l'excitation laser.

Cependant, ils notent que la puissance laser si elle n'affecte pas l'efficacité du transfert d'énergie Dexter peut entraîner d'autres phénomènes comme des TTA (Shen, 1984) au niveau du donneur. En effet la densité d'espèces excitées sera plus grande lorsque la densité d'énergie d'excitation augmente favorisant ainsi les TTA entre états excités. Ce cas de figure se rapproche directement des phénomènes que nous souhaitons induire *via* les différentes expériences, laser et nucléaire, présentées dans ces travaux.

Dans ces mêmes travaux, Monguzzi (Monguzzi, Tubino et Meinardi, 2008) réalisent des mesures d'efficacité de photoluminescence sur des solutions à concentration de PtEOP constante en faisant varier la concentration de DPA mais en milieu solide (77 K), ce qui peut être assimilé aux milieux plastiques étudiés dans nos travaux, où les molécules sont figées dans les deux cas. Dans le

cas solide, les données expérimentales sont ajustée par l'Équation 1.23 avec un rayon de Dexter de 26,5 Å qui décrit un transfert d'énergie Dexter pur.

Ils réalisent ces expériences en milieu solide pour s'affranchir de la contribution de la diffusion des molécules considérable en milieu liquide et en estimer la contribution aux échanges d'énergie Dexter. L'efficacité des transferts Dexter augmente avec la contribution de photoluminescence de PtEOP qui diminue, ce qui se produit de manière beaucoup plus efficace en milieu liquide qu'en milieu solide. Avec les plastiques une efficacité de transfert Dexter de 60 % est obtenue pour une concentration de  $2 \times 10^{-2} M$  de DPA alors qu'en liquide une concentration 30 fois plus petite est suffisante pour atteindre la même efficacité.

Ils considèrent que les transferts Dexter sont indépendants de la température comme tout processus de résonance, c'est donc aux phénomènes de diffusion qu'ils attribuent les différences des résultats obtenus de milieu liquide (300K) au milieu solide (77 K).

Ils décrivent le processus en milieu liquide [Dexter + Diffusion] (Gösele et al., 1975) comme présenté dans l'Équation 1.21.

$$k_{Dexter+Diffusion} = 4\pi DR_0 C_A \quad (1.21)$$

Où  $D$  représente la diffusion totale définie comme la somme des coefficients de diffusion du donneur et de l'accepteur. Ils sont définis en fonction de la viscosité du solvant, dans le cas présent;  $\eta = 1,2$  cP à température ambiante (Cohen, 1993), et du rayon effectif des molécules ( $R_m$ ) estimé par Bondi (Bondi, 1964) (8,7 Å et 4,5 Å pour le PtEOP et le DPA respectivement). La relation d'Einstein donne la valeur du coefficient de diffusion totale  $D$  dans l'Équation 1.22 ( $6,3 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s pour le PtEOP et  $1,2 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s pour le DPA, le coefficient de diffusion total est de  $1,8 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s).

$$D = \frac{3k_B T}{6\pi\eta R_m} \quad (1.22)$$

Dans le cas liquide, les données expérimentales sont ajustées par l'Équation 1.21 avec un rayon de Dexter de 26,5 Å. Elle prend en considération les transferts d'énergie Dexter et ceux par diffusion.

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{K_0}{K_0 + K_{Dexter}} \quad (1.23)$$

Ils démontrent donc qu'en milieu liquide la diffusion joue un rôle significatif et améliore nettement les transferts Dexter. Du fait des états triplets dont les durées de vie sont longues, les longueurs de diffusion sont à des ordres de grandeur supérieures au rayon de Dexter, bien que dans le cas présent le rayon de Dexter soit déjà considéré comme grand à 26,5 Å. Cela est dû à la parfaite synergie entre les niveaux d'énergie du donneur et de l'accepteur. Les longueurs de diffusion sont de 130 nm en l'absence de DPA et 210 nm en sa présence pour une concentration de  $10^{-3} M$ . Ce n'est qu'à des concentrations plus élevées  $\geq 10^{-1} M$  que la migration devient négligeable et que les transferts

directs sont privilégiés.

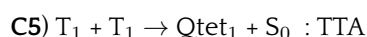
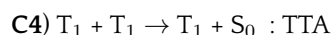
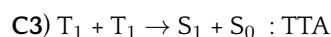
### 1.5.6 Efficacité des annihilations triplet-triplet

L'efficacité d'annihilation triplet-triplet (TTA) qui entre en jeu dans le processus de fluorescence retardée après une interaction neutron avec le milieu organique peut être estimée. Il est montré par Cheng en 2010 (Cheng et al., 2010b), que plus de 60 % des molécules dans leur état excité triplet et qui subissent une TTA, produisent des molécules dans leur état excité  $S_1$ . L'efficacité du processus d'annihilation T-T excède donc 40 %. Ces arguments repoussent les limites imposées par les statistiques quantiques de spin pour ce processus.

En combinant deux excitons de basse énergie, ils peuvent être convertis en un exciton d'énergie plus élevée comme le montre la Figure 1.14 (Trupke, Green et Würfel, 2002).

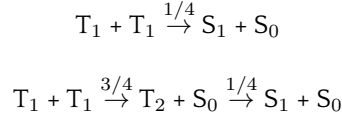
Par analogie avec le cas des scintillateurs organiques {*solvant + fluorophore*}, le solvant subit un passage intersystème. Le solvant transmet alors son énergie aux fluorophores avec une forte probabilité. Après avoir subi une TTA, l'énergie d'un des excitons est augmentée car il se trouve porté dans l'état singulet excité de plus basse énergie. Une composante de fluorescence retardée est bien observée par Sternlicht en 1963 (Sternlicht, Nieman et Robinson, 1963).

Cependant, lors d'une TTA, un état singulet ou triplet peut être obtenu (Charlton, Dabestani et Saltiel, 1983 ; Saltiel et Atwater, 2007 ; McLean et Truscott, 1990 ; Bachilo et Weisman, 2000).



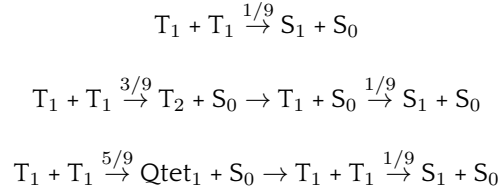
Des complexes singulets, triplets ou quintets peuvent être générés selon les processus C3, C4 ou C5. La probabilité d'obtenir un complexe ou un autre est liée à sa multiplicité pour des raisons de dégénérescence de spin donc 1, 3 ou 5. Pour obtenir un rendement satisfaisant de fluorescence retardée aussi bon que celui de fluorescence prompte et pouvoir donc les discriminer l'un de l'autre, c'est la formation d'un complexe singulet qui nous intéresse, processus C3.

Le rendement de TTA menant à la formation de  $S_1$ , est dans une première approximation  $\cong 11,1\%$  ( $= \frac{1}{9}$ ). Mais la formation d'un complexe va mener en retour aux deux réactifs initiaux triplets (Bachilo et Weisman, 2000 ; Levin et al., 2003) dans la mesure où il n'a pas de complexe de plus basse énergie dans lequel se convertir. Par ailleurs, il est fort probable que le processus C4 mène dans un premier temps à la formation d'un état proche isoénergétique  $T_2$  qui subit alors très probablement une relaxation non-radiative vers  $T_1$ . Si nous ignorons donc la formation de quintets, C5, nous avons 5 états triplets quenchés pour la formation de deux états  $S_1$  et donc une probabilité  $P(S_1)$  d'environ 40 %.



$P(S_1) \cong 43,5 \%$  en négligeant la formation d'un complexe quintet.

Si nous prenons en compte la formation d'un état quintet cette probabilité tombe alors à environ 20 %.



$P(S_1) \cong 21 \%$  en prenant en compte la formation du complexe quintet.

Dans le cas des 40 %, un passage intersystème inversé entre états isoénergétiques  $T_2 \rightarrow S_1$  peut mener à un rendement plus élevé de fluorescence retardée (Kobayashi, Kikuchi et Kokubun, 1976). Et si l'énergie de  $T_2$  est supérieure à plus de 2 fois l'énergie de  $T_1$  par plusieurs  $k_B T$  alors  $T_2$  se comporte comme un complexe quintet et ils peuvent tous deux être négligés. Nous aurions alors un rendement de TTA de 100 %, ce qui est le cas du Carbone 60 ( $C_{60}$ ) qui produit 100 % d'états singulets de l'Oxygène, triplet dans son état fondamental (Arbogast et al., 1991). Par ailleurs, les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont connus pour subir des passages intersystèmes de  $S_1 \rightarrow T_1$  et donc induire un taux d'extinction de fluorescence et ce phénomène est gouverné par la position de  $T_2$  qui, s'il est inaccessible, depuis l'état  $S_1$  n'aura pas d'impact sur la fluorescence. Dans les travaux de Cheng (Cheng et al., 2010a) ils comparent la fluorescence retardée à la fluorescence prompte dans les mêmes conditions expérimentales et considèrent donc que tout effet lié à l'extinction de luminescence s'annulera d'un cas à l'autre. Le rendement de TTA est calculé et développé dans l'Équation 1.24.

$$\phi_{TTA} = \frac{2F_{retardée} E_{prompte} \lambda_{retardée}}{F_{prompte} E_{retardée} \lambda_{prompte}} \quad (1.24)$$

Dans l'Équation 1.24  $E_{retardée}$  et  $E_{prompte}$  sont les énergies laser et  $\lambda_{retardée}$   $\lambda_{prompte}$  les longueurs d'ondes d'excitation pour chacune des expériences menant respectivement à de la fluorescence retardée et fluorescence prompte. pour les composantes prompte et retardée de luminescence. Le rendement de peuplement d'états  $S_1$  est lui calculé comme le produit des rendements d'échange d'énergie Dexter, de TTA et de fluorescence prompte comme décrit dans l'Équation 1.25.

$$\phi_{S_1} = \phi_{Dexter} \phi_{TTA} \phi_{flu_{prompte}} \quad (1.25)$$

Cheng (Cheng et al., 2010a) montrent qu'un rendement de TTA de plus de 30 %  $\phi_{TTA}$  peut être obtenu par la comparaison de la fluorescence prompte et retardée dans une solution de toluène et de palladium-porphyrine Cheng (Cheng et al., 2010b ; Cheng et al., 2010a).

## 1.6 Cinétique de déclin de fluorescence

### 1.6.1 Fluorescence résolue en temps

L'intensité de fluorescence varie au cours du temps en fonction de la population de l'état excité,  $n(t)$ . Le nombre de molécules qui se désactivent à chaque instant est donné par l'Équation 1.26 (Gustavsson et Mialocq, 2007) où  $n$  représente le nombre de molécules dans l'état excité considéré et  $k$  est la constante de vitesse de désactivation de l'état excité correspondant à  $\frac{1}{\tau_{fluo}}$  où  $\tau_{fluo}$  est la durée de vie de l'état  $S_1$ .

$$\frac{dn}{dt} = -kn \text{ avec } k = \frac{1}{\tau_{fluo}} \quad (1.26)$$

La variation de l'état excité qui retourne spontanément vers son état fondamental conduit à une variation de l'intensité suivant l'Équation 1.27.

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau_{fluo}}} \quad (1.27)$$

Cette intensité est l'expression de l'émission sur toute la bande spectrale. Aussi, plusieurs états excités sont présents dans le milieu et contribuent à la fluorescence totale avec une durée de vie propre. Nous avons alors une intensité de fluorescence totale décrite par l'Équation 1.28 avec  $i$  l'espèce excitée et  $\frac{a_i}{\tau_i}$  l'amplitude de la contribution au signal de l'espèce  $i$ .

$$I_{tot}(t) = \sum_i \left( \frac{1}{\tau_i} a_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \right) \quad (1.28)$$

La durée de vie de la fluorescence est une des valeurs de base mesurée et elle inclut aussi les processus non-radiatifs. Elle est décrite dans l'Équation 1.29 avec comme durée de vie en l'absence de processus non-radiatifs,  $\tau_{rad} = \frac{1}{k_{rad}}$  et la somme des  $k_{non-rad}$  prend en compte tous les processus non-radiatifs possibles.

$$\tau_{fluo} = \frac{1}{k} = \frac{1}{k_{rad} + \sum (k_{non-rad})} \quad (1.29)$$

Le rendement quantique de fluorescence,  $\phi_{fluo}$  est défini comme le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés et est développé dans l'Équation 1.30. Il est dépendant notamment de l'état du milieu, du solvant, des fluorophores de la température.

$$\phi_{fluo} = \frac{k_{rad}}{k} \quad (1.30)$$

### 1.6.2 Luminescence spécifique : Formules semi-empiriques, Birks, Voltz et Laustriat

La luminescence spécifique est la moyenne de photons émis par unité de distance parcourue par une particule ionisante incidente dans un milieu organique. Les protagonistes historiques du développement d'expressions théoriques pour valider les observations expérimentales de luminescence après irradiations par différentes particules de milieux organiques sont chronologiquement Birks (1951), Chou (1952), Wright (1953) qui sont détaillées dans les oeuvres de Birks (Birks, 1964) et Voltz, Silva, Laustriat et Coche (1966) (Voltz et al., 1966). Depuis 1966, ces expressions n'ont pas été améliorées, et bien qu'ayant été vérifiées à quelques énergies pour quelques particules, il est intéressant de les généraliser et de les valider expérimentalement pour une large gamme de matériaux, d'énergies et de types de particules incidentes.

Birks est le premier à développer une expression de la luminescence spécifique sur une distance  $r$  donnée par l'Équation 1.31 où  $L$  est la luminescence définie par le produit de l'efficacité absolue de scintillation,  $S$ , et de l'énergie de la particule incidente,  $E$ .  $S$  est elle-même définie par le produit de la fraction de l'énergie transmise aux électrons  $\pi$ ,  $P$  et l'efficacité d'ionisation par les électrons secondaires,  $Q$  (Birks, 1951). La quantité  $\frac{dE}{dr}$  représente la distance d'arrêt des particules.

$$\frac{dL}{dr} = \frac{S \frac{dE}{dr}}{1 + kB \frac{dE}{dr}} \text{ avec } L = SE \text{ et } S = PQ \quad (1.31)$$

L'expression  $kB \frac{dE}{dr}$  de l'Équation 1.31 représente la luminescence spécifique  $S \frac{dE}{dr}$  en prenant en compte l'extinction unimoléculaire où  $k$  est un paramètre de quenching et  $B$  une constante à déterminer selon l'énergie et la nature de la particule incidente. Chou en 1952 a généralisé la formule de Birks en ajoutant un terme permettant d'obtenir un meilleur accord avec des résultats expérimentaux obtenus avec l'anthracène, Équation 1.32.

$$\frac{dL}{dr} = \frac{S \frac{dE}{dr}}{1 + B' \frac{dE}{dr} + C' \left( \frac{dE}{dr} \right)^2} \quad (1.32)$$

Le dénominateur de l'expression de Chou (Birks, 1964), Équation 1.32, est un développement limité au second ordre de l'exponentielle du terme  $kB \frac{dE}{dr}$  développée au premier ordre dans l'expression de Birks. Puis Wright généralise encore cette expression en incluant l'extinction de la fluorescence due à des interactions bimoléculaires, Équation 1.33.

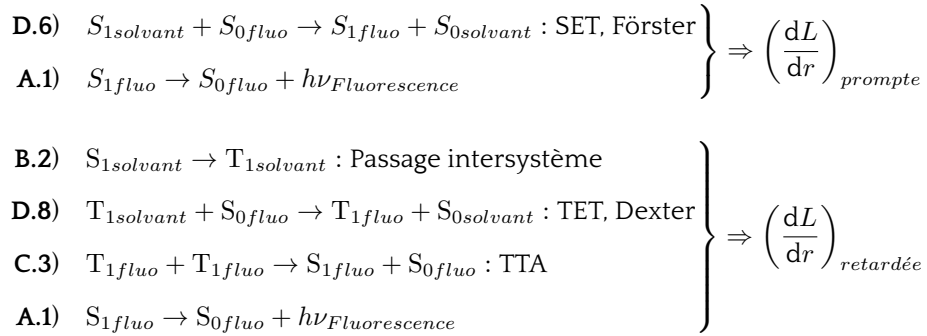
$$\frac{dL}{dr} = \frac{A}{2B} \ln \left( 1 + 2B \frac{dE}{dr} \right) \quad (1.33)$$

Si l'on applique un développement limité au second ordre du logarithme de l'expression de Wright, (Wright, 1953), nous obtenons une forme qui est le développement limité au premier ordre de l'exponentielle des expressions de Birks et Chou, Équations 1.31 et 1.32 et nous obtenons à nouveau l'expression de Birks.

$S$  est proportionnelle à la nature et à l'énergie de la particule incidente. Pour une perte d'énergie donnée, plus le  $Z$  est élevé plus le rendement lumineux est élevé et la luminescence spécifique atteint un maximum. L'expérience s'accorde avec la théorie pour des  $\alpha$  de 1 à 8 MeV, pour des  $^3\text{He}$  de 1 à 3 MeV et des protons d'énergie élevée,  $E > 1$  MeV et pour des  $\alpha$  d'énergie incidente  $E > 5$  MeV. Pour des énergies plus basses des différences existent entre la théorie et l'expérience. En effet il est prouvé (Schött, 1964 ; Newman, Smith et Steigert, 1961) que les expressions de Birks, Chou et Wright, Équations 1.31, 1.32 et 1.33, ne sont pas en accord avec les résultats expérimentaux notamment pour des pertes d'énergies importantes par unité de distance. Voltz (Voltz et al., 1966) séparent la luminescence totale en deux composantes (King et Voltz, 1966), prompte et retardée, Équation 1.34.

$$\frac{dL}{dr} = \left(\frac{dL}{dr}\right)_{\text{prompte}} + \left(\frac{dL}{dr}\right)_{\text{retardée}} \quad (1.34)$$

Ils revisitent donc les équation de Birks, Chou et Wright en se basant sur les émissions prompte et retardée de luminescence provoquées respectivement par une interaction gamma et une interaction neutron *via* les chaînes de processus {D.6, A.1} pour la composante prompte et les processus {B.2, D.8, C.3, A.1} pour la luminescence retardée.



Ces composantes prompte et retardée sont illustrées respectivement par les Figures 1.13 et 1.14.

### Luminescence prompte

La composante prompte de déclin de fluorescence est due à l'excitation des molécules dans un de leur état singulet par les particules primaires et secondaires, pour les molécules aromatiques, souvent dans des état  $S_n$ . Son expression est donnée dans l'Équation 1.35 où  $N_{S_1}$  est le nombre de molécules dans leur état  $S_1$  après que tous les processus préliminaires aient eu lieu.



$$\left(\frac{dL}{dr}\right)_{prompte} = \phi_{fluo} \frac{dN_{S_1}}{dr} \quad (1.35)$$

La probabilité de conversion d'états  $S_n$  au premier état excité  $S_1$  et donc de formation d'état  $S_1$  en l'absence de centre d'extinction de la fluorescence est décrite par l'Équation 1.36 (Voltz et al., 1966) avec  $\beta$  le rendement de conversion et  $B_s$  provenant de l'Équation 1.50 dans la section suivante décrivant les effets de diminution de rendement quantique de fluorescence et qui dépend du scintillateur uniquement et non de la nature de la particule ionisante.

$$P_{S_1} = \beta e^{-B_s \frac{dE}{dr}} \quad (1.36)$$

La densité linéique de molécules excitées dans leur premier état singulet excité est décrite par l'Équation 1.37 où  $w_{S_1}$  est l'énergie par molécule excitée dans un état  $S_n$ .

$$\frac{d\rho_{S_1}}{dr} = \frac{1}{\beta w_{S_1}} \frac{dE}{dr} P_{S_1} \text{ avec } w_{S_1} = \frac{w'_{S_1}}{\beta} \quad (1.37)$$

Par ailleurs,  $\frac{dN_{S_1}}{dr}$  qui apparaît dans l'Équation 1.35 est considéré comme la somme de deux termes comme le décrit l'Équation 1.38.

$$\frac{dN_{S_1}}{dr} = \left(\frac{dN_{S_1}}{dr}\right)_1 + \left(\frac{dN_{S_1}}{dr}\right)_2 \quad (1.38)$$

Ces deux termes 1 et 2 correspondent respectivement aux excitations générées dans la trace de la particule incidente par les particules primaires et les électrons secondaires, et aux états  $S_1$  créés hors de cette trace par des particules énergétiques secondaires (Meyer et Murray, 1962). Ces deux termes sont exprimés par les Équations 1.39 et 1.40.

$$\left(\frac{dN_{S_1}}{dr}\right)_1 = \frac{1}{w_{S_1}} \frac{dE_1}{dr} e^{-B_s \left(\frac{dE_1}{dr}\right)} \quad (1.39)$$

$$\left(\frac{dN_{S_1}}{dr}\right)_2 = \int_{T_0}^{T_{max}} \left(n_{S_1} \frac{dT}{dT} \left(\frac{dn}{dT}\right)\right) dT \quad (1.40)$$

La quantité  $\frac{dE_1}{dr}$  est la partie de l'énergie responsable de la formation des états du premier terme où pour obtenir l'Équation 1.40 il est considéré (Voltz et al., 1966) que les électrons avec une énergie initiale plus grande que  $T_0$  peuvent quitter la trace de la particule incidente et que  $T_{max}$  est l'énergie maximum qui peut être transmise à un électron (charge  $e$ , masse  $m$ ) lors d'une collision avec une particule incidente (charge  $ze$ , masse  $M$ , vitesse  $v$ , énergie  $E$ ) où  $T_{max} = \frac{1}{2}E$  dans le cas d'électrons et  $T_{max} \cong 4m \frac{E}{M}$  dans le cas d'autres particules.  $n_{S_1}$  est le nombre de molécules formées dans leur état  $S_1$  pendant le freinage des électrons ayant une énergie initiale ( $T$ ) et une perte  $\frac{dT}{dr}$ . La quantité  $d\left(\frac{dn}{dT}\right)$  représente le nombre d'électrons secondaires par unité de distance ayant des énergies initiales

entre  $T$  et  $T + dT$ . Elle est décrite dans l'Équation 1.41 avec  $NZ$  la densité d'électrons dans le milieu organique et  $n_{S_1}$  telles que décrites dans l'Équation 1.42.

$$d\left(\frac{dn}{dr}\right) = \frac{2\pi e^4}{mv^2} z^2 NZ \frac{dT}{T^2} \quad (1.41)$$

$$n_{S_1}(T) = \frac{1}{w_s} \int_0^T e^{-B_s \frac{dT}{dr}} dT \quad (1.42)$$

L'expression de l'Équation 1.40 doit être évaluée numériquement. Dans l'article de Voltz (Voltz et al., 1966) des approximations sont utilisées en fonction de la nature de la particule incidente. De nouvelles expressions sont développées selon la nature de la particule incidente (Voltz et al., 1966), qui conduisent aux Équations 1.43 et 1.44 pour respectivement des électrons ou des protons. Les électrons étant le résultat d'interactions gamma et les protons d'interactions neutrons.

$$\left(\frac{dL}{dr}\right)_{\text{prompte-électrons}} = \frac{\Phi_{fluo}}{w_{S_1}} \frac{dE}{dr} e^{-B_s \frac{dE}{dr}} \quad (1.43)$$

$$\left(\frac{dL}{dr}\right)_{\text{prompte-protons}} = \Phi_{fluo} \left\{ \frac{1 - F_s}{w_s} \frac{dE}{dr} e^{-B_s(1-F_s) \frac{dE}{dr}} + \frac{F_s}{w_s} \frac{dE}{dr} \right\} \quad (1.44)$$

Dans l'Équation 1.44 la fonction  $F_s$  dépend de  $z^2 \frac{dE}{dr}$  et est à déterminer en fonction de la nature de la particule incidente.

### Luminescence retardée

La composante lente (ou retardée) du déclin de fluorescence est due à l'excitation des molécules dans leur état triplet (Jortner et al., 1965). Plus précisément c'est la recombinaison rapide des excitons dans la trace de la particule ionisante pour redonner des état singulets qui est à l'origine d'une composante lente de fluorescence. La part de l'énergie perdue par la particule ionisante par unité de distance servant à activer les molécules de la région est notée  $\phi_{acti} \frac{dE}{dr}$  (Voltz et al., 1966). Le nombre de molécules créées dans leur état  $T_1$  après passage de la particule incidente et après que tous les processus préliminaires aient eu lieu,  $N_{T_1}$  est décrit dans l'Équation 1.45.

$$\left(\frac{dN_{T_1}}{dr}\right) = \frac{\phi_{acti}}{w_{T_1}} \frac{dE}{dr} e^{-B_t \phi_{acti} \frac{dE}{dr}} \quad (1.45)$$

Où l'expression  $\frac{\phi_{acti}}{w_t}$  représente le rendement de création d'états  $T_1$  dans la zone d'activation, l'exponentielle, traduit elle, les effets de quenching initiaux,  $w_{T_1}$  est l'énergie moyenne requise pour produire un état  $T_1$ , et  $B_t$  est un paramètre de quenching défini comme  $B_s$ . La luminescence spécifique retardée est alors gouvernée par l'Équation 1.46

$$\left(\frac{dL}{dr}\right)_{retardée} = \phi_{fluo} \alpha \frac{\phi_{acti}}{w_{T_1}} \frac{dE}{dr} e^{-B_t \phi_{acti} \frac{dE}{dr}} \quad (1.46)$$

Dans les travaux de Cheng (Cheng et al., 2010b) basés sur de précédents travaux (Cheng et al., 2010a) sur des solutions de toluène et de palladium-porphyrine qui sont entre autres désoxygénées, des vitesses de fluorescence retardée sont enregistrées toutes les  $\mu s$  avec des retards allant de 1 à 300  $\mu s$ . Cet ordre de grandeur est indicatif des retards attendus dans cette thèse.

### Luminescence spécifique totale

Les expressions des composantes de luminescence prompte et retardée selon Voltz (Voltz et al., 1966) sont données par les Équations 1.47 et 1.48 respectivement pour des particules incidentes électron ou protons.

$$\left(\frac{dL}{dr}\right)_{électrons} = \phi_{fluo} \left[ \frac{1}{w_s} \frac{dE}{dr} e^{-B_s \frac{dE}{dr}} + \alpha \frac{\phi_{acti}}{w_t} \frac{dE}{dr} e^{-B_t \phi_{acti} \frac{dE}{dr}} \right] \quad (1.47)$$

$$\left(\frac{dL}{dr}\right)_{protons} = \Phi_{fluo} \left[ \frac{1 - F_s}{w_s} \frac{dE}{dr} e^{-B_s(1-F_s) \frac{dE}{dr}} + \frac{F_s}{w_s} \frac{dE}{dr} + \alpha \frac{\phi_{acti}}{w_t} \frac{dE}{dr} e^{-B_t \phi_{acti} \frac{dE}{dr}} \right] \quad (1.48)$$

Le paramètre  $F_s$  est une fonction de  $\frac{Z^2}{\frac{dE}{dr}}$  et la luminescence spécifique de la densité d'énergie déposée. Les électrons et les protons interagissent différemment avec la matière, la densité d'énergie déposée par un proton étant bien plus grande que pour un électron comme Voltz *et al.* le montrent dans leurs résultats Figure 1.15.

Pour une particule donnée, lorsque la densité d'énergie augmente, la luminescence spécifique atteint un maximum puis décroît pour des distances de freinage plus grandes. Ces plus récentes formules semi-empiriques comparées aux précédents travaux, incluent les luminescences provenant d'états triplets quand les autres ne prenaient en compte uniquement que les états singulets.

Des résultats expérimentaux dans les travaux de Voltz (Voltz et al., 1966) permettent de conclure que pour des particules  $\alpha$ , ou des ions  $^3\text{He}$  (correspondant à l'équation de luminescence totale proton), la luminescence est dépendante de la densité d'énergie déposée. En effet avec une fine couche de scintillateur plastique et un PMT, les résultats obtenus avec des  $\alpha$  ou des  $^3\text{He}$  sont identiques. Cette observation confirme que deux particules avec le même nombre de charge doivent rendre la même luminescence spécifique même si leur masse est différente.

Des résultats similaires sont relatés dans les travaux de Taylor (Taylor et al., 1951). Les résultats de luminescence spécifique en fonction de la densité d'énergie déposée sont présentés Figure 1.16.

Les résultats expérimentaux correspondant aux protons et aux  $\alpha$  (ou  $^3\text{He}$ ) se placent sur des courbes bien distinctes et la luminescence spécifique totale est plus grande dans le cas des  $\alpha$  que pour les protons. Ces résultats valident donc l'Équation 1.48. La luminescence spécifique totale du

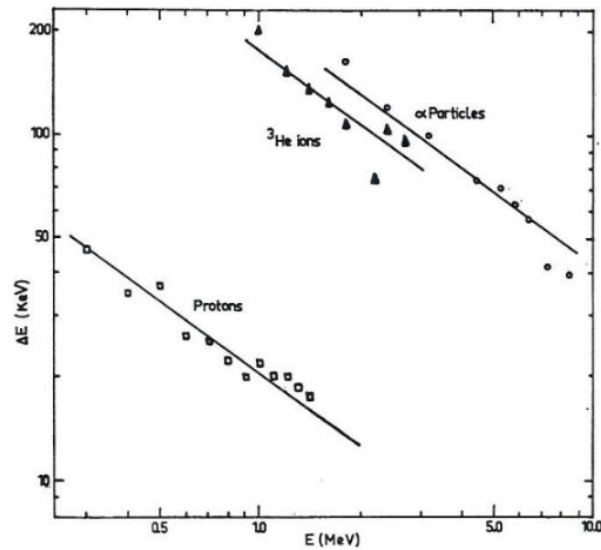


Figure 1.15 – Densité d'énergie déposée dans un scintillateur plastique en fonction de l'énergie de la particule incidente pour des protons, des ions  $^3\text{He}$  et des  $\alpha$ , résultats expérimentaux et théoriques (Voltz et al., 1966).

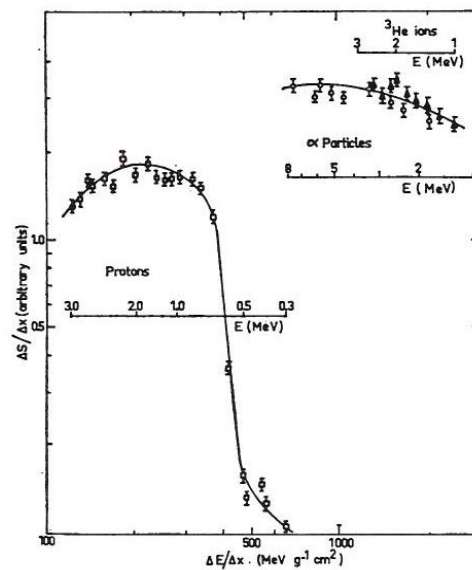


Figure 1.16 – Luminescence spécifique totale en fonction de la densité d'énergie déposée pour des protons, des ions  $^3\text{He}$  et des  $\alpha$  (Voltz et al., 1966).

scintillateur organique mis en jeu connaît un maximum pour les protons d'environ 2 MeV et pour les particules type  $\alpha$  elle semble décroître pour des énergies en dessous de 5 MeV. Newman (Newman, Smith et Steigert, 1961) et Schött (Schött, 1964) ont observé des comportements similaires

avec des scintillateurs organiques monocristaux. De tels résultats sont en accord avec la théorie développée par Voltz (Voltz et al., 1966) mais ne sont pas en accord avec les équations développées par Birks (Birks, 1951) ni Wright (Wright, 1953).

## 1.7 Perte de rendement quantique de luminescence

Les effets de quenching entraînent une baisse de  $\frac{dN_{s1}}{dr}$  (Équation 1.38), qui varie en fonction de la nature de la particule. Ces effets peuvent être dûs aux interactions entre les états d'activation primaires et ne concerner que les état singulets ou triplets d'énergie plus haute, ou bien leur plus bas état excité. Il est posé (Voltz et al., 1966)  $d$  la distance entre une molécule excitée et un centre de quenching et  $R_d$  la distance critique de quenching. Si  $d < R_d$  un effet de quenching peut avoir lieu menant à une dégradation de la fluorescence, ou bien dans le cas où  $d > R_d$  la probabilité qu'un tel phénomène ait lieu devient négligeable.

La formation d'états primaires et la formation de centres de quenching se produit près de la trajectoire de la particule incidente et des électrons secondaires. Nous supposons que ces derniers sont distribués selon une loi de Poisson (Voltz et al., 1966) le long de la trajectoire. L'Équation 1.49 décrit la distance moyenne entre deux centres où  $w_d$  est l'énergie moyenne nécessaire à la formation d'un tel centre et l'Équation 1.50 exprime elle la probabilité qu'il n'y ait aucun centre de quenching formé à une distance inférieure à  $R_d$  de la trajectoire de la particule incidente.

$$D_d = \frac{w_d}{\frac{dE}{dr}} \quad (1.49)$$

$$P_d = e^{-\frac{2R_d}{D_d}} = e^{-B_s \frac{dE}{dr}} \text{ avec } B_s = \frac{2R_d}{w_d} \quad (1.50)$$

$B_s$  est un paramètre qui dépend du scintillateur et non de la nature de la particule incidente.

Les états singulets de l'oxygène sont de très bons quenchers de la luminescence. Dans notre domaine d'application où la composante lente du déclin de luminescence passe par la formation d'états triplets avant de rendre une luminescence retardée, les états triplets de l'oxygène sont responsables de son extinction puisqu'en règle générale d'énergie plus basse (Lakowicz et Weber, 1973).

Des observations dans les travaux de Zaitseva (Zaitseva et al., 2011a) en accord avec la littérature indique qu'une addition minime d'impuretés ayant des longueurs d'ondes d'émission plus grandes ne mène pas toujours à l'extinction de luminescence et au quenching de la discrimination, comme montré par exemple dans du *p*-terphényle dopé au 1,4-diphényl-1,3-butadiène (Iwanowska et al., 2009 ; Galunov et al., 2009).

Dans les travaux de Zaitseva (Zaitseva et al., 2012) une problématique non résolue au sujet du quenching de fluorescence dû à une concentration élevée du fluorophore primaire est soulevée.

Lorsque celui-ci est en quantité élevée, l'efficacité de discrimination  $n/\gamma$  (PSD) peut être affectée. En liquide le choix de la concentration optimale de fluorophore primaire se base sur le seuil où le mélange atteint son rendement lumineux mesuré le plus grand. Or en liquide ce seuil correspond aussi à la région de concentration du fluorophore primaire où une excellente PSD est obtenue. En revanche, en plastique le rendement lumineux maximum correspond à une basse concentration de fluorophore primaire, dans leur étude le PPO à environ 1 % massique (*weight wt%*), ce qui en revanche ne correspond pas à la concentration à laquelle de la PSD est obtenue, dans leurs travaux celle-ci n'est atteinte qu'à 30 wt% de PPO où ils observent une chute du rendement lumineux de 20 %, ce qui rend le choix de la composition des plastiques à des fins de PSD plus compliqué, elle doit être un compromis entre un bon rendement lumineux et une concentration de fluorophore primaire adaptée à la PSD.

Différents types de quenching peuvent être mis en jeu et mener à la dégradation de la luminescence aussi bien retardée que prompte. En effet, ce phénomène peut être dû à la présence d'oxygène dans un mélange liquide ou plastique si la polymérisation est mal réalisée ou bien même à la présence d'impuretés dans un polymère et à sa déformation. Dans les monocristaux des centres de piégeages ou des impuretés peuvent aussi donner lieu à des niveaux d'énergie plus bas et à la dégradation ou l'extinction de la luminescence, c'est le cas aussi dans les semi-conducteurs inorganiques.

## 1.8 Discrimination neutron/gamma dans les scintillateurs organiques

### 1.8.1 Molécules mises en jeu

Plusieurs systèmes moléculaires ont été étudiés pouvant être de bons candidats pour les TTA (Kozlov et Castellano, 2004 ; Laquai et al., 2005 ; Balushev et al., 2007a ; Balushev et al., 2007c ; Singh-Rachford et al., 2008 ; Monguzzi, Tubino et Meinardi, 2009 ; Singh-Rachford et Castellano, 2009b ; Singh-Rachford et Castellano, 2008 ; Singh-Rachford et Castellano, 2009a). Une des options pour obtenir des taux d'annihilation T-T satisfaisants est de se trouver dans des milieux où les passages intersystèmes sont favorisés, or les organométalliques sont très propices à ce processus (Islangulov, Kozlov et Castellano, 2005 ; Balushev et al., 2005 ; Balushev et al., 2006 ; Balushev et al., 2007b ; Balushev et al., 2007c ; Trupke, Green et Würfel, 2002 ; Bensasson et Land, 1971 ; Beljonne et al., 2001). Par ailleurs des molécules telles que l'anthracène et autres dérivés sont satisfaisantes (Jortner et al., 1963 ; Partee et al., 1999 ; Azumi et McGlynn, 1963).

Des hydrocarbures aromatiques polycycliques tels que le 9,10-diphénylanthracène (DPA) et le rubrène (tétraphényltétracène) sont connus pour présenter des rendements quantiques de fluorescence très élevés. En particulier une étude du rubrène montre qu'il peut être excité dans un état d'énergie  $T_2$  très élevé (Lewitzka et Löhmannsröben, 1986).

Des travaux de Phillips (Phillips et Swank, 1953) sur les déclins de luminescence démontrent l'existence de composantes retardées dans des monocristaux simples d'anthracène, de *trans*-stilbène, de *p*-terphényle, de *p*-quaterphényle et de 9,10-diphénylanthracène. À partir de 1956, (Wright, 1956 ; Owen, 1958 ; Bollinger et Thomas, 1961), des travaux montrent sur ces mêmes monocristaux que le meilleur discriminant est le stilbène mais qu'en revanche aucune discrimination des signaux quel que soit le type de radiations, n'était présente dans le 9,10-DPA (Zaitseva et al., 2011b). Depuis 1961, aucune autre étude n'a été menée et le *trans*-stilbène a donc depuis lors la réputation de meilleur discriminant neutron/gamma pour la détection de neutrons rapides (Brooks, 1959).

Dans les travaux récents de Zaitseva (Zaitseva et al., 2011b) le développement de monocristaux d'hydrocarbures aromatiques purs, le 1,3,5-triphénylbenzène et le stilbène, pour la discrimination neutron/gamma est décrite. En effet les monocristaux sont connus pour être de bons discriminants mais les difficultés liées au développement industriel et leur réponse isotrope limite leur utilisation. Dans les travaux de Zaitseva des croissances de 10 mm / jour sont atteintes, ce qui est très satisfaisant.

Le *trans*-stilbène est un puissant discriminant et sert depuis des dizaines d'années comme base de comparaison pour déterminer les capacités discriminatrices d'un scintillateur solide ou liquide donné. Des mesures de discrimination effectuées sur de nombreux monocristaux de triphénylbenzène dans les travaux de Zaitseva (Zaitseva et al., 2011b) permettent d'affirmer qu'ils ont de bonnes propriétés discriminatrices avec des séparations neutron/gamma similaires à celles obtenues sur le stilbène. Cependant, le rendement de scintillation relativement pauvre du 1,3,5-triphénylbenzène pourrait le disqualifier en tant que détecteur neutron. Son rendement lumineux est estimé à 6000 ph/MeV contre 25 000 ph/MeV pour le stilbène (Zaitseva et al., 2011b).

Les scintillateurs liquides contenant des molécules d'oxygène diluées, connues pour leurs propriétés de quenching, mènent à la suppression de la luminescence retardée par la disparition des états triplets. Ces derniers sont responsables de la composante lente du déclin de luminescence (Lauck et al., 2009). Ces scintillateurs, contenant de l'oxygène, ont donc l'inconvénient que non seulement la composante lente mais aussi prompte du déclin de luminescence vont être quenchées et le rendement global en sera diminué, les rendant alors incompatibles pour la spectrométrie neutron à haute résolution et la PSD (Zaitseva et al., 2011a).

### 1.8.2 Méthodes de discrimination $n/\gamma$ dans les scintillateurs organiques

Plusieurs laboratoires ont tenté de trouver des solutions innovantes par différents moyens pour permettre la discrimination  $n/\gamma$  dans des scintillateurs plastiques, par exemples, par l'amélioration de la composition chimique afin d'augmenter le taux de TTA induites après interaction neutron (Hamel et Normand, 2008 ; Blanc et al., 2014b ; Zaitseva et al., 2012 ; Barillon et al., 2010 ; Karavaeva et Tarasenko, 2009 ; Munier, 2012 ; Vance et al., 2010 ; Iwanowska et al., 2011 ; Carturan et al., 2011 ; Dalla Palma et al., 2013), par la disposition géométrique des couches plastiques permettant ainsi la réjection des gamma (Kovash et al., 2011), ou par le biais d'algorithmes permettant la recon-

naissance de différences fines dans la forme des signaux neutrons et gamma (Corre, Kondrasovs et Normand, 2009 ; Hansen et al., 2000). Mais aussi en 2012 Feng propose de réaliser la séparation  $n/\gamma$  via leur spectre d'émission (Feng et al., 2012). Dans cette partie nous détaillons les méthodes les plus courantes de discrimination  $n/\gamma$ .

### Méthode algorithmique

Les méthodes algorithmiques se basent sur la forme de l'impulsion (*Pulse Shape Discrimination*, PSD) mais ne consistent pas en l'exacerbation de la composante de luminescence retardée (neutron) via sa composition chimique mais par des méthodes numériques.

Celles-ci font l'objet de nombreux articles en partie grâce aux possibilités offertes par le traitement numérique du signal. Ces différentes techniques sont regroupées dans l'article de Siddavatam (Siddavatam, 2014). Parmi elles nous retenons par exemple les analyses mathématiques qui classent par des méthodes d'analyse en composante principale la nature des impulsions enregistrées, pour extraire des familles d'impulsions puis créer des bibliothèques permettant la reconnaissance de la forme de l'impulsion en fonction de sa nature (Saleh et al., 2012). Aussi, certaines méthodes consistent à transformer le signal dans l'espace de fréquence, en se basant sur la transformée de Fourier et permettre de réduire les régions où les neutrons et les gamma se confondent (Liu et al., 2010). L'algorithme développé par Corre (Corre, Kondrasovs et Normand, 2009) sur des scintillateurs plastiques permet dans une certaine mesure de définir un seuil de discrimination à fraction constante qui entraîne un passage par zéro en fonction de la forme du déclin.

Si la littérature actuelle cherche à comparer ces différents algorithmes, généralement un seul détecteur est utilisé pour le benchmark (Xiaohui et al., 2013 ; Nakhostin, 2012 ; Gamage, Joyce et Hawkes, 2011) ce qui ne permet pas d'affirmer qu'une méthode se distingue puisque très dépendante des caractéristiques du signal (bruit, taille des impulsions, discrimination naturelle via la composition chimique du scintillateur). De plus, la plupart de ces méthodes sont testées sur des scintillateurs liquides (Xiaohui et al., 2013 ; Nakhostin, 2012 ; Gamage, Joyce et Hawkes, 2011) et ne présentent pas l'objet de cette thèse qui est de comprendre les phénomènes photophysiques à la base de la discrimination et qui se base donc sur des méthodes plus conventionnelles de PSD comme l'intégration de charge (Section 1.8.2).

### Méthode géométrique

Une des applications, au *Los Alamos Neutron Science Center*, à laquelle les scintillateurs organiques sont utiles, est la mesure de l'énergie des neutrons rapides après une fission induite. Aujourd'hui des scintillateurs liquides sont utilisés, mais ils sont limités à la mesure de neutron d'énergie supérieure ou égale à 1 MeV en discriminant les rayonnements des neutrons en se basant sur la forme de l'impulsion induite, mais environ 30 % de l'énergie des neutrons de fissions se place à des énergies inférieures au MeV. La méthode explorée dans les travaux de Kovash (Kovash



et al., 2011), est basé sur l'utilisation de couches superposées de scintillateurs plastiques basiques ne présentant pas d'efficacité de discrimination  $n/\gamma$  basée sur la forme de l'impulsion. Pour ce faire ils superposent des couches fines de scintillateurs isolées optiquement les unes des autres. L'électron, produit par un rayonnement  $\gamma$ , dépose son énergie sur environ 4,4 mm de scintillateur plastique alors que le proton ne dépose son énergie sur approximativement 100  $\mu\text{m}$  pour des énergies de quelques MeV, auxquels l'énergie des neutrons est transférée. Leur méthode géométrique de réjection des rayonnements gamma leur permet de rejeter environ 2/3 des gamma pour des énergies d'environ 2 MeV, et 1/3 pour des énergies d'environ 0,5 MeV. Par ailleurs, ils notent que les données sur les sections efficaces de diffusion élastique neutron/proton sont mal connues pour des énergies de neutrons inférieures au MeV et *via* des mesures de temps de vols de neutrons entre 150 et 800 keV induits par un faisceau de protons pulsés dans du LiF, collimatés ensuite et traversant du polyéthylène (riche en hydrogène), ils mesurent par temps de vol (*Time of Flight*, TOF) à l'aide d'un scintillateur liquide blindé, l'énergie des neutrons en sortie, et peuvent en déduire la section efficace neutron/proton à des énergies inférieures à 1 MeV.

### Méthode de discrimination spectrale ou temporelle par phosphorescence

En 2012 Feng *et al.* ont proposé pour la première fois une méthode de discrimination basée sur la signature spectrale de l'émission selon la nature de la particule incidente, neutron ou gamma dans un scintillateur plastique et d'un complexe d'iridium favorisant la création d'états triplets (Feng et al., 2012) une photographie est présentée Figure 1.17.



Figure 1.17 – Photographie du scintillateur plastique composé d'un complexe d'iridium synthétisé des travaux de Feng.

En 2014 Zhumrin (Zhumrin et al., 2014) propose un plastique contenant à basse concentration un complexe d'Europium dont l'état triplet a une durée de vie de 370  $\mu\text{s}$ , ce qui leur permet, sans passer par des TTA d'atteindre des fluorescences retardées depuis la désactivation de leur état triplet à 612 nm.

### **Méthode du Passage par Zéro par fluorescence via TTA**

La méthode du passage par zéro plus communément appelée *Zero Crossing* (Z/C) est largement utilisée pour la PSD (Iwanowska et al., 2009 ; Iwanowska et al., 2011 ; Iwanowska, Swiderski et Moszynski, 2012 ; Moszynski et al., 1994 ; McBeth, Lutkin et Winyard, 1971). Dans le cadre d'une collaboration avec le NCBJ (*National Centre for Nuclear Research*) en Pologne, nous avons pu réaliser des expériences de PSD avec leur méthode de discrimination, le *Zero Crossing*. Cette méthode est très proche de la comparaison de charge dans le sens où ces deux méthodes se basent sur la composante lente du déclin de fluorescence née d'une interaction neutron.

Dans le cas du Z/C le signal est intégré puis dérivé et le critère de discrimination est basé sur le temps auquel le passage par zéro se réalise, plus tard dans le cas d'un neutron que dans le cas d'un gamma. Ceci est dû au fait qu'une interaction gamma donne naissance à un déclin plus rapide qu'un neutron.

### **Méthode d'intégration de charge par fluorescence via TTA**

Les scintillateurs traités dans cette thèse sont caractérisés par comparaison de charge (ou zéro crossing) en se basant sur la forme du déclin plus lente dans le cas d'une interaction neutron que gamma. Nous souhaitons comprendre les phénomènes photophysiques à l'origine de la luminescence retardée dans le cas de dépôt d'énergie élevé (neutron). C'est pourquoi notre choix se porte sur une méthode purement comparative sans appliquer de méthode algorithmique.

Dans la littérature le premier scintillateur plastique dont la composition chimique permet de favoriser la fluorescence retardée dans le cas d'une interaction neutron et donc de séparer les gamma des neutrons, a été décrit par Brooks (Brooks, Pringle et Funt, 1960). Le scintillateur, Plastique 77 (nom industriel : NE-150), préparé notamment à partir de polystyrène et de 4-isopropylbiphényle, connaît cependant des problèmes de stabilité dans le temps après polymérisation (Horrocks, 1963) (Figure 1.18) et les auteurs ne reportent pas de valeurs quantitatives de leur efficacité de discrimination.

En 2006, une collaboration française dans le cadre d'un programme de recherche ANR Neutronomania a été initiée pour le développement de nouveaux scintillateurs plastiques dans l'optique d'augmenter et optimiser leur capacité en terme de discrimination basée sur la forme du signal (*Pulse Shape Discrimination*, PSD). Elle est constituée de 5 laboratoires (IN2P3 et LCMT (Caen), IPCMS et IPHC (Strasbourg) et le LCAE (Saclay)) qui réunit physiciens et chimistes. Ce projet est à l'origine des résultats présentés dans cette thèse.

Il a donné lieu à deux technologies permettant la discrimination, des scintillateurs plastiques et des liquides ioniques (Barillon et al., 2013). Les plastiques ont été synthétisés au sein de notre laboratoire au CEA Saclay (LCAE) et les liquides ioniques à l'IPHC de Strasbourg. Un exemple de scintillateur synthétisé au laboratoire est donné Figure 1.19. Les efficacités de discrimination obtenues

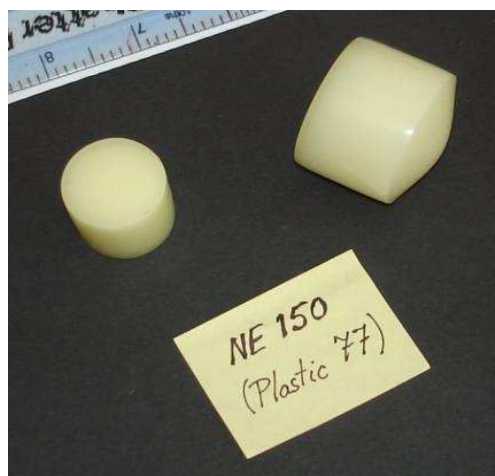


Figure 1.18 – Photographie du scintillateur synthétisé sur la base des travaux de Brooks commercialisé sous le nom NE-150.

dans les plastiques du laboratoire sont présentées dans les travaux de Blanc (Blanc et al., 2014b).

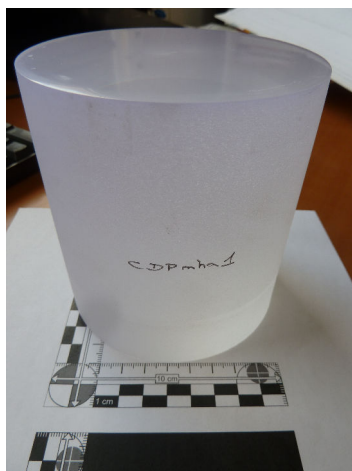


Figure 1.19 – Photographie d'un scintillateur plastique synthétisé dans notre laboratoire.

En 2009 un plastique Polysiloxane contenant des grains de monocristaux de *p*-terphényle de l'*Institute for Scintillation Materials of National Academy of Sciences of Ukraine* (Karavaeva et Tarasenko, 2009 ; Iwanowska et al., 2011) est synthétisé, il est présenté Figure 1.20.

Ce n'est qu'en 2012 que Zaitseva (Zaitseva et al., 2012) réussissent à synthétiser un matériau à base de polyvinyltoluène (PVT) et de 2,5-diphényloxazole (PPO), dont la stabilité reste à être éprouvée dans le temps. Ce dernier est industrialisé par Eljen Technologies sous plusieurs appellations correspondant à différentes compositions dérivées de ces travaux, deux principaux sont EJ-299-33



Figure 1.20 – Photographie d'un scintillateur plastique Polysiloxane contenant des grains de monocristaux de *p*-terphenyle de l'*Institute for Scintillation Materials of National Academy of Sciences of Ukraine*.

(bleu) (Nyibule et al., 2013 ; Pozzi, Bourne et Clarke, 2013 ; Favalli et al., 2013 ; Cester et al., 2014) présentés sur les Figures 1.21 et 1.22 et EJ-299-34 mais aussi l'EJ-299-33G (vert). Ces échantillons sont légèrement bombés. Les raisons fondamentales qui rendent cette composition efficace comparée à d'autres matrices polymères et qui, sans atteindre la même efficacité de détection neutron que dans les monocristaux ou les liquides, permet d'obtenir des séparations très acceptables (Brooks, Pringle et Funt, 1960 ; Zaitseva et al., 2012), restent inexplicables.



Figure 1.21 – Photographie du scintillateur synthétisé sur la base des travaux de Zaitseva commercialisé sous le nom EJ-299-33 sous lampe UV.

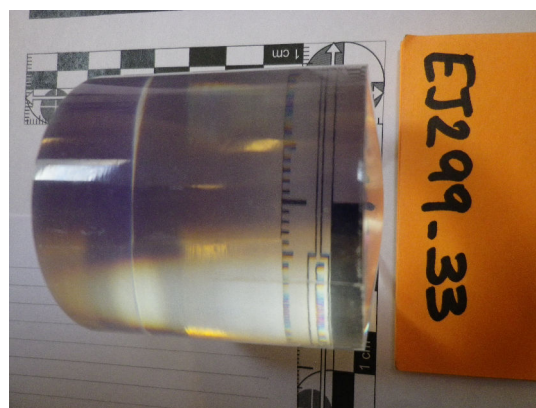


Figure 1.22 – Photographie du scintillateur synthétisé sur la base des travaux de Zaitseva commercialisé sous le nom EJ-299-33 de côté.

La discrimination neutron/gamma par séparation des composantes prompt et lente du déclin de luminescence, PSD, est améliorée dans un milieu hautement concentré en hydrogène et en présence de cycles aromatiques pour respectivement favoriser une forte interaction neutron/proton et obtenir

une efficacité de scintillation importante. En revanche, le lien entre la qualité de la discrimination et l'état physique du milieu organique, la composition moléculaire, la structure monocristalline ou la présence d'impuretés n'est peu ou pas connue.

Dans les travaux de Zaitseva (Zaitseva et al., 2011b), pour quantifier l'efficacité de discrimination neutron/gamma des monocristaux, le 1,3,5-triphenylbenzène et le stilbène, le rapport  $R$  de la charge lente par la charge total est utilisé. La charge lente  $y$  est notée  $Q_{tail}$ , correspondant à l'intégration du signal dans la fin de sa décroissance, et la charge totale  $Q_{tot}$ , correspondant à l'intégralité de la charge déposée. Les portes temporelles d'intégration varient et sont optimisées.

$$R = \frac{Q_{tail}}{Q_{tot}} \quad (1.51)$$

La charge lente est intégrée de 75 et 140 ns jusqu'à 1750 ns après que le pic du signal ait eu lieu, respectivement pour le stilbène et le 1,3,5-triphénylbenzène.  $R$  est bien plus sensible au départ de la fenêtre sur laquelle la charge lente est intégrée dans la mesure où la plus grande partie du signal retardé a lieu dans les premières 500 ns.

Historiquement deux composantes de luminescence ont été mises en évidence avec l'utilisation de monocristaux organiques simples, l'anthracène, le *trans*-stilbène et le *p*-terphényle (Wright, 1956). Les processus à l'origine de la luminescence lente sont décrits par Brooks (Brooks, 1959 ; Brooks, 1979).

Dans leurs travaux, Zaitseva *et al.* (Zaitseva et al., 2011b) développent un modèle qui régit l'évolution des populations singulets et triplets après interaction rayonnement/matière avec les monocristaux mis en jeu, le 1,3,5-triphénylbenzène et le stilbène. La population des états singulets et triplets évoluent depuis leur état initial selon les équations suivantes :

$$\frac{dN_S}{dt} = -\frac{N_S}{\tau_S} + \gamma N_T^2 \quad (1.52)$$

$$\frac{dN_T}{dt} = -\frac{N_T}{\tau_T} - 2\gamma N_T^2 \quad (1.53)$$

Où  $N_S$  et  $N_T$  sont les populations initiales respectivement singulets et triplets,  $\gamma$  le coefficient de conversion triplet-triplet lors d'une TTA et,  $\tau_S$  et  $\tau_T$  sont les durées de vie des états respectivement singulets et triplets considérées constantes quelle que soit l'interaction responsable de leur formation. Lors des ajustements effectués entre le modèle et les résultats expérimentaux ils observent que la condition  $\tau_S < \tau_T$  doit être considérée afin d'obtenir une concordance raisonnable.

Ils observent aussi que prendre en compte un transfert d'excitons d'un état singulet à un état triplet selon un passage intersystème avant des interactions triplet-triplet menant à l'émission d'une composante de luminescence retardée ne permet pas un accord entre le modèle et les résultats expérimentaux. C'est pourquoi, ils suggèrent que la formation d'états triplets se fasse *via*

une excitation directe des états triplets des molécules de solvant sans passer par une conversion intersystème qui impliquerait l'excitation des états singulets puis un passage aux états triplets.

Les mêmes auteurs développent un monocristal de diphénylacétylène-stilbène (Hoekstra, Meertens et Vos, 1975). Leur étude basée sur une comparaison expérience/simulation montre que la présence d'impuretés sous la forme de couches d'énergie plus basses pourrait être à l'origine de la perte de discrimination neutron/gamma. En effet, le stilbène possède un état  $T_1$  dont le niveau d'énergie est de 2,4 eV, inférieur à celui du diphénylacétylène, 2,7 eV et donc le stilbène peut jouer le rôle de piège et de quencher. Selon la concentration de l'impureté, celle-ci peut entraîner une réelle diminution ou augmentation du taux de TTA menant à une moins bonne discrimination ou l'inverse. Les simulations effectuées *ab initio* (Kresse et Hafner, 1993) permettent de calculer les interactions ions-électrons.

Une extinction de PSD est observée en ajoutant au diphénylacétylène pur du stilbène (2 wt%), en revanche en augmentant la concentration une restauration de la PSD est observée, ce phénomène peut être expliqué par la théorie de la percolation (Stauffer et Aharony, 1992). C'est un phénomène qui a d'abord été observé dans des mélanges sphériques métalliques ou plastiques dans lesquels la conductivité apparaissait à un seuil volumique. C'est décrit comme un phénomène géométrique et statistique où au seuil de percolation la probabilité d'existence d'au moins un amas conducteur de métaux devient certaine. L'analogie est faite ici en considérant l'existence d'un amas de molécules de stilbène qui présenterait également un seuil de percolation où les états triplets pourraient être assez proches pour interagir en TTA et générer une composante de luminescence retardée. La fonction décrivant cette théorie utilisée pour l'ajustement des résultats est décrite dans l'Équation 1.54.

$$y = \frac{a}{x}(x - x_c) \text{ avec } x > x_c \quad (1.54)$$

Où  $x$  est la concentration de stilbène,  $x_c$  la concentration où le seuil de percolation est atteint et  $b$  est déterminé pour une percolation tridimensionnelle (Scher et Zallen, 1970).

Le 9,10-diphénylanthracène et le stilbène présentent des différences importantes dans leur propriété de PSD et dans leur rendement de luminescence (Raviliou, Elliot et Liebson, 1950 ; Koski et Thomas, 1951 ; Sangster et Irvine, 1956). L'absence d'explications pour justifier la connexion entre la nature du composé organique et ses propriétés de PSD rend difficile la prédiction des propriétés des matrices organiques en général, ce qui limite le choix de scintillateurs pour la détection de neutrons rapides. Dans ce sens, les mêmes auteurs montrent dans des travaux précédents qu'aucune différence de PSD n'est observée selon la méthode de croissance du monocristal pour des tailles et des puretés de monocristaux équivalentes (Zaitseva et al., 2009).

Par ailleurs, le spectre en longueur d'onde du monocristal mixte 9,10-diphénylanthracène stilbène, (Zaitseva et al., 2011a) montre un léger décalage de luminescence vers le bleu par rapport au spectre du stilbène pur. Par analogie avec le cas des scintillateurs liquides, le stilbène pourrait

agir comme fluorophore produisant la scintillation la plus efficace du fait de la diminution de la réabsorption dans la phase diluée.

Dans leurs travaux Brooks *et al.*, (Brooks, Pringle et Funt, 1960) testent trois scintillateurs, le NE-213, scintillateur industriel liquide connu pour être un bon discriminant, un monocristal de *trans*-stilbène, excellent discriminant, et enfin le "plastique 77". Ce dernier est synthétisé à partir des fluorophores, *p*-terphényle et POPOP et des solvants polystyrène et *p*-isopropylbiphényle, déjà présenté Figure 1.18. La forme du signal est analysée en sortie du photomultiplicateur (PMT) par un circuit sensible au déclin temporel de luminescence et non à la luminescence totale. C'est en détectant un  $\frac{dE}{dx}$  faible qu'une valeur négative sera rendue dans le cas d'une faible densité de dépôt d'énergie (interaction gamma) et à l'inverse un compte positif pour une haute densité (neutron). En sortie du PMT la constante temporelle de l'anode est constante, approximativement de  $10^{-8}$  s alors que le signal généré par un proton (après une interaction neutron) génère moins de lumière, dans un temps inférieur à  $10^{-8}$  s. C'est pourquoi une impulsion négative est obtenue en sortie après une interaction neutron. Après le passage du signal dans la dernière cathode, amplifié par la dynode, la constante de temps est supérieure à  $10^{-7}$  s et le signal est positif et composé majoritairement cette fois du signal neutron d'où la composante positive. Le système électronique décrit pour récupérer le signal dans les expériences de Brooks *et al.* apparait dans une de leur publication antérieure (Brooks, 1959). L'exploitation de ces données permet de récupérer des spectres temporels de déclin de luminescence correspondant à la nature de la particule incidente. La Figure 1.23 extraite de la publication de (Zaitseva et al., 2011a) décrit le schéma de principe de l'intégration de charge.

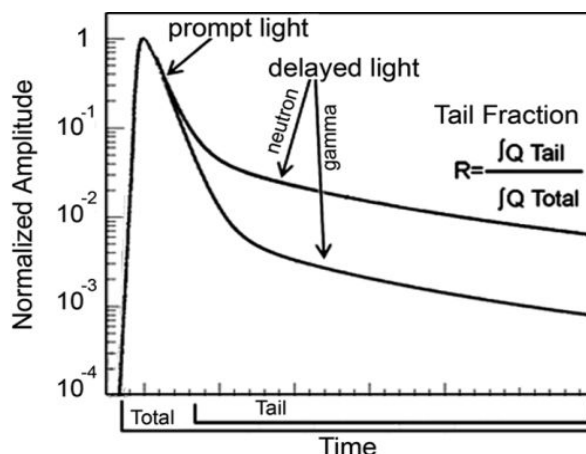


Figure 1.23 – Schéma d'intégration de charge classique pour discriminer les particules incidentes neutrons et gamma (Zaitseva et al., 2011a).

Afin de tester les trois types de matrices organiques mises en jeu, le plastique 77 dont le nom industriel est le NE-150, le stilbène (monocristal) et le NE-213 (liquide) sont irradiés avec une source

$^{60}\text{Co}$  et une source  $^{210}\text{Po}$ -Be. Leurs résultats de discrimination sont montrés Figure 1.24, qui représente la charge totale en fonction de la charge lente, donc le signal total en fonction du signal neutron.

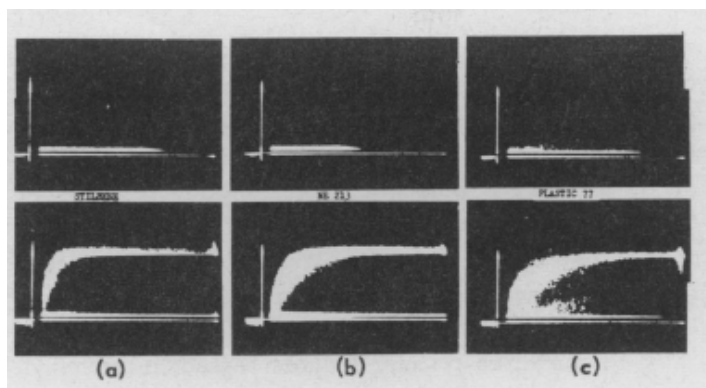


Figure 1.24 - Les figures du haut représentent les résultats gamma lors d'une irradiation avec une source  $^{60}\text{Co}$  et du bas lors d'une irradiation neutron+gamma avec une source  $^{210}\text{Po}$ -Be et de gauche à droite les résultats correspondent au stilbène (a), au NE-213 (b) et au plastique 77 (c) (Brooks, Pringle et Funt, 1960).

Les meilleurs résultats de discrimination sont obtenus avec le monocristal de stilbène mais on peut tout de même observer une assez nette séparation pour le plastique 77 avec lequel ils obtiennent une rejection des gamma de 55 % pour des énergies protons dès 500 keV comme le présente la Figure 1.25. Ce pourcentage représente le nombre de protons détectés au-dessus du biais fixé à 99 % d'électrons éliminés du signal en fonction de l'énergie électron et proton incidente.

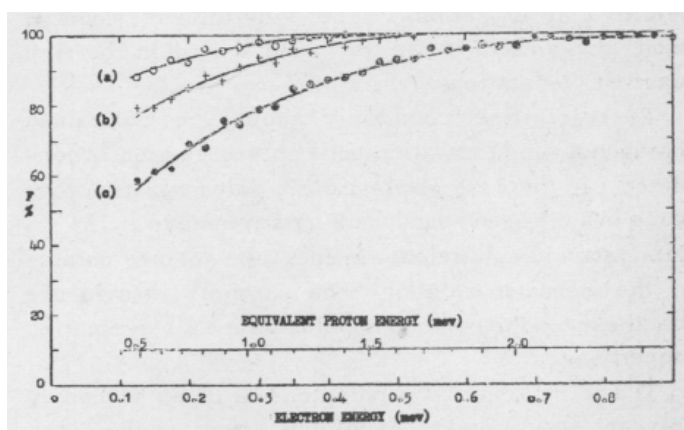


Figure 1.25 - Pourcentage de protons (neutrons) détectés au-delà d'un seuil fixé à 99 % d'électrons éliminés du signal en fonction de l'énergie électron déposée et proton équivalente pour le stilbène (a), le NE-213 (b) et le plastique 77 (c) (Brooks, Pringle et Funt, 1960).



Dans les travaux de Brooks *et al.* (Brooks, Pringle et Funt, 1960), leur critère de discrimination est un seuil  $\delta$  correspondant au pourcentage d'électrons (correspondant aux interactions gamma/scintillateur) rejeté par rapport au signal issu des protons de recul (interaction neutron/scintillateur). Les auteurs comparent les efficacités intrinsèques d'un scintillateur monocristallin (stilbène), liquide (NE-213) et le Plastique 77 (ou NE-150). Ils trouvent que pour des énergies de protons de recul au-delà de 2 MeV les trois scintillateurs se valent. Le Plastique 77 est moins efficace que les autres en dessous mais reste satisfaisant avec un seuil de rejection de 55 % à 0,5 MeV. Les résultats sont présentés Table 1.2.

Scintillateur organique	Proton de recul dès 0.5 MeV	Proton de recul dès 2 MeV
<i>trans</i> -stilbène (monocristal)	> 80 %	100 %
NE-213 (liquide)	≈ 80 %	100 %
Plastique 77 (ou NE-150)	> 55 %	100 %

Table 1.2 - Résultats de détection des neutrons rapides par les protons de recul pour des énergies partant de 0.5 MeV. Le critère d'efficacité est basé sur le pourcentage d'électrons (interactions gamma) séparé du signal protons (interactions neutrons).

Dans les travaux de Zaitseva (Zaitseva et al., 2012), il est montré qu'une structure monocristalline n'est pas nécessaire à une discrimination neutron/gamma efficace et qu'une structure amorphe peut l'être tout autant. Et au delà de l'obtention d'excellentes discriminations avec des scintillateurs liquides, ils obtiennent dans des plastiques des magnitudes de séparation du signal proches de celles atteintes en liquide.

Cependant, de manière général, il n'a jamais été clarifié pourquoi les plastiques qui ne diffèrent des monocristaux que par leur arrangement non-cristallin ne discriminent pas, et de même pourquoi les plastiques présentent des efficacités de séparations bien en dessous de celles des liquides (Winyard, Lutkin et McBeth, 1971 ; Hansen et al., 2000 ; Brooks, Pringle et Funt, 1960). Ces observations avaient mené à conclure que les plastiques n'étaient pas des candidats valables pour la détection de neutrons rapides (Birks, 1964 ; Brooks, 1979 ; Brooks, 1959 ; Phillips et Swank, 1953 ; Wright, 1956 ; Owen, 1958 ; Bollinger et Thomas, 1961 ; Knoll, 1989).

Avec le nouveau mélange de 2012 de Zaitseva (Zaitseva et al., 2012), polyvinyltoluène (PVT), PPO et 9,10-diphénylanthracène (DPA), la possibilité d'augmenter la concentration de fluorophore a permis d'obtenir des seuils de discrimination plus élevés que le Plastique 77, mais la comparaison de tels scintillateurs plastiques n'est pas évidente, ceux-ci n'étant pas constitués des mêmes matrices ni fluorophores.

Dans leurs travaux, Zaitseva *et al.* (Zaitseva et al., 2012) présentent d'abord des résultats obtenus sur des systèmes monocristaux mixtes. Ils relèvent une analogie entre des molécules de monocristal à basse concentration et du fluorophore lui aussi à basse concentration dans du solvant. Ils observent

qu'en augmentant le monocristal secondaire dans la structure cristalline l'apparition de PSD a lieu et donc suppose qu'en augmentant la concentration de fluorophore le même effet pourrait se produire en plastique. En effet en dopant leur plastique (polyvinyltoluène (PVT)) en fluorophore 2,5-diphényloxazole (PPO) à des concentrations allant jusqu'à 30 % ils atteignent d'excellentes efficacités de PSD. De précédentes mesures sur du PPO ou du 9,10-DPA montrent qu'ils ont tous deux des propriétés de PSD dans leur forme monocristalline (Hull et al., 2009) (Zaitseva et al., 2009).

Les propriétés de détection neutron des matrices testées sont étudiées avec une source neutron et gamma  $^{252}\text{Cf}$  blindée de 5,1 cm de plomb (Pb) ce qui permet de réduire le taux de production spontanée gamma au même ordre de grandeur que celui des neutrons spontanés. Les capacités discriminatrices des matrices organiques testées sont déterminées à partir de la méthode d'intégration de charge, par comparaison de la charge lente et de la charge totale. Plus le taux de TTA est grand lors d'interaction neutrons plus le lobe neutrons sera alimenté loin d'un lobe gamma et meilleure sera l'efficacité de discrimination.

Dans leurs travaux de 2012 (Zaitseva et al., 2012), ils obtiennent dans des solutions liquides d'excellentes efficacités de PSD avec des fluorophores 9,10-DPA et PPO dans du xylène. En effet l'efficacité de PSD dans les liquides à des concentrations si faibles de fluorophore peut être expliquée par un haut degré de diffusion qui facilite les interactions entre les états excités.

En considérant que des processus similaires puissent avoir lieu dans des milieux plastiques, nous pouvons nous attendre à ce que la concentration en fluorophore nécessaire doit être plus élevée à cause de la position figée des molécules dans un polymère et que cette concentration doit alors être plus proche de celle nécessaire dans des monocristaux mixtes que dans des solutions liquides.

Cependant, les fluorophores efficaces connus pour la scintillation sont par exemple le 9,10-DPA, le POPOP, le PBD ou le bis-MSB, ils ont une constante de solubilité très faible dans des monomères aromatiques tels que le styrène et le vinyltoluène précurseurs du polystyrène (PS) ou du polyvinyltoluène (PVT). Une exception est le PPO qui est très soluble dans le toluène et qui peut être utilisé jusqu'à 30 %. Ils obtiennent alors de bons résultats de discrimination sur le plastique PVT-PPO à différentes concentrations de 10 à 30 % comme nous pouvons l'observer sur la Figure 1.26.

Une nette augmentation de la PSD est aussi obtenue en ajoutant un fluorophore secondaire 9,10-DPA.

Le scintillateur plastique décrit dans les travaux de 2012 de Zaitseva *et al.* est un dérivé de l'unique scintillateur plastique qui présente des capacités de discrimination des signaux gamma pour la détection de neutrons rapides déjà développé en 1960 par Brooks *et al.* (Brooks, Pringle et Funt, 1960). En effet dans la Table 1.3 une comparaison des compositions des scintillateurs plastiques Plastique 77 et du Plastique PVT-PPO est donnée.

Le PVT possède un meilleur rendement quantique de fluorescence que le PS mais en revanche le PVT vieillit plus vite que le PS (Sandler et al., 1960). Dans les deux cas un fluorophore primaire en forte concentration est présent. Nous ne connaissons pas encore très bien l'utilité des deux

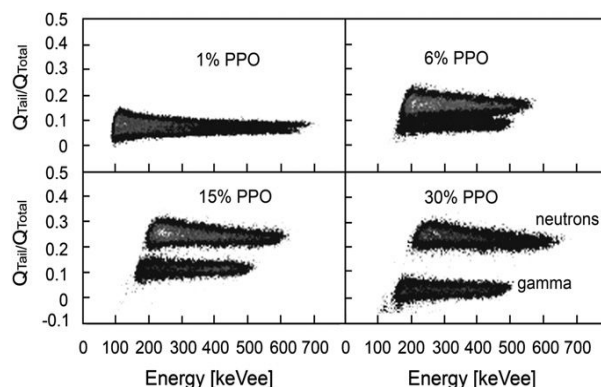


Figure 1.26 – Exemples de PSD neutron/gamma expérimentales d'un plastique PVT-PPO pour plusieurs concentrations de PPO, 1, 6, 15, 30 % montrant une augmentation de la PSD avec l'augmentation de la concentration de fluorophore. Rapport de l'intégration de la charge lente sur la charge totale en fonction de l'énergie électron équivalente en keVee (Zaitseva et al., 2012).

Nature	Plastique 77 (NE-150)	Plastique PVT-PPO-DPA
Solvant	Polystyrène (PS)	Polyvinyltoluène (PVT)
Fluorophore(s) primaire(s)	10 wt% d' Isopropylbiphényle 35 mg/L de <i>p</i> -terphényle	30 % de 2,5-diphényloxazole (PPO)
Fluorophore secondaire	0,5 mg/L de 1,4-bis(5-phényl-2-oxazolyl) benzène (POPOP)	0,2 % de 9,10-diphénylanthracène (DPA)

Table 1.3 – Compositions des scintillateurs plastiques 77 (NE-150) et PVT-PPO.

fluorophores primaires dans le Plastique 77. Et pour finir les fluorophores secondaires permettent de décaler les longueurs d'émissions vers 420 nm.

Dans notre laboratoire, des scintillateurs plastiques dont les efficacités seront relatées dans cette thèse et déjà présentées dans l'article de Blanc (Blanc et al., 2014b) permettent d'atteindre des degrés de discrimination de l'ordre de ce qui est déjà commercialisé.

Ces similarités montrent bien le fait que ce nouveau scintillateur décrit dans les travaux de Zaitseva (Zaitseva et al., 2012) et comparé au scintillateur déjà décrit par Brooks en 1960 (Brooks, Pringle et Funt, 1960) ne représente pas une réelle avancée et les phénomènes qui expliquent les différences observées entre des scintillateurs organiques liquides et plastiques et qui permettraient de choisir alors des composés organiques adaptés n'ont pas encore été expliquées. Les travaux de Zaitseva ont servi de base au développement industriel des scintillateurs commerciaux le EJ-299-33 et le EJ-299-34, dont une photographie est déjà présentée à la Figure 1.21.

Ces scintillateurs plastiques équivalents sont donc les seuls, sans que les raisons qui les rendent si uniques ne soient connues, qui aujourd'hui discriminent, tout en restant moins performant que les technologies liquides ou monocristaux.

Très récemment, en 2014, des méthodes calculatoires permettant la simulation par le code de calcul GEANT4 et la détermination de l'efficacité de discrimination  $n/\gamma$  des scintillateurs organiques ont été développées (Hartwig et Gumplinger, 2014) en spécifiant les caractéristiques physiques et géométriques du scintillateur. L'accord expérimental de ces simulations n'a été démontré qu'en se basant sur la réponse d'un scintillateur liquide.

Le chapitre suivant s'attache à analyser la luminescence induite notamment par les rayonnements ionisants. Il sert de travail préparateur à la mise en oeuvre de ces méthodes de discrimination  $n/\gamma$ .



## Chapitre 2

# Photoluminescence et luminescence induite par les rayonnements ionisants

### 2.1 Introduction

Les matériaux organiques sont caractérisés d'un point de vue optique et de détection, notamment au travers de leur évaluation en terme d'efficacité de discrimination neutron/gamma basée sur la forme du signal, connu sous le nom de *Pulse Shape Discrimination* (PSD). Les propriétés spectrales d'émission et d'absorption sont présentées ainsi que la réponse de ces matériaux sous l'effet des rayonnements.

Les scintillateurs organiques étudiés sont divisés en deux catégories : les scintillateurs commerciaux et les scintillateurs synthétisés au sein de notre laboratoire.

Ce chapitre porte sur la préparation et la caractérisation d'une variété de scintillateurs plastiques. Nous avons en particulier réussi à développer un plastique avec de très bonnes propriétés de PSD au niveau de ceux commercialisés. Différentes combinaisons de fluorophores primaires et secondaires ont été testées dans des polymères chimiquement modifiés. Ces matériaux sont stables dans le temps, les plus vieux synthétisés il y a 5 ans, sont toujours transparents et n'ont pas perdu leurs propriétés originelles de PSD, y compris ceux préparés à concentration élevée de fluorophore. Nous avons accompli la préparation d'un échantillon de diamètre ( $\varnothing$ ) 109 mm et de hauteur (h) 114 mm ( $\approx 1$  L) présenté Figure 2.1. Nous verrons que d'une manière générale les plastiques sont sous la forme d'une matrice polymère et d'un fluorophore primaire hautement concentré auxquels est ajouté un fluorophore secondaire comme décaleur de longueur d'onde.

En se basant sur les informations des publications de Brooks *et al.* et Zaitseva *et al.* ces scintilla-



Figure 2.1 – Photographie d'un scintillateur plastique du laboratoire  $\varnothing$  109 mm  $\times$  hauteur (h) 114 mm ( $\approx$  1 L).

teurs plastiques ont pu être reproduits à des fins de comparaison avec nos propres scintillateurs. Nous avons réussi à optimiser les propriétés chimiques du scintillateur de Brooks et notamment sa stabilité. Une variété de scintillateurs plastiques dérivés de la formule de Brooks ont été préparés pour prendre en considération les observations et problèmes énoncés lors de ces travaux. L'efficacité de PSD des scintillateurs liquides et plastiques commerciaux, respectivement le BC-501A de très grande efficacité, et l'EJ-200 de très faible efficacité, a été déterminée pour comparaison ultime. La comparaison avec des scintillateurs plastiques commerciaux, EJ-299-33 et EJ-299-34 (basés sur la formule de Zaitseva (Zaitseva et al., 2012)), a également été réalisée.

## 2.2 Présentation des scintillateurs caractérisés

La Table 2.1 résume les caractéristiques des 4 scintillateurs commerciaux étudiés et du pT-Cristal qui n'est pas commercial et qui provient de l'*Institute for Scintillation Materials of National Academy of Sciences of Ukraine*.

La Table 2.2 résume les caractéristiques des 15 scintillateurs synthétisés au laboratoire. Les Tables 2.3 et 2.4 résument quant à elles les caractéristiques des scintillateurs basés principalement sur les formulations de Brooks (Brooks, Pringle et Funt, 1960) et de Zaitseva (Zaitseva et al., 2012) et synthétisés au laboratoire.

Les lettres utilisées correspondent à la première ou aux quelques premières lettres de la molécule

Scintillateur	Observations
EJ-200	Scintillateur plastique d'Eljen Technologies, référence d'un non-discriminant (Blanc et al., 2014a)
EJ-299-33	Scintillateur plastique, référence d'un très discriminant, dérivé des travaux de Zaitseva
EJ-299-34	Scintillateur plastique, référence d'un très discriminant, dérivé des travaux de Zaitseva
pT-Cristal	Scintillateur plastique Polysiloxane contenant des grains de monocristaux de <i>p</i> -terphenyle de l' <i>Institute for Scintillation Materials of National Academy of Sciences of Ukraine</i> (Karavaeva et Tarasenko, 2009 ; Iwanowska et al., 2011)
BC-501A	Scintillateur liquide de Saint-Gobain, référence d'un matériau très discriminant (Guerrero et al., 2008)

Table 2.1 – Liste des scintillateurs plastiques et liquides commerciaux utilisés dans cette thèse.

chimique concernée dans l'ordre de la matrice (ou du solvant), du fluorophore primaire et du secondaire. Dans ces tables, les concentrations de fluorophore primaire sont données en pourcentage massique. Les concentrations de POPOP sont données au 100<sup>ème</sup> de pourcentage massique. Les fluorophores secondaires sont considérés comme des décaleurs de longueur d'onde et sont donc différenciés des fluorophores primaires qui peuvent être au nombre de deux. La matrice Polystyrène (PS) peut être homopolymérique ou réticulée de deux manières auxquelles nous ferons référence comme T0 pour le type pur, T1 pour le premier type de réticulation et T2 pour le deuxième [ex. : Une matrice polystyrène réticulée de type 1 (à l'aide de 20 % de Diméthacrylate de 1,4-butanediyle) dont le fluorophore primaire est du biphenyle à 17 % en masse (wt%) avec 0,05 wt% de POPOP sera notée T1-B17-P5].

Les monomères styrène, vinyltoluène, méthacrylate de méthyle ont été achetés chez Sigma-Aldrich et fraîchement distillés sur CaH<sub>2</sub> avant d'être utilisés. Le 1,4-Bis(5-phényl-2-oxazolyl)benzène (POPOP), le 9,10-diphénylanthracène (DPA), le *p*-vinylbiphényle et le *p*-terphényle ont aussi été achetés chez Sigma-Aldrich. Le 4-isopropylbiphényle a été acheté chez Alfa Aesar. Le 2,5-Diphényloxazole (PPO) a été acheté chez Acros ou Sigma-Aldrich. Toutes les molécules fluorescentes ont été utilisées telles qu'elles ont été reçues à l'exception du *p*-vinylbiphényle qui a été purifié par une chromatographie sur gel de silice.

Le procédé global pour la préparation des scintillateurs plastiques est le suivant : dans un ballon préalablement flammé, les poudres sont solubilisées dans les liquides en présence d'argon (Ar). Les gaz résiduels sont ensuite supprimés par dégazages multiples sous vide. La solution est



ensuite versée avec précaution dans un moule adapté puis la polymérisation est conduite. Une fois terminée, le moule est cassé et le scintillateur obtenu après polissage. La préparation de ces matériaux a récemment été brevetée (Hamel et al., 2013a).

## 2.3 Conditions de mesures des scintillateurs

Les conditions de mesures des scintillateurs (taille, enrobage réfléchissant et dégazage) sont précisées dans chaque partie dédiée aux résultats expérimentaux. L'enrobage diffusant est soit de la peinture  $\text{TiO}_2$  (3 couches d'EJ-510, Eljen Technologies), soit du ruban Teflon. Dans le cas des plastiques ils sont toujours dégazés avant polymérisation. Les plastiques sont tous de géométrie cylindrique et les liquides peuvent être dans des cellules cylindriques ou spectroscopiques dont les dimensions seront alors précisées. Nous fournirons donc le diamètre ( $\varnothing$ ) et la hauteur (h) de l'échantillon liquide ou plastique dans la suite de ce travail.

## 2.4 Dispositifs expérimentaux

### 2.4.1 Photoluminescence

#### Mesures d'Émission au Spectrofluorimètre

Les mesures réalisées au spectrofluorimètre Horiba Jobin-Yvon, Fluoromax 4P, permettent d'obtenir des spectres d'émission ou d'excitation pour des matériaux fluorescents. Dans le cas d'un spectre d'émission, la longueur d'onde d'excitation est fixée et la longueur d'onde d'émission varie, nous obtenons ainsi le spectre d'intensité de l'émission.

#### Mesures d'Absorption au Spectrophotomètre

Les mesures réalisées au spectrophotomètre, Jenway 6715, permettent d'obtenir des spectres d'absorption de 200 à 800 nm. Le spectre d'absorption relie la densité optique ou la transmission à la longueur d'onde. Les matériaux dont les spectres sont présentés dans ce chapitre sont sélectionnés selon la pertinence de l'information que nous pouvons ou pourrions en tirer dans cette thèse.

#### Mesures de durée de vie

Les mesures sont réalisées avec la méthode de comptage de photon unique corrélé en temps (*Time-Correlated Single-Photon-Counting*, TCSPC) (Szczeniak et al., 2010) au laboratoire PPSM à l'École Normale Supérieure de Cachan (ENS Cachan)<sup>1</sup>. Cette technique est utilisée pour déterminer les durées de vie des états singulets (désexcitation de  $S_1$  à  $S_0$ ) des molécules fluorescentes des scintillateurs plastiques et liquides testés. Le dispositif expérimental est constitué d'un laser Titane-Saphire Tsunami (Ti :Sa) Spectra-Physics pompé par Millennia Xs laser à 82 MHz, dont la fréquence

---

1. Laboratoire Photophysique et Photochimie Supramoléculaire et Macromoléculaire (PPSM) UMR 8531.

de répétition est diminuée à 4 MHz à l'aide d'un sélecteur d'impulsions. La largeur des impulsions est d'approximativement 500 fs et un cristal permettant de doubler la fréquence est utilisé pour atteindre une excitation à 360 nm. La puissance est 20–30 mW sur le fondamental (4 MHz) et à 360 nm elle est inférieure à 1 mW. L'émission est observée vers 420 nm, longueur d'onde à laquelle il est possible d'identifier l'émission de la dernière molécule, pour l'ensemble des scintillateurs traités. L'échantillon de référence est une solution composée de POPOP dans du cyclohexane (absorption maximum  $< 0,1$  pour éviter une réabsorption du matériau). Le signal de luminescence est collecté à  $90^\circ$  par un PMT (Hamamatsu MCP R3809U) et un monochromateur. Les données sont collectées à l'aide d'un système TCSPC (*Becker and Hickl GmbH*). L'analyse est réalisée à l'aide du logiciel *Globals software* du *Laboratory of Fluorescence Dynamics (LFD)*. La fonction d'ajustement (*fit*) pour la détermination des déclin est présentée dans l'équation 2.1.

$$I_t = \sum_i S A S_i \times \exp \left[ \frac{-t}{\tau_i} \right] \quad (2.1)$$

## 2.4.2 Luminescence induite par les rayonnements ionisants

### Mesures de rendements lumineux au NCBJ

Des rendements absolus de lumière (LO pour *Light Output*) d'une série de scintillateurs ont été réalisées à Varsovie (Pologne) dans le cadre d'une collaboration Européenne, Polonium, au *National Center for Nuclear Research (NCBJ)*. Ces expériences sont réalisées sous irradiation gamma à l'aide des sources,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$  et  $^{22}\text{Na}$ , d'intensité respectivement 380 kBq, 400 kBq, 130 kBq et 350 kBq (le 17/09/2013). Le dispositif expérimental est présenté Figure 2.2.

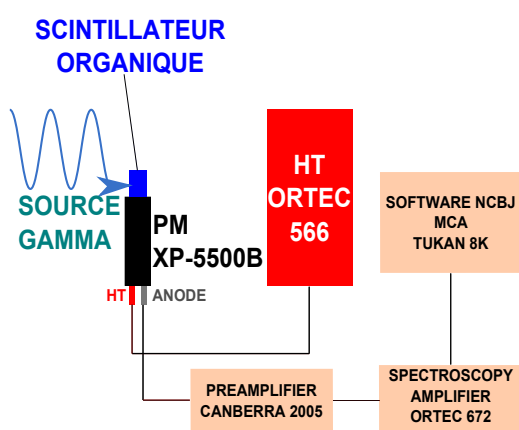


Figure 2.2 – Diagramme du dispositif expérimental pour la mesure du rendement lumineux absolu (LO). Mesures réalisées au NCBJ en Pologne.

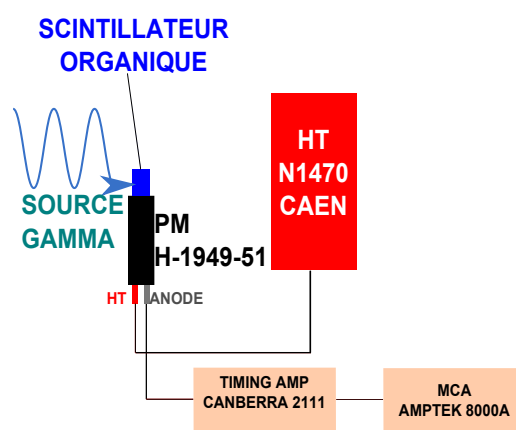


Figure 2.3 – Diagramme du dispositif expérimental pour la mesure du rendement lumineux absolu. Mesures réalisées au laboratoire.

Les scintillateurs sont d'abord fixés par un dispositif mécanique ad hoc sur la photocathode du PMT. Ils sont ensuite contenus dans une capsule en aluminium qui correspond au diamètre du PMT ( $\approx 50$  mm) afin de les isoler de toute lumière parasite. Les sources gamma sont posées sur la capsule à quelques centimètres des échantillons. À l'interface avec le PMT, le scintillateur est recouvert de graisse optique Babysole Öl M (viscosité 600 000). Le PMT est de marque Photonis, XP5500-B sous haute tension négative à -1200 V, -1300 V ou -1500 V. Le signal d'anode est relié au préamplificateur CANBERRA 2005 et à l'amplificateur spectroscopique ORTEC 672. Le signal en sortie est traité par un analyseur multi voies (MCA) TUKAN 8K développé au NCBJ.

Le PMT XP5500-B présente une grande efficacité quantique centrée dans le bleu, donc particulièrement bien adaptée aux scintillateurs étudiés. Son efficacité est décrite dans les travaux de Swiderski *et al.* avec un rendement quantique de 35 % (Swiderski et al., 2007) à 420 nm.

### Mesures de rendements Lumineux au Laboratoire

Le montage expérimental des expériences réalisées au NCBJ a été reproduit dans notre laboratoire au CEA Saclay. Ces expériences sont réalisées sous irradiation gamma à l'aide d'une source  $^{22}\text{Na}$  (9,75 MBq le 07/11/2011) et d'un PMT sous HT négative à -2000 V. À l'interface avec le PMT le scintillateur est recouvert de graisse optique Rhodorsil RTV 141A<sup>2</sup> choisie pour sa transparence aux longueurs d'onde d'émission des matériaux étudiés et sa bonne transmission optique. Le dispositif expérimental est présenté Figure 2.3.

Le PMT utilisé est un Hamamatsu, H1949-51. Les scintillateurs organiques sont posés et fixés sur la photocathode de diamètre de 50 mm. Le système [PMT, Scintillateur] est placé dans une boîte imperméable à la lumière qui elle-même se trouve dans une salle conservée dans le noir. Les sources gamma sont posées à environ 5 cm des échantillons. Une impédance de  $50 \Omega$  est apposée sur le signal d'anode, celle-ci est reliée à un amplificateur temporel CANBERRA 2111. Le signal en sortie est traité par un MCA Amptek 8000A. La sensibilité de notre PMT H1949-51 s'étend de 300 nm à 650 nm avec un maximum à 420 nm<sup>3</sup>. Nous observons sur la Figure 2.4 la courbe de l'efficacité quantique de notre PMT (courbe D correspondant à la photocathode de type Bialkali) en fonction de la longueur d'onde d'émission<sup>4</sup>, sa réponse spectrale est particulièrement adaptée pour l'utilisation de scintillateurs plastiques. Ses spécifications techniques sont présentées sur la Figure 2.5.

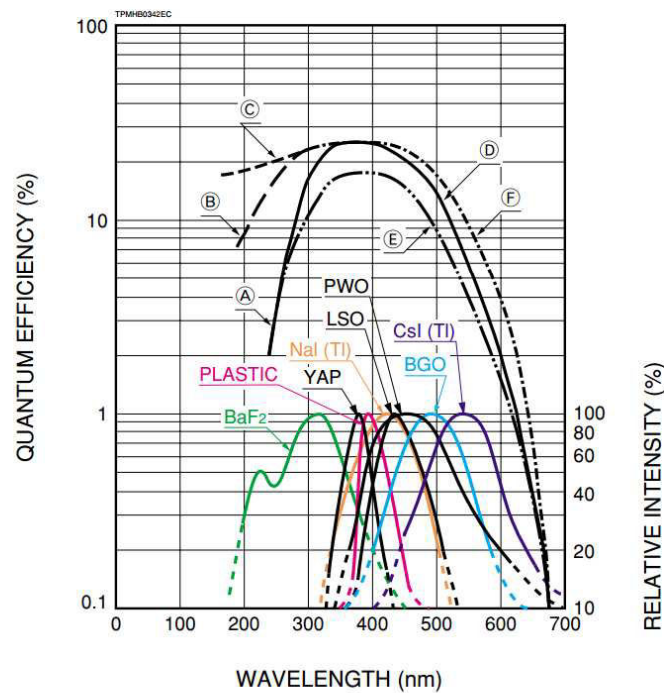
### Méthode de détermination du rendement lumineux

Les spectres sont mesurés à l'aide d'une source gamma. Une mesure sans source ni scintillateur est également réalisée afin d'obtenir la réponse intrinsèque du PMT. Le rendement lumineux absolu (Abs LO) correspond au nombre de photoélectrons par unité d'énergie des particules incidentes ( $E_i$ ),

2. <http://www.melpro.fr/artweb/pdf/rhodoesilRTV141.pdf> (dernier accès le 10 mars 2014)

3. <http://www.hamamatsu.com/jp/en/product/category/3100/3002/H1949-51/index.html> (dernier accès le 17 février 2014)

4. [http://neutron.physics.ucsb.edu/docs/High\\_energy\\_PMT\\_TPMO0007E01.pdf](http://neutron.physics.ucsb.edu/docs/High_energy_PMT_TPMO0007E01.pdf) (dernier accès le 3 mars 2014)



- Ⓐ: Borosilicate Glass
- Ⓑ: UV Glass
- Ⓒ: Synthetic Silica
- Ⓓ: Bialkali Photocathode
- Ⓔ: High Temp. Bialkali Photocathode
- Ⓕ: Extended Green bialkali photocathode

Figure 2.4 – Sensibilité spectrale du PMT H1949-51 (de type Bialkali, courbe D).

exprimée en MeV. La méthode utilisée est décrite dans les travaux de Bertolaccini (Bertolaccini, Cova et Bussolatti, 1968).

Tout d'abord il faut évaluer l'amplitude de l'avalanche dans le PMT exprimée en nombre de canaux pour des événements dus à un seul électron (Bauleo et al., 2004). Cette mesure du pic électron unique (*Single Electron Peak*, SEP) est réalisée *via* le spectre en énergie sans source ni scintillateur. En effet, dans le PMT se produisent des émissions thermo-ioniques des électrons dans la photocathode. Nous présentons en Figure 2.6 la réponse du PMT H1949-51 (CEA) quand ni source ni scintillateur ne sont apposés sur le PMT pour 4 gains différents, le SEP est le pic qui se déplace de manière proportionnelle au gain.

Les fronts Compton sont formés par l'énergie du gamma émis ( $E_\gamma$ ) qui n'est pas totalement absorbée dans le scintillateur. La position des Fronts Compton (*Compton Edge*, CE) des mesures avec sources gamma, est déterminée à 80 % du déclin (Swiderski et al., 2010). Les énergies gamma

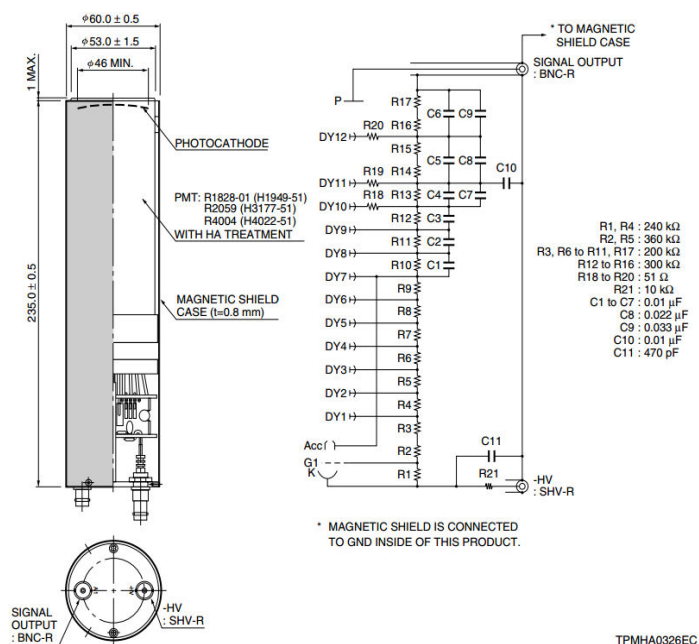


Figure 2.5 – Spécifications techniques du PMT H1949-51.

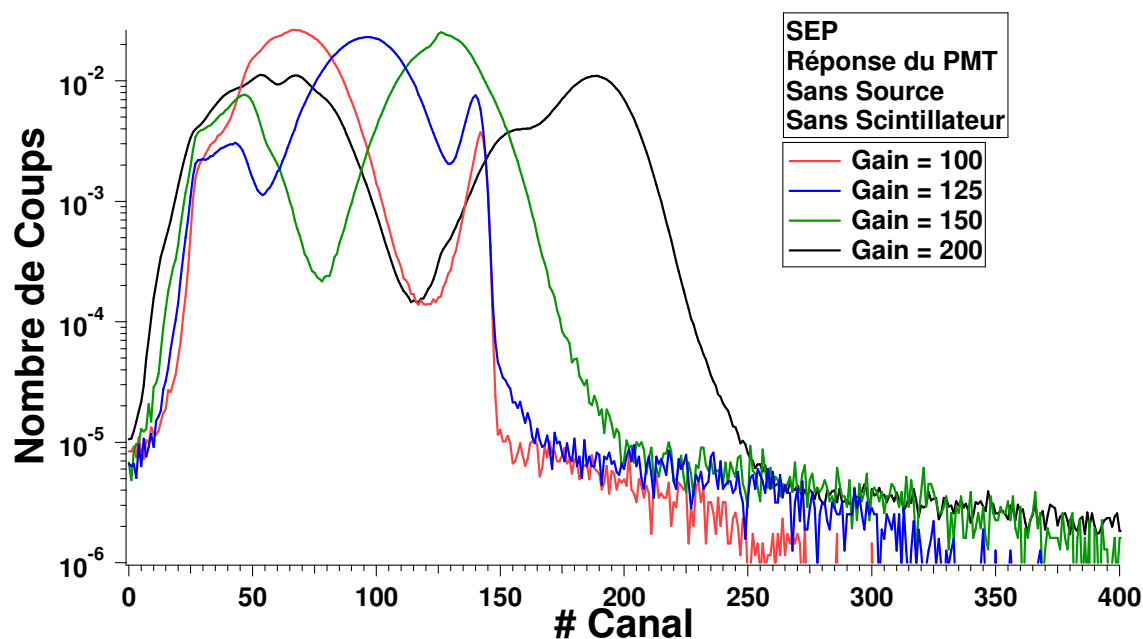


Figure 2.6 – Détermination de la position du *Single Electron Peak* (SEP) : Réponse thermoionique du PMT H1949-51 réalisée au laboratoire (CEA) quand ni scintillateur ni source ne sont apposés sur le PMT.

( $E_\gamma$ ) et Compton ( $E_{CE}$ ) des diverses sources utilisées dans ce travail sont présentées Table 2.5 à l'exception de la source d' $^{241}\text{Am}$  dont l'énergie,  $E_\gamma$ , plus basse que pour les autres sources, est absorbée totalement.

Les  $E_{CE}$  sont définis dans l'Équation 2.2 où  $\theta$  est choisi à  $180^\circ$  quand les  $\gamma$  sont considérés comme rétro-diffusés (Gilmore et Hemingway, 1995).

$$E_{CE} = E_\gamma \times \left[ 1 - \frac{1}{1 + E_\gamma \times \frac{1 - \cos\theta}{m_e \times c^2}} \right] \quad (2.2)$$

L'expression MeVee sera désormais utilisée, pour MeV exprimé en électron équivalent lorsque nous nous exprimons en terme d'interaction gamma avec le milieu organique.

Pour localiser le CE un fit Gaussien décrit par l'Équation 2.3 est appliqué.

$$f(x) = w[0] + w[1] \times \exp \left[ - \left( \frac{x - w[2]}{w[3]} \right)^2 \right] \quad (2.3)$$

Où  $w[0]$ ,  $w[1]$ ,  $w[2]$  et  $w[3]$  sont respectivement le courant d'obscurité, l'amplitude, le maximum et la largeur de la gaussienne. La position du CE en abscisse des spectres en énergie,  $x_{CE}$  est donc obtenue en prenant  $f(x)$  à 80 % de son maximum,  $y_{max}$  comme décrit dans l'Équation 2.4.

$$x_{CE} = w[2] + w[3] \times \sqrt{-\ln \left[ \frac{0.8 \times y_{max} - w[0]}{w[1]} \right]} \quad (2.4)$$

Dans le cas de la source d' $^{241}\text{Am}$  où le pic qui se construit est le pic d'énergie totale (*Full Energy Peak*, FEP). Le rendement lumineux absolu (Abs LO) est calculé *via* l'Équation 2.5 où les gains sont ceux appliqués à l'amplificateur.

$$\text{Abs LO (Photoe}^-/\text{MeVee)} = \frac{\frac{\# \text{ Canal CE}}{\text{Gain CE}} \times \frac{\text{Gain SEP}}{\# \text{ Canal SEP}}}{E_i} \quad (2.5)$$

Le rendement lumineux (LO) est le nombre de photons par MeVee, qui est le Abs LO corrigé par la sensibilité de la photocathode du PMT, l'efficacité quantique ( $QE_{\text{PMT}}$ , *Quantum Efficiency*) comme exprimé dans l'Équation 2.6.

$$\text{LO (Photons/MeVee)} = \frac{\text{Abs LO}}{QE_{\text{PMT}}} \quad (2.6)$$

L'estimation du  $QE_{\text{PMT}}$  est généralement fournie avec une erreur de  $\pm 10\%$  qui est augmentée par l'erreur sur la position des CE, SEP et FEP ainsi que par les erreurs intrinsèques aux montages expérimentaux et au bruit lumineux résiduel parasite. Les LO sont donc rendus avec une erreur estimée à  $\pm 20\%$ . Les QE des PMTs utilisés sont résumés dans la Table 2.6.

### Étude des formes brutes après irradiation gamma et neutron/gamma

Les formes brutes en sortie du PMT sont analysées sans traitement numérique. Des scintillateurs sont mesurés sous irradiation gamma à l'aide des sources  $^{22}\text{Na}$  (9,75 MBq le 07/11/2011) et neutrons/gamma  $^{241}\text{AmBe}$  à 0,45 GBq ( $1,8 \times 10^7$  n/s le 29/05/13) placées à 5 cm du scintillateur sans blindage. Les scintillateurs sont recouvert de graisse optique Rhodorsil (RTV 141A) à l'interface avec le PMT H1949-51. Le dispositif expérimental est présenté en Figure 2.7.

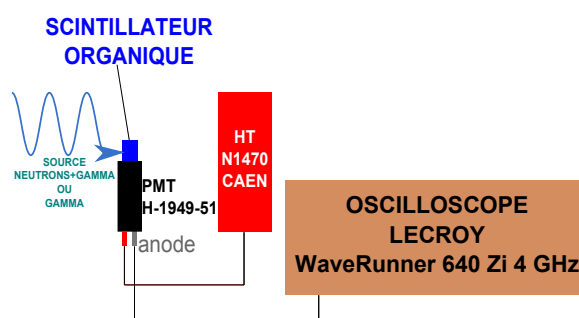


Figure 2.7 – Diagramme du dispositif expérimental pour la mesure des formes brutes en sortie du PMT H1949-51.

Le dispositif d'acquisition de la lumière est le même qu'en mesure de LO au laboratoire. Une impédance de  $50 \Omega$  est apposée sur le signal d'anode relié à un oscilloscope Lecroy WaveRunner 640 Zi 4 GHz. Le PMT est sous HT négative à  $-2000$  V.

## 2.5 Résultats

### 2.5.1 Photoluminescence

#### Mesures de l'Émission au Spectrofluorimètre de Scintillateurs Commerciaux

Les spectres d'émission du BC-501A et de l'EJ-200 sont présentés en Figures 2.8 et 2.9. Quelle que soit la longueur d'onde d'excitation, de 266 à 330 nm, le spectre d'émission du BC-501A présente la même structure. Concernant l'EJ-200, il varie selon la longueur d'onde d'excitation. Deux bandes d'émissions sont observées lorsque nous excitions à 266 nm.

Dans le cas du BC-501A une seule espèce émettrice apparaît à environ 420 nm pour une excitation à 266 nm. Dans le cas de l'EJ-200, deux espèces émettrices sont extraites avec des émissions centrées à  $\approx 345$  nm et  $\approx 420$  nm pour une excitation à 266 nm. L'excitation à 350 nm ne permet d'induire que l'émission de la composante de plus grande longueur d'onde. Les transferts d'énergie apparaissent donc être moins efficaces dans le cas du plastique.

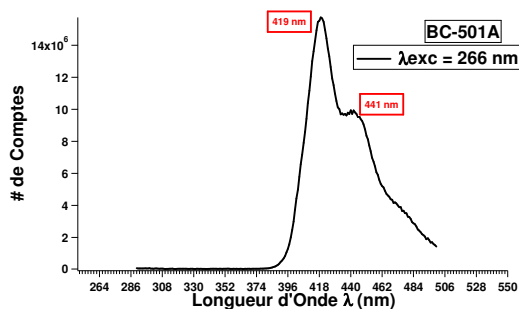


Figure 2.8 – Spectre d'émission du BC-501A pour une excitation fixée à 266 nm.

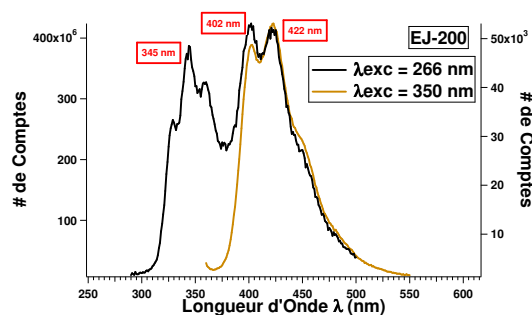


Figure 2.9 – Spectre d'émission de l'EJ-200 pour des excitations fixées à 266 nm et 350 nm.

### Mesures d'Émission au Spectrofluorimètre de Scintillateurs du laboratoire

L'excitation est fixée à 260 nm. Les spectres obtenus pour les scintillateurs du laboratoire sont présentés en Figure 2.10. Pour les scintillateurs binaires, les transferts sont meilleurs de la matrice vers le fluorophore primaire quand la concentration de fluorophore primaire augmente de T1-B5 à T1-B17. Dans le cas du T1-B17 nous voyons un très bon transfert d'énergie où la composante du PS à presque disparu. En effet dans les travaux de Clapp *et al.* (Clapp, Medintz et Mattoussi, 2006), ils passent en revue différents systèmes donneurs/accepteurs entre lesquels des transferts de type Förster ont lieu, ils sont démontrés plus efficaces quand la concentration de l'accepteur augmente.

Dans le cas des scintillateurs ternaires, en présence de POPOP, les transferts s'améliorent du fluorophore primaire au secondaire de T1-B17-P10 à T1-B17-P20 avec la concentration de secondaire qui augmente.

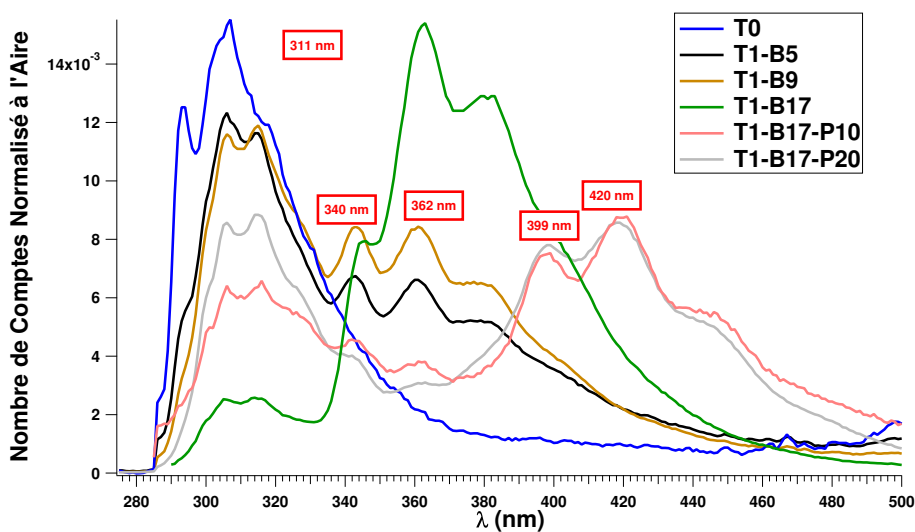


Figure 2.10 – Spectres d'émission des scintillateurs du laboratoire.



Le spectre du liquide Tolu-Nap (Hamel et Normand, 2008) ainsi que du solvant seul (toluène, Tolu) est présenté Figure 2.12. La présence des 1,8-naphtalimides (Tolu-Nap) permet d'améliorer le rendement de lumière en plus de décaler l'émission. Le schéma du 4-éthoxy-*N*-(2',5'-di-*t*-butylphényl)-1,8-naphtalimide est présenté Figure 2.11.

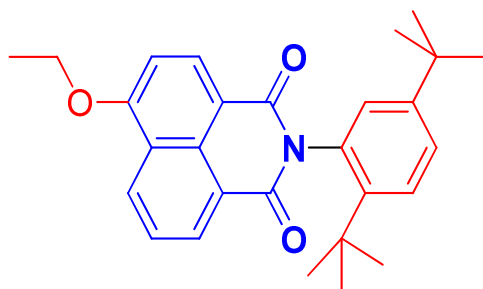


Figure 2.11 – Schéma de la structure chimique du 4-éthoxy-*N*-(2',5'-di-*t*-butylphényl)-1,8-naphtalimide.

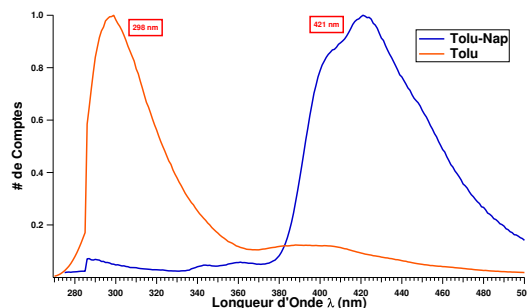


Figure 2.12 – Spectres d'émission du scintillateur liquide du laboratoire Tolu-Nap et du solvant seul (Tolu).

Le spectre d'émission du scintillateur plastique du laboratoire T1-iP10-pT10-P est présenté Figure 2.13. Nous retrouvons les pics vibrationnels du POPOP à 357 nm, 417 nm et 450 nm, et aux plus basses longueurs d'onde une bande d'émission correspondant aux fluorophores primaires. L'intensité des deux bandes est équivalente. Ceci indique que les transferts des fluorophore secondaires vers le POPOP ne sont pas aussi efficaces dans ce matériau à ces concentrations que pour les composés ternaires précédents.

Les spectres d'émission des scintillateurs plastiques du laboratoire Z et Z-DPA sont présentés Figure 2.14. Dans le cas de ces scintillateurs, lors de l'ajout du DPA, un transfert d'énergie du primaire favorise l'émission du fluorophore secondaire de manière efficace.

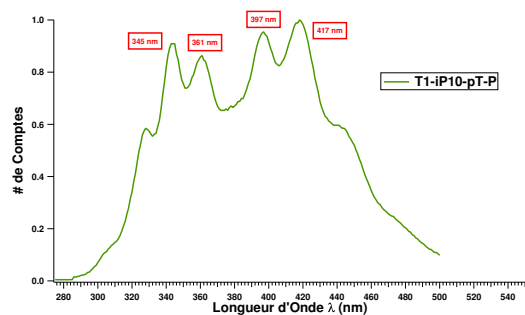


Figure 2.13 – Spectre d'émission du scintillateur du laboratoire synthétisé sur la base des travaux de Brooks.

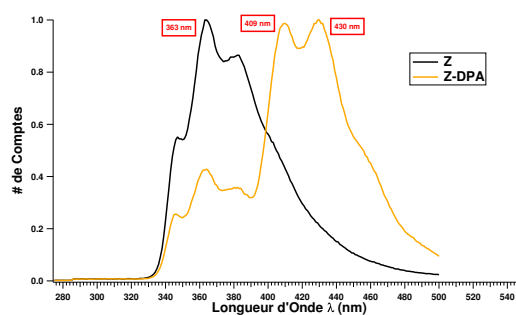


Figure 2.14 – Spectres d'émission des scintillateurs du laboratoire synthétisés sur la base des travaux de Zaitseva.

### Mesures d'Absorption au Spectrophotomètre des Scintillateurs Commerciaux

La Figure 2.15 présente l'absorbance des scintillateurs EJ-200 et BC-501A. Les spectres montrent une absorption jusqu'à approximativement 400 nm. Ceci correspond aux fluorophores dispersés dans la matrice ou le solvant. Dans le cas du liquide, l'absorption sature pour les longueurs d'onde inférieures à 400 nm.

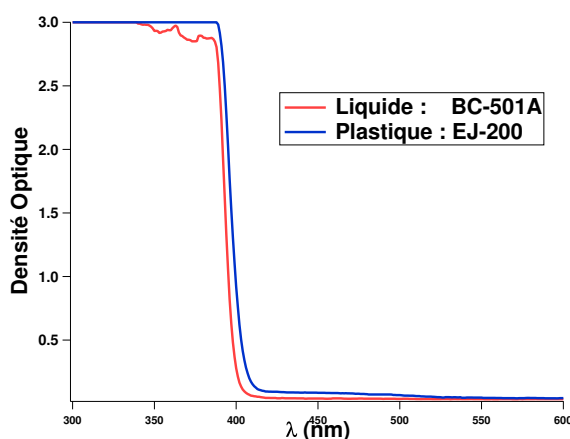


Figure 2.15 – Spectres d'absorption des scintillateurs EJ-200 (épaisseur 5 mm) et BC-501A (cellule spectroscopique de 1 mm d'épaisseur).

### Mesures d'Absorption au Spectrophotomètre des Scintillateurs du Laboratoire

La Figure 2.16 présente l'absorbance de scintillateurs du laboratoire où l'on fait varier la concentration de fluorophore primaire. Ils absorbent tous jusqu'à environ 375 nm. À la plus forte concentration de biphenyle présentée, T1-B17 est le plus absorbant avec une DO > 3. Pour T1-B5 et T1-B9 les absorptions sont équivalentes. Le spectre du polystyrène seul est donné pour comparaison. Pour T1-B5 et T1-B9, nous voyons une absorption plus importante après 310 nm mais les bandes d'absorption se distinguent mal ce que l'on peut attribuer à la diffusion de l'échantillon, effet visible notamment sur les spectres aux grandes longueurs qui ne se rejoignent pas.

La Figure 2.17 présente l'absorbance de scintillateurs du laboratoire où nous faisons varier la concentration de fluorophore secondaire. En présence de POPOP (T1-B17-P10 ou T1-B17-P20) les scintillateurs absorbent jusqu'à  $\approx 420$  nm.

La Figure 2.18 présente l'absorbance du scintillateur liquide du laboratoire et du solvant seul. Le toluène seul absorbe jusqu'à  $\approx 300$  nm, et en présence de fluorophore primaire jusqu'à  $\approx 400$  nm.

### Mesures de durée de vie sur des Scintillateurs Commerciaux

Les résultats de durées de vie du BC-501A et de l'EJ-200 sont présentés Figure 2.19 et Table 2.7, la fonction de l'ajustement des déclin est donnée précédemment dans l'Équation 2.1.

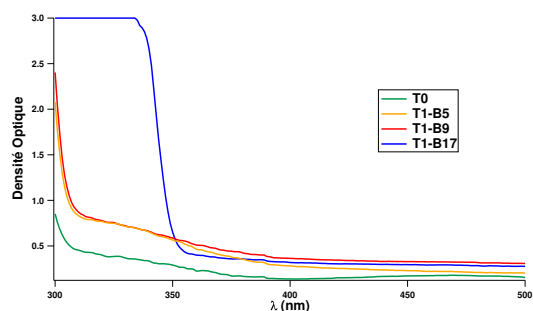


Figure 2.16 – Spectres d'absorption des scintillateurs du laboratoire où la concentration de fluorophore primaire varie. Leur épaisseur est de 1 mm pour tous.

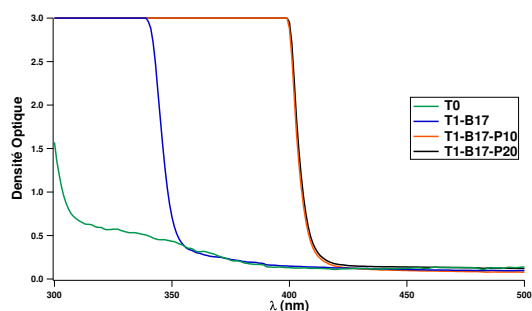


Figure 2.17 – Spectres d'absorption des scintillateurs du laboratoire où la concentration de fluorophore secondaire varie. Leur épaisseur est de 5 mm sauf pour T0, 2 mm.

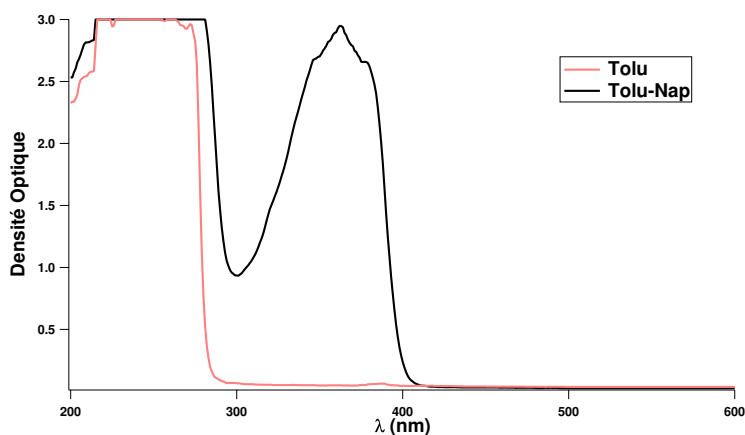


Figure 2.18 – Spectres d'absorption du scintillateur liquide du laboratoire et du toluène, mesurés dans des cellules spectroscopiques de 1 mm d'épaisseur.

Nous remarquons que le déclin du BC-501A est plus rapide en présence de dioxygène, quencher des états Triplets mais aussi Singulets. Par ailleurs, bien que nous ne connaissions pas les composantes chimiques de l'EJ-200, le décalage de longueur d'onde, fluorophore secondaire, est révélateur de la présence de POPOP dont la durée de vie est de 1,2 ns, de plus la forme de son émission (Figure 2.9) correspond à celle du POPOP (Figure 2.10).

### Mesures de durée de vie sur des scintillateurs du laboratoire

La Table 2.8 résume les résultats obtenus de durée de vie, la fonction du fit des déclins est donnée précédemment dans l'Équation 2.1. Ces systèmes multi-composantes connaissent effectivement des déclins complexes où les durée de vie des différentes molécules, les temps de transferts intermoléculaires ainsi que leur décroissance simultanée sont à prendre en considération.

Les résultats de durée de vie d'une série de scintillateurs du laboratoire sont présentés Figures 2.20. En présence de POPOP le déclin semble revenir à zéro plus rapidement (12,5 ns) qu'en

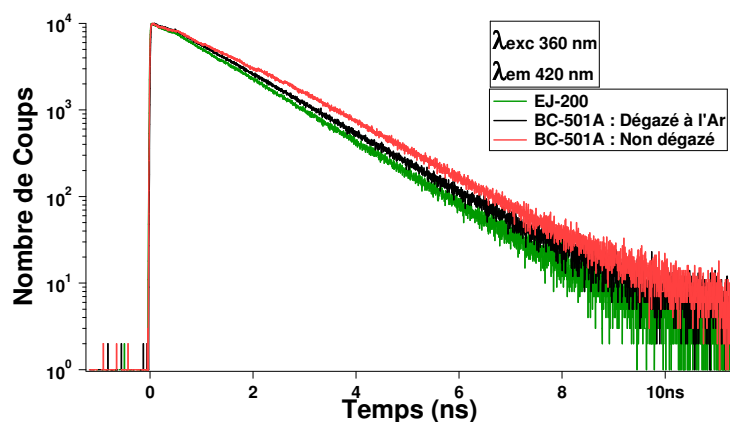


Figure 2.19 – Déclins de fluorescence mesurés par comptage de photon unique pour la détermination de la durée de vie des scintillateurs BC-501A (en présence et en absence d'O<sub>2</sub>) et EJ-200. Le liquide est mesuré dans une cellule spectroscopique de 1 mm d'épaisseur et le plastique est d'épaisseur 5 mm.

présence de biphényle uniquement. Pour des concentrations de 17 et 9 wt% de biphényle la fluorescence s'éteint en 26,67ns et à la plus faible concentration 5 wt% l'état dure significativement plus longtemps avec un déclin jusqu'à 60 ns. En analysant les résultats (Table 2.8), les déclins des scintillateurs binaires, sans POPOP, sont décomposés en plusieurs exponentielles. En présence de fluorophore secondaire pour le scintillateur ternaire T1-B17-P10, ce déclin est gouverné par le POPOP dont la durée de vie caractéristique est en effet de  $\approx 1.2$  ns. Ce dernier a une durée de vie moins grande que les scintillateurs binaires. Ce résultat suggère un transfert efficace du biphényle au POPOP comme l'indique la Figure 2.10 où la bande d'émission du biphényle est faible comparée aux systèmes binaires. Par ailleurs l'excitation à 360 nm est plus efficace pour le POPOP que pour le biphényle, l'émission du secondaire est aussi privilégiée.

Sur la Figure 2.21 nous observons que l'ajout de 9,10-DPA entraîne une durée de vie nettement plus longue que le PPO. En effet, les résultats (Table 2.8) vont dans ce sens avec une composante de déclin prépondérante de 8,21ns en présence de 9,10-DPA, contre 0,47 ns sans.

Sur la Figure 2.22 nous n'observons aucune différence de déclin entre les deux compositions. Leur différence réside dans la nature du (ou leur) fluorophore(s) primaire(s), en revanche leur fluorophore secondaire est le même (POPOP). C'est donc la contribution de ce dernier qui gouverne les déclins de ces deux scintillateurs (T1-B17-P10 et T1-iP10-pT-P) avec des durées de vie de 1,27ns et 1,35 ns, caractéristiques du POPOP.

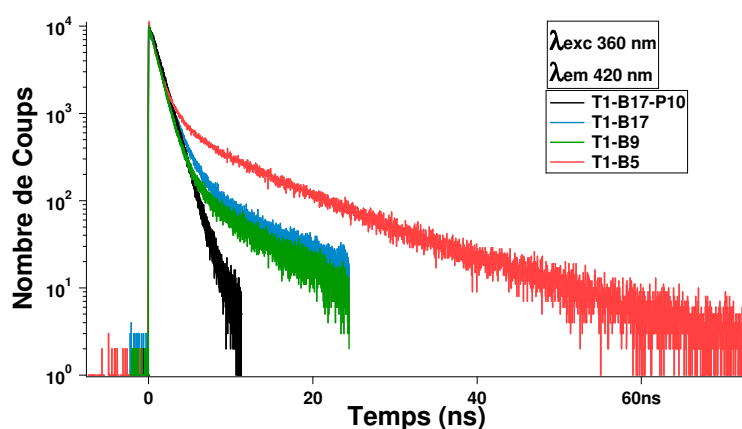


Figure 2.20 – Mesure de photon unique pour la détermination de la durée de vie de scintillateurs innovants du laboratoire. La dynamique temporelle est présentée sur 60 ns. Leur épaisseur est de 5 mm.

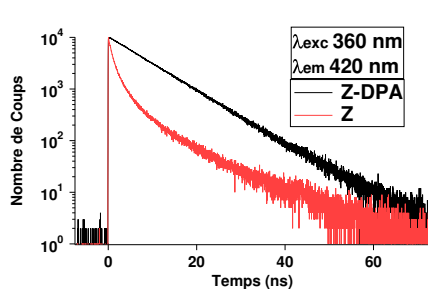


Figure 2.21 – Mesure de photon unique pour la détermination de la durée de vie de scintillateurs du laboratoire synthétisés sur la base des travaux de Zaitseva. Leur épaisseur est de 5 mm.

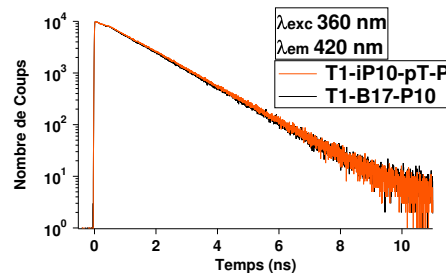


Figure 2.22 – Mesure de photon unique pour la détermination de la durée de vie du scintillateur synthétisé sur la base des travaux de Brooks avec un constitué de biphenyle à 17 wt% et du POPOP à 0,1 wt%. Leur épaisseur est de 5 mm.

## 2.5.2 Luminescence induite par les rayonnements ionisants

### Mesures de Rendements Lumineux au NCBJ et au CEA sur des Scintillateurs Commerciaux

La Table 2.9 résume les caractéristiques des scintillateurs mesurés. L'ensemble des résultats de rendements lumineux est présenté dans l'Annexe 1.

Le NE-213, l'EJ-301<sup>5</sup> et le BC-501A<sup>6</sup> sont similaires. Leur LO, selon leur fiche technique est à 78 % du rendement de l'antracène (à 1 MeVee). Or L'EJ-200, selon sa fiche technique<sup>7</sup>, présente un LO de 10 000 ph/MeV (à 1 MeVee) représentant 64 % de celui de l'antracène. Nous pouvons en déduire

5. <http://www.eljentechnology.com/index.php/products/liquid-scintillators/71-ej-301> (dernier accès le 8 novembre 2013)

6. [http://www.crystals.saint-gobain.com/uploadedFiles/SG-Crystals/Documents/SGC%20BC501\\_501A\\_519%20Data%20Sheet.pdf](http://www.crystals.saint-gobain.com/uploadedFiles/SG-Crystals/Documents/SGC%20BC501_501A_519%20Data%20Sheet.pdf) (dernier accès le 3 Mars 2014)

7. <http://www.eljentechnology.com/index.php/products/plastic-scintillators/48-ej-200> (dernier accès le 8 novembre 2013)

que le BC-501A et le NE-213 ont un rendement d'environ 12 200 ph/MeV (à 1 MeV).

Sur les Figures 2.23 et 2.24 les spectres en énergie du NE-213 et de l'EJ-200 obtenus au NCBJ sont présentés. Sur la Figure 2.25, les spectres en énergie du BC-501A, ainsi que de l'EJ-200 obtenus au CEA sont présentés. Les résultats moyennés de rendements lumineux absolus du BC-501A, NE-213 et EJ-200 sont présentés sur la Figure 2.26.

Les incertitudes sur la détermination des LO sont grandes ( $\pm 20\%$ ) mais les résultats obtenus au NCBJ et au CEA se rejoignent, ce qui nous permet de valider notre méthode de mesure. Dans les deux cas, les résultats sont sous-estimés comparés à ce qui est reporté dans les fiches techniques des scintillateurs commerciaux. Le liquide BC-501A (6500 ph/MeV) possède un meilleur rendement lumineux que l'EJ-200 (4200 ph/MeV). Par ailleurs nous avons réalisé la mesure de LO au CEA sur l'EJ-200 à une dimension plus importante ( $\varnothing 42\text{ mm} \times h 78\text{ mm}$ ), le rendement lumineux reste sensiblement le même pour un LO d'en moyenne 4300 ph/MeV contre 4500 ph/MeV pour une dimension de  $\varnothing 30\text{ mm} \times h 30\text{ mm}$ .

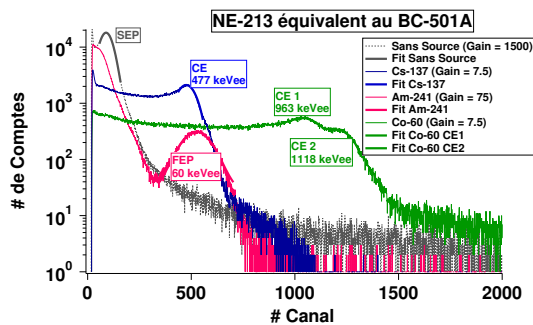


Figure 2.23 – Spectres en énergie au NCBJ du scintillateur NE-213 après irradiation gamma.

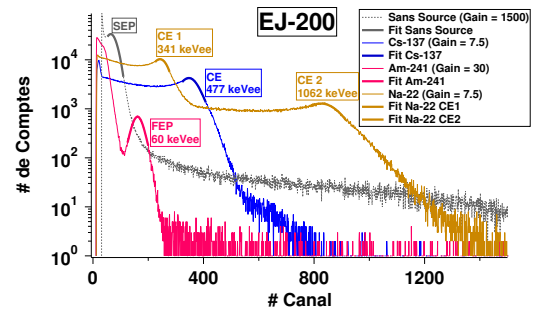


Figure 2.24 – Spectres en énergie du scintillateur EJ-200 ( $\varnothing 30\text{ mm} \times h 30\text{ mm}$ ) au NCBJ après irradiation gamma.

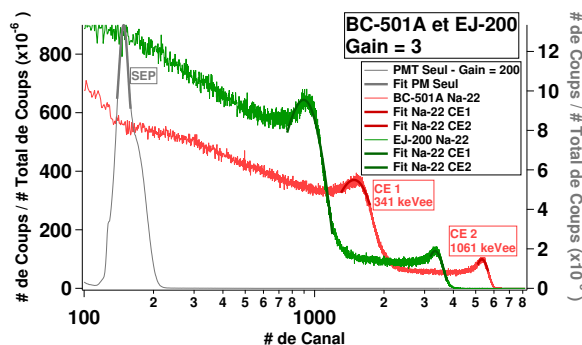


Figure 2.25 – Spectres en énergie des scintillateurs BC-501A ( $\varnothing 50\text{ mm} \times h 50\text{ mm}$ ) et EJ-200 ( $\varnothing 30\text{ mm} \times h 30\text{ mm}$ ) au CEA après irradiation gamma.

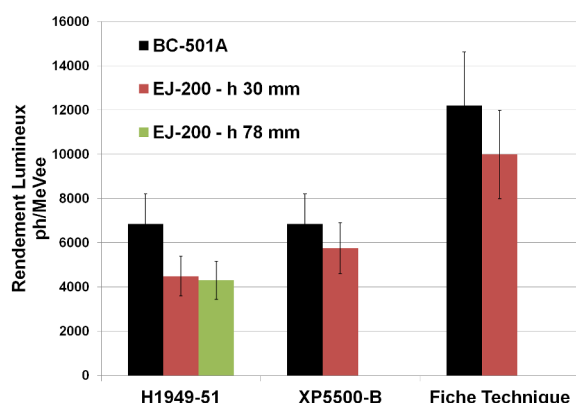


Figure 2.26 – Rendements lumineux des scintillateurs BC-501A (H1949-51), NE-213 (XP5500-B, noté BC-501A sur le graphe) et EJ-200.

### Mesures de Rendements Lumineux au NCBJ et au CEA sur des Scintillateurs du laboratoire

La Table 2.10 résume les caractéristiques des scintillateurs mesurés. L'ensemble des résultats de rendements lumineux est présenté dans l'Annexe 1. Sur les Figure 2.27 (T1-B29-P5), 2.28 (T1-B17-P20), 2.29 (T1-B13), les spectres en énergie obtenus au NCBJ sont présentés. Sur les Figures 2.30 (T1-B17-P5, T1-B29-P5 et T2-B29-P5), 2.31 (T1-B17-P20 à 3 dimensions), 2.32 (TO-iP10-pT-P et T1-iP10-pT-P), 2.33 (TO-iP10-P et TO-Vi10-pTer-P), 2.34 (T1-B17-P10 à 3 dimensions), les spectres en énergie obtenus au CEA sont présentés. Sur la Figure 2.37, les spectres en énergie de 3 scintillateurs, T2-B29-P20 à deux dimensions et T2-B29-P5, sont mis en comparaison avec celui du scintillateur commercial EJ-200. Sur la Figure 2.36, les spectres en énergie de Z-DPA et Z sont présentés. Enfin, le spectre en énergie d'un plastique fluoré TFluor-PPO3-P10 est présenté Figure 2.35. Il a aussi été mesuré au NCBJ mais seuls les résultats nous ont été communiqués.

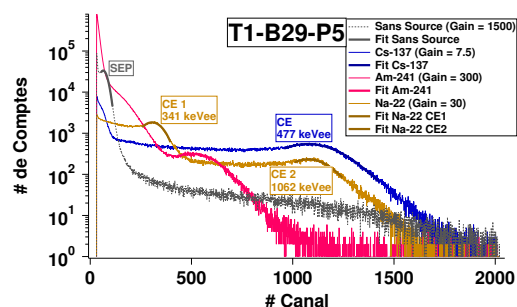


Figure 2.27 – Spectres en énergie mesurés au NCBJ du scintillateur T1-B29-P5 après irradiation gamma.

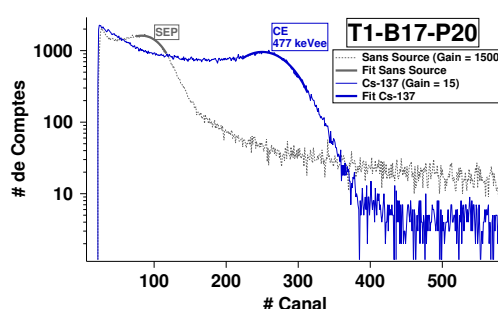


Figure 2.28 – Spectres en énergie mesurés au NCBJ du scintillateur T1-B17-P20  $\varnothing$  48 mm  $\times$  h 50 mm.

Les résultats moyennés des rendements lumineux relatifs et absolus obtenus au NCBJ et au CEA pour les scintillateurs T1-B29-P5, T1-B17-P20, T1-B13, TFluor-PPO3-P10 en comparaison à l'EJ-200

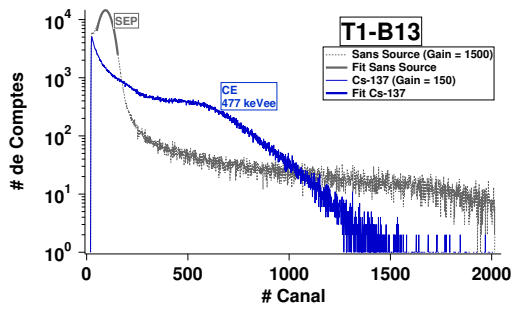


Figure 2.29 – Spectre en énergie mesuré au NCBJ du scintillateur T1-B13 après irradiation gamma.

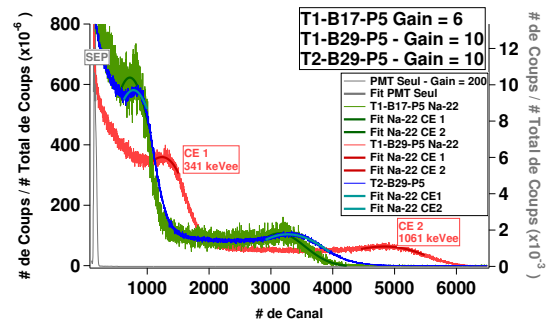


Figure 2.30 – Spectre en énergie mesuré au CEA des scintillateurs T1-B17-P5, T1-B29-P5 et T2-B29-P5.

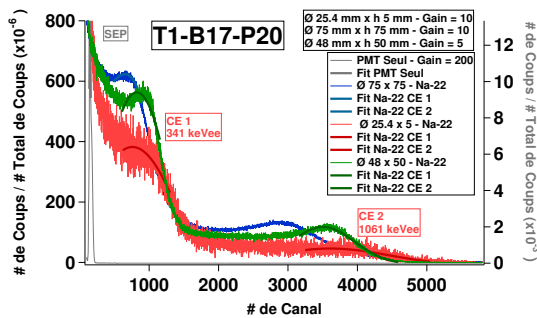


Figure 2.31 – Spectres en énergie mesurés au CEA du scintillateur T1-B17-P20 à 3 dimensions après irradiation gamma.

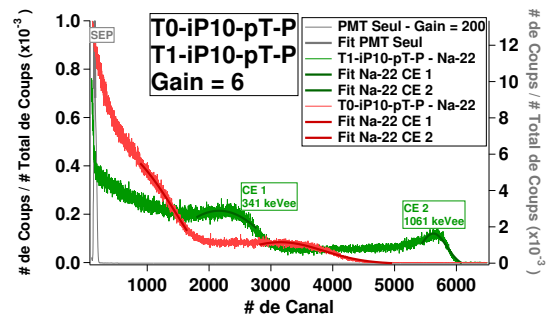


Figure 2.32 – Spectres en énergie mesurés au CEA des scintillateurs T0-iP10-pT-P et T1-iP10-pT-P après irradiation gamma.

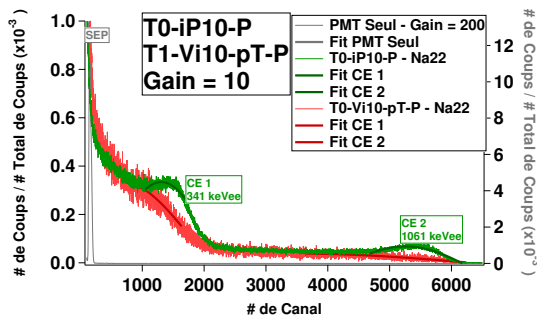


Figure 2.33 – Spectres en énergie mesurés au CEA des scintillateurs T0-iP10-P et T1-Vi10-pT-P après irradiation gamma.

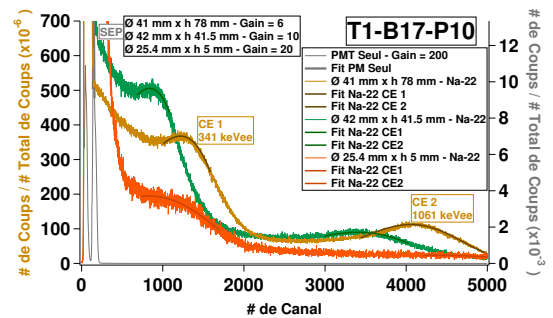


Figure 2.34 – Spectres en énergie mesurés au CEA des scintillateurs T1-B17-P10 à trois dimensions après irradiation gamma.

sont présentés sur la Figure 2.38.

Concernant le T1-B13 le faible LO qu'il présente, 400 ph/MeVee selon les mesures réalisées au NCBJ, ne nous a pas permis au CEA de localiser les CEs avec notre montage expérimental. Seuls les résultats obtenus au NCBJ sont présentés. Le faible rendement lumineux, couplé à la plus faible



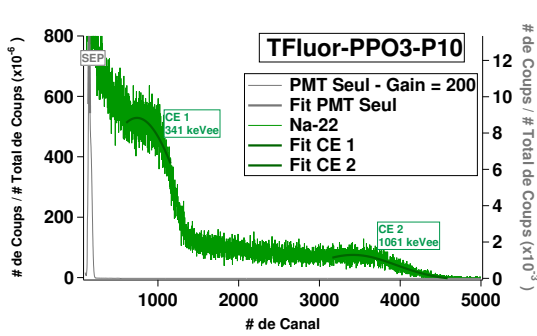


Figure 2.35 – Spectre en énergie mesuré au CEA du scintillateur TFluor-PPO3-P10.

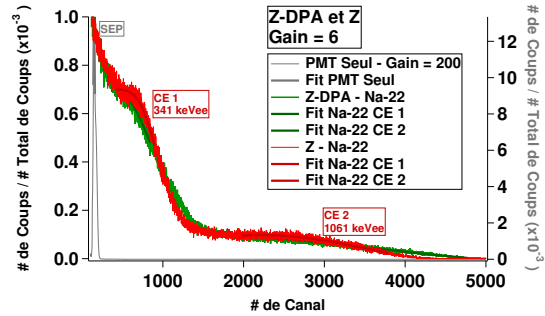


Figure 2.36 – Spectres en énergie mesurés au CEA des scintillateurs Z-DPA et Z après irradiation gamma.

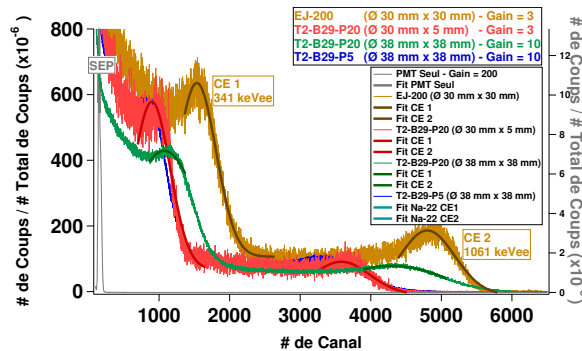


Figure 2.37 – Spectre en énergie mesuré au CEA des scintillateurs EJ-200 ( $\varnothing$  30 mm  $\times$  h 30 mm), T2-B29-P20 à deux dimensions ( $\varnothing$  38 mm  $\times$  h 38 mm et  $\varnothing$  30 mm  $\times$  h 5 mm) et T2-B29-P5 ( $\varnothing$  38 mm  $\times$  h 38 mm) après irradiation gamma.

efficacité quantique du PMT du CEA (H1949-51) que celui du NCBJ (XP5500-B), ne permet pas d'atteindre une statistique de comptage satisfaisante et les CE ne sont pas localisables. En effet le PMT H1949-51 présente un QE de 25 % à la longueur d'onde d'émission du biphényle (350 nm) contre 35 % pour le XP5500-B, ce dernier permet ainsi une localisation des CE même avec un LO aussi bas que 400 ph/MeVee. Il en est de même pour les scintillateurs T1-B5, T1-B9 et T1-B17, que nous n'avons pas réussi à mesurer au CEA. Ils n'ont pas été mesurés non plus au NCBJ. Cependant l'absence de POPOP dans ces échantillons comme dans le T1-B13 permet d'estimer que leur rendement lumineux est du même ordre de grandeur. L'EJ-200 domine largement les rendements lumineux présentés.

Les résultats obtenus au CEA et au NCBJ pour le T1-B29-P5 et T1-B17-P20 sont en accord. Leur LO est similaire et s'élève à environ 2000 ph/MeVee. En revanche concernant le TFluor-PPO3-P10 est mesuré à 3000 ph/MeVee au CEA et présente un LO inférieur à la mesure effectuée au NCBJ, 2000 ph/MeVee. En prenant en considération l'écart type relatif élevé sur les résultats, un LO moyen de 2250 ph/MeVee peut être approximé.

Les résultats moyennés des rendements lumineux obtenus au CEA des scintillateurs T1-B17-P5,

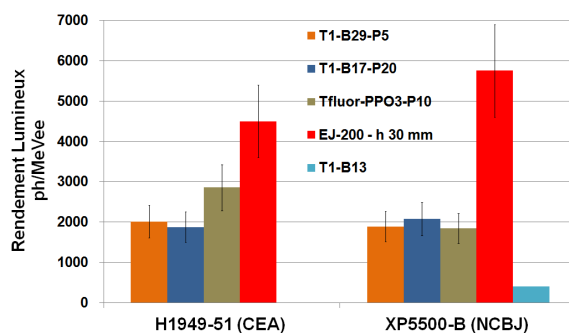


Figure 2.38 – Rendements lumineux des scintillateurs T1-B29-P10, T1-B17-P20 ( $\varnothing$  48 mm  $\times$  h 50 mm), Tfluor-PPO3-P10, T1-B13 en comparaison à l'EJ-200.

T1-B29-P5 et T2-B29-P5 sont présentés sur la Figure 2.39. Les trois scintillateurs sont de tailles comparables, l'augmentation de la concentration du fluorophore primaire de 17 wt% à 29 wt% n'affecte pas le rendement lumineux qui demeure à 2000 ph/MeVee pour le T1-B17-P5 et le T1-B29-P5. Le changement du type de la réticulation semble entrainer une dégradation du rendement lumineux, dans le cas du T2-B29-P25 à 1500 ph/MeVee.

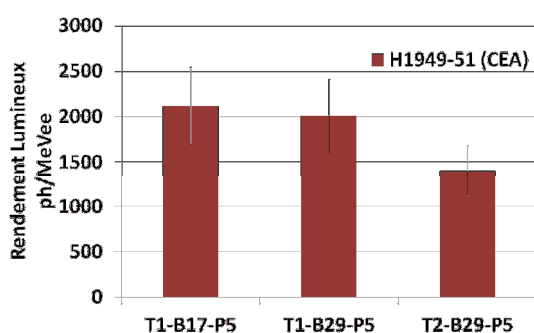


Figure 2.39 – Rendements lumineux des scintillateurs T1-B17-P5, T1-B29-P5 et T2-B29-P5.

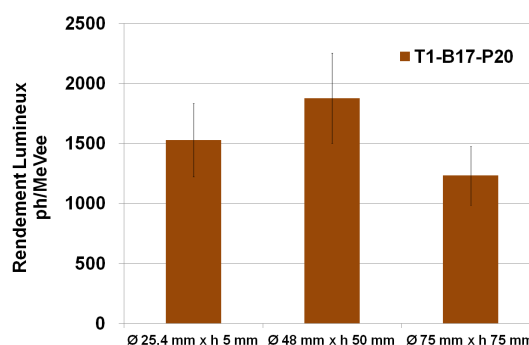


Figure 2.40 – Rendements lumineux du scintillateur T1-B17-P20 à 3 dimensions mesurés à l'aide du PMT H1949-51.

Les résultats moyennés des rendements lumineux obtenus au CEA des scintillateurs T1-B17-P20 à 3 dimensions sont présentés sur la Figure 2.40. Le rendement lumineux semble peu augmenter du plus petit volume au volume intermédiaire. En revanche une baisse est observée pour le plus volumineux. Ce dernier a un diamètre ( $\varnothing$  75 mm) plus large que celui de la photocathode ( $\varnothing$  50 mm) et une perte de lumière est inévitable sans collimateur optique. Les résultats pour les scintillateurs T1-B17-P10 à 3 dimensions sont présentés sur la Figure 2.41. La mesure de ce scintillateur à trois dimensions dont aucun des trois scintillateurs n'a un diamètre plus large que la photocathode, permet de conclure que le rendement lumineux augmente avec le volume pour cette composition chimique.

Les résultats moyennés des rendements lumineux des scintillateurs EJ-200, T2-B29-P20 à deux dimensions et T2-B29-P5 sont présentés sur la Figure 2.42. Notre scintillateur T2-B29-P20 au plus petit volume est bien plus efficace qu'au volume le plus important mesuré. Le plus petit T2-B29-P20 se rapproche de l'efficacité de LO du plastique commercial EJ-200. Par ailleurs baisser le pourcentage de fluorophore secondaire de 0,2 wt% à 0,05 wt% entraîne une légère diminution du rendement, de T2-B29-P20 à T2-B29-P5 dont le volume est identique, de 2000 à 1500 ph/MeVee. Cette observation est tout à fait en accord avec ce que nous attendions. Augmenter la concentration du décaleur de longueur d'onde (fluorophore secondaire), doit en principe permettre d'obtenir un meilleur rendement.

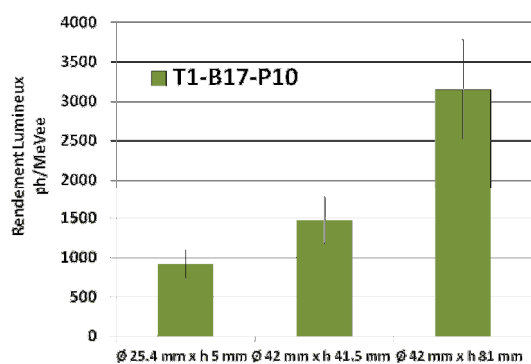


Figure 2.41 – Rendements lumineux du scintillateur T1-B17-P10 à 3 dimensions mesurés à l'aide du PMT H1949-51.

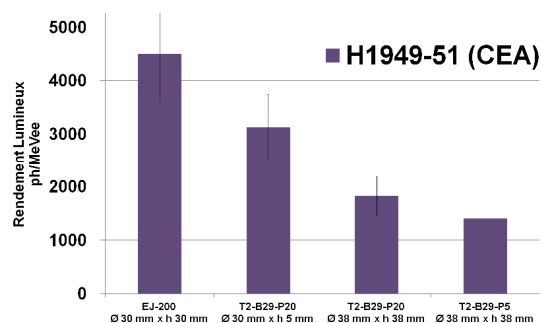


Figure 2.42 – Rendements lumineux des scintillateurs EJ-200, T2-B29-P20 à 2 dimensions et T2-B29-P5.

Les résultats des rendements lumineux obtenus au CEA des scintillateurs basés sur la composition de Brooks, T1-iP10-pT-P, T0-iP10-pT-P, T0-iP10-P et T0-Vi10-pT-P mais où la composition chimique ou le mode de préparation a été modifié et/ou optimisé sont présentés sur la Figure 2.43. Réticuler le polymère, dans le cas de T1-iP10-pT-P a permis de presque doubler le rendement lumineux, en comparant à celui de l'EJ-200 (4300 ph/MeVee), il le dépasse avec un rendement lumineux de 5500 ph/MeVee. En retirant le second fluorophore primaire (T0-iP10-P), le rendement lumineux ne semble pas significativement affecté. Cependant d'un système ternaire à un système quaternaire, une étape de transfert d'énergie est ajoutée et cela devrait entraîner des pertes de luminescence, mais à l'inverse, une légère amélioration est visible. Nous verrons dans la suite de ce travail que pour certaines compositions chimiques l'ajout d'un deuxième fluorophore primaire améliore les transferts d'énergie. Changer le fluorophore primaire de l'Isopropylbiphényle au Vinylbiphényle (T0-Vi10-pT-P) a entraîné une faible diminution du rendement de 2200 à 1800 ph/MeVee.

Les résultats des rendements lumineux obtenus au CEA des scintillateurs Z et Z-DPA, basés sur les travaux de Zaitseva avec et sans fluorophore secondaire sont présentés sur la Figure 2.44. L'ajout d'un fluorophore secondaire permet d'améliorer légèrement le rendement de 2500 à 3000 ph/MeVee.

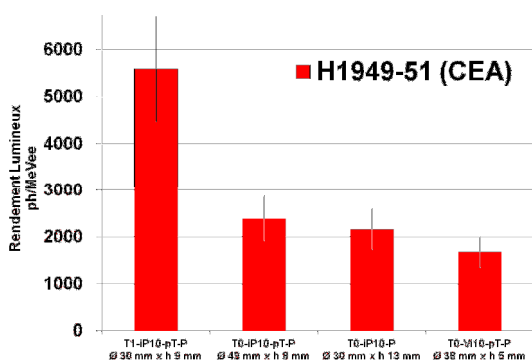


Figure 2.43 – Rendements lumineux des scintillateurs T1-iP10-pT-P, TO-iP10-pT-P, TO-iP10-P et TO-Vi10-pT-P.

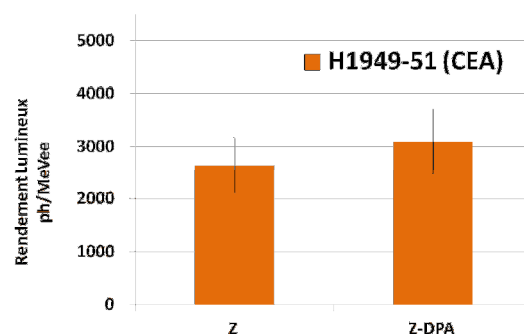


Figure 2.44 – Rendements lumineux des scintillateurs Z et Z-DPA, même volume ∅ 32 mm × 16 mm.

En conclusion, augmenter la taille du scintillateur semble améliorer le rendement lumineux dans le cas où la composition chimique est basée sur la réticulation de type T1, mais l'inverse est observé pour le type T2. Or lorsque nous comparons la variation du rendement lumineux de T1 à T2, ce dernier entraîne une dégradation du rendement lumineux. En revanche de TO à T1, ce dernier entraîne lui une nette amélioration. Donc T1 semble être la réticulation optimale pour obtenir le meilleur LO parmi ces trois propositions. Concernant l'effet du volume sur le rendement lumineux, cela dépend de la composition chimique qui doit donc être déterminée avec soin pour pouvoir augmenter le volume d'un scintillateur et conserver une statistique de comptage satisfaisante.

Ajouter un deuxième fluorophore primaire, bien qu'ajoutant une étape dans les transferts d'énergie de la matrice au dernier fluorophore, permet néanmoins d'aider au transfert dans certains cas, si cela est nécessaire cela permet d'améliorer le rendement lumineux.

En revanche dans tous les cas étudiés, augmenter la concentration de fluorophore secondaire a permis d'améliorer le rendement lumineux.

### Étude des formes brutes après irradiation $n/\gamma$ sur un Scintillateur Commercial et des Scintillateurs du Laboratoire

Le scintillateur BC-501A (∅ 50 mm × h 50 mm, peint sous atmosphère inerte) a été irradié à l'aide d'une source neutronique  $^{241}\text{AmBe}$ , 4000 impulsions (tension vs temps) ont été collectées. L'énergie des particules incidentes a été calibrée *via* l'irradiation de ce même scintillateur dans les mêmes conditions à l'aide d'une source  $^{22}\text{Na}$ . La calibration est exprimée en eV électron équivalent (eVee).

Les 4000 impulsions sont intégrées dans le temps afin d'extraire leur charge totale et retardée respective. L'intégration de la charge retardée est réalisée pour 5 portes temporelles d'intégration de  $t_i$  ns à 400 ns, les  $t_i$  sont choisis entre 0 et 60 ns, les  $Q_{Del-t_i}$  sont ainsi obtenus. La charge totale,  $Q_{Tot}$ ,

est intégrée de -10 à 400 ns. La fenêtre temporelle optimale est fixée quand la meilleure séparation  $n/\gamma$  est obtenue sur le spectre calibré en énergie du ratio  $Q_{Tot}/Q_{Del-ti}$ . Une fois cette porte choisie et le couple optimal déterminé, nous séparons les lobes neutrons et gamma par une droite qui permet de trier les impulsions associées aux neutrons et aux gamma. Une fois les impulsions triées par rapport à leur nature, elles le sont de nouveau par rapport à leur énergie incidente, dans 3 intervalles. Une liste des impulsions issues de neutrons et de gamma pour chacun de ces intervalles est établie et les impulsions de chacune de ces listes sont moyennées et normalisées.

La fenêtre d'intégration optimale de la composante retardée du signal dans le cas du BC-501A est choisie de 20 à 400ns. Les résultats obtenus avec le BC-501A sur 3 fenêtres en énergie sont présentés sur les Figures 2.45, 2.46 et 2.47.

Le scintillateur T1-B17-P20 ( $\varnothing$  48 mm  $\times$  h 50 mm, peint) a été mesuré et 5000 impulsions ont été collectées en procédant de la même manière. Ainsi, la meilleure fenêtre d'intégration de la composante retardée du signal est choisie entre 30 et 400ns. Les résultats obtenus avec le T1-P17-P20 sur 3 fenêtres en énergie sont présentés sur les Figures 2.48, 2.49 et 2.50.

Le scintillateur T2-B29-P20 ( $\varnothing$  30 mm  $\times$  h 5 mm, peint) a été mesuré, et 4000 impulsions ont été collectées en procédant de la même manière. Ainsi la meilleure fenêtre d'intégration de la queue du signal est choisie de 20 à 400 ns. Les résultats obtenus avec le T2-B29-P20 sur 3 fenêtres en énergie sont présentés sur les Figures 2.51, 2.52 et 2.53.

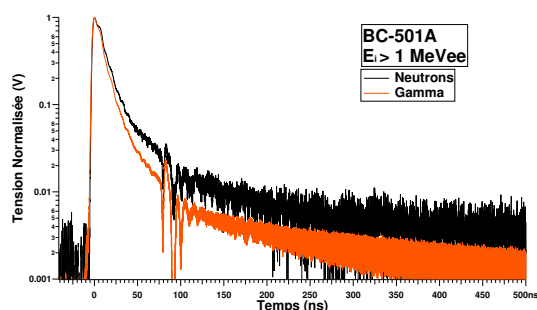


Figure 2.45 – Moyennes des déclins de fluorescence nés d'interactions neutrons et gamma obtenues à l'aide d'une source neutronique  $^{241}\text{AmBe}$  du scintillateur BC-501A pour des énergies incidentes supérieures à 1 MeVee.

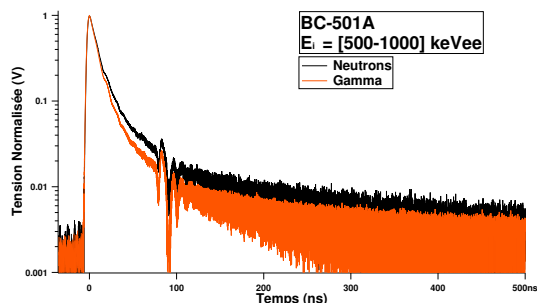


Figure 2.46 – Moyennes des déclins de fluorescence nés d'interactions neutrons et gamma obtenues à l'aide d'une source neutronique  $^{241}\text{AmBe}$  du scintillateur BC-501A pour des énergies incidentes allant de 500 à 1000 keVee.

Aucun ajustement n'est appliqué à ces formes du fait d'un bruit électronique trop grand qui n'a pas permis de le réaliser de manière satisfaisante.

Le chapitre suivant présente la quantification des efficacités de discrimination  $n/\gamma$  de scintillateurs organiques liquides et plastiques. Nous verrons que le liquide BC-501A est un liquide très discriminant et les plastiques T2-B29-P20 et T1-B17-P20 sont d'efficaces plastiques discriminants. Le T2-B29-P20 est significativement plus efficace que le T1-B17-P20, néanmoins considéré comme

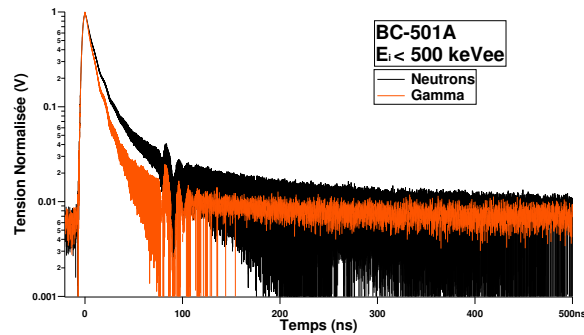


Figure 2.47 – Moyennes des déclinés de fluorescence nés d'interactions neutrons et gamma obtenues à l'aide d'une source neutronique  $^{241}\text{AmBe}$  du scintillateur BC-501A pour des énergies incidentes inférieures à 500 keVee.

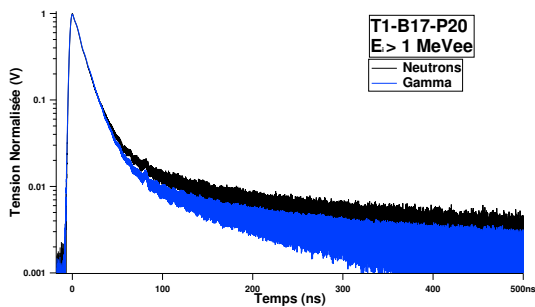


Figure 2.48 – Moyennes des déclinés de fluorescence nés d'interactions neutrons et gamma obtenues à l'aide d'une source neutronique  $^{241}\text{AmBe}$  du scintillateur T1-B17-P20 pour des énergies incidentes supérieures à 1 MeVee.

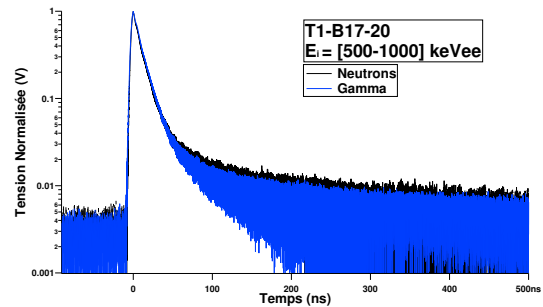


Figure 2.49 – Moyennes des déclinés de fluorescence nés d'interactions neutrons et gamma obtenues à l'aide d'une source neutronique  $^{241}\text{AmBe}$  du scintillateur T1-B17-P20 pour des énergies incidentes inférieures à 500 keVee.

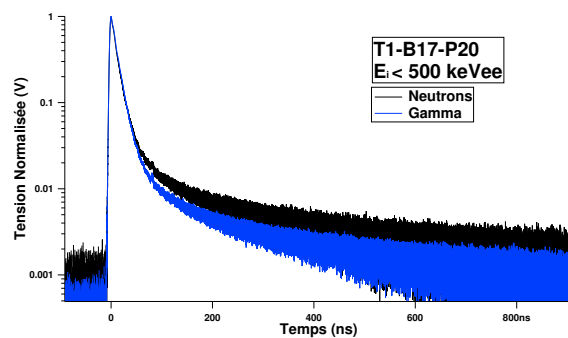


Figure 2.50 – Moyennes des déclinés de fluorescence nés d'interactions neutrons et gamma obtenues à l'aide d'une source neutronique  $^{241}\text{AmBe}$  du scintillateur T1-B17-P20 pour des énergies incidentes inférieures à 500 keVee.

bon discriminant.

Le liquide et le plus efficace efficace de ces deux plastiques (T2-B29-P20) démontrent une

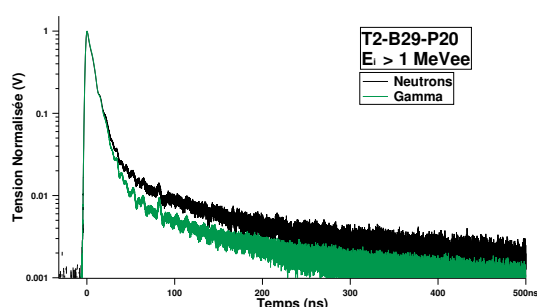


Figure 2.51 – Moyennes des déclinés de fluorescence nés d'interactions neutrons et gamma obtenues à l'aide d'une source neutronique  $^{241}\text{AmBe}$  du scintillateur T2-B29-P20 pour des énergies incidentes supérieures à 1 MeVee.

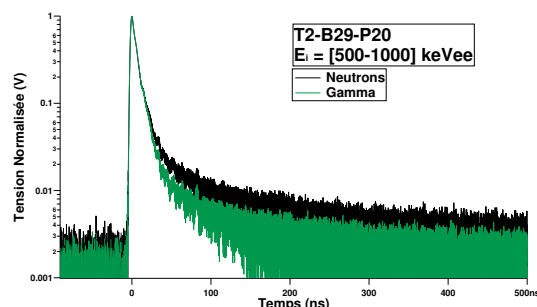


Figure 2.52 – Moyennes des déclinés de fluorescence nés d'interactions neutrons et gamma obtenues à l'aide d'une source neutronique  $^{241}\text{AmBe}$  du scintillateur T2-B29-P20 pour des énergies incidentes allant de 500 à 1000 keVee.

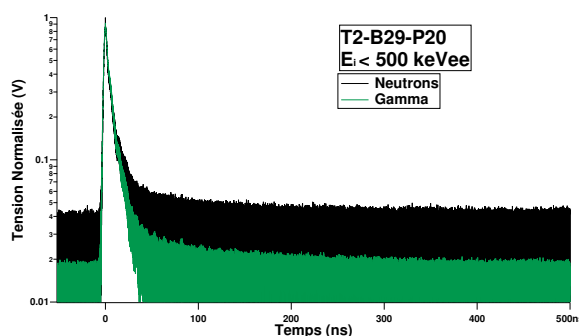


Figure 2.53 – Moyennes des déclinés de fluorescence nés d'interactions neutrons et gamma obtenues à l'aide d'une source neutronique  $^{241}\text{AmBe}$  du scintillateur T2-B29-P20 pour des énergies incidentes inférieures à 500 keVee.

composante retardée qui se démarque dans le cas des interactions neutrons mais aussi que la différence entre les déclinés issus d'interactions neutrons et gamma est d'autant plus visible que l'énergie est grande. Ceci est dû au fait que plus l'amplitude du signal est faible plus le bruit devient significatif et moins les portes temporelles, choisies en se basant sur les grandes amplitudes, ne sont adaptées à leur intégration.

Pour le liquide une différence de déclin est visible jusqu'à environ 250 ns pour des énergies incidentes supérieures à 1 MeVee, jusqu'à environ 150 ns entre 500 et 1000 MeVee et environ 90 ns en dessous de 500 keVee. Pour le T1-B29-P20 une différence de déclin est visible jusqu'à environ 250 ns pour des énergies incidentes supérieures à 1 MeVee, jusqu'à environ 150 ns entre 500 et 1000 MeVee et plus aucune différence n'est visible dans ces conditions de traitement du signal en dessous de 500 keVee

Pour le T1-B17-P20, la séparation visuelle est trop ténue pour permettre de définir avec précision la position des lobes neutrons et gamma. C'est pourquoi une incertitude significative sur le tri des

formes ne permet pas de les séparer de manière à pouvoir conclure sur leur comportement en termes de déclin temporel. De ce fait il est évident qu'une chaîne électronique adaptée telle que celle que nous utiliserons dans le chapitre suivant permettra une exploitation plus efficace des signaux.

## 2.6 Conclusion

Ce chapitre a permis de caractériser en termes de fluorescence les matériaux scintillants à la base des scintillateurs liquides et plastiques étudiés dans ces travaux de thèse.

Leurs propriétés d'émission, d'absorption et de durée de vie de leur état excité singulet ont été déterminées par excitation lumineuse.

Nous avons aussi déterminé leurs rendements lumineux en termes de nombre de photons par unité d'énergie déposée en présence de rayonnement ionisant dans le milieu scintillant, paramètre crucial à optimiser pour obtenir des statistiques de comptage suffisants pour une discrimination  $n/\gamma$  efficace. Par ailleurs, nous avons estimé leur déclin temporel de luminescence après interaction avec un rayonnement, en fonction de l'énergie incidente. Une discrimination  $n/\gamma$  efficace, que ce soit en liquide ou en plastique est plus difficile à obtenir quand l'énergie de la particule incidente diminue.

L'ensemble de ces mesures aidera à la compréhension des chapitres suivants attachés à déterminer le rendement de scintillation, les propriétés de discrimination  $n/\gamma$ , et enfin à comprendre les processus de transferts d'énergie qui suivent des interactions rayonnements/matière dans des scintillateurs plastiques.



CHAPITRE 2. PHOTOLUMINESCENCE ET LUMINESCENCE INDUITE PAR LES RAYONNEMENTS IONISANTS

Scintillateur	Matrice ou Solvant (%)	Réticulation (%)	1 <sup>er</sup> Fluorophore (wt%)	2 <sup>ème</sup> Fluorophore (wt%)	Observations
T0	PS (100)	Sans	Sans	Sans	Plastique, Poly-styrène Pur
T1-B5	PS (80)	Diméthacrylate de 1,4-butanediyle (1,4-B-D 20)	Biphényle (5)	Sans	Plastique
T1-B9	PS (80)	1,4-B-D (20)	Biphényle (9)	Sans	Plastique
T1-B13	PS (80)	1,4-B-D (20)	Biphényle (13)	Sans	Plastique
T1-B17	PS (80)	1,4-B-D (20)	Biphényle (17)	Sans	Plastique
T1-B17-P5	PS (80)	1,4-B-D (20)	Biphényle (17)	1,4-bis(5-phényl-2-oxazolyl)benzène (POPOP 0.05)	Plastique
T1-B17-P10	PS (80)	1,4-B-D (20)	Biphényle (17)	POPOP (0,1)	Plastique
T1-B17-P20	PS (80)	1,4-B-D (20)	Biphényle (17)	POPOP (0,2)	Plastique
T1-B29-P5	PS (80)	1,4-B-D (20)	Biphényle (29)	POPOP (0,05)	Plastique
T2-B29-P20	PS (60)	1,2-B-D (40)	Biphényle (29)	POPOP (0,2)	Plastique
T2-B29-P5	PS (60)	1,2-B-D (40)	Biphényle (29)	POPOP (0,05)	Plastique
T2-B29-P2	PS (60)	1,2-B-D (40)	Biphényle (29)	POPOP (0,02)	Plastique
TFluor-PP03-P10	Penta-fluoro-styrène (100)	Sans	PPO (3)	POPOP (0,1)	Plastique Fluoré
Tolu-Nap	Toluène (100)	-	<i>N</i> -(2',5'-di- <i>t</i> -butylphényl)-4-éthoxy-1,8-naphtalimide (10 g/L)	Sans	Liquide (Hamel et Normand, 2008)
Tolu	Toluène (100)	Sans	Sans	Sans	Liquide, Toluène Pur

Table 2.2 – Liste des scintillateurs plastiques et liquides synthétisés au laboratoire. Les concentrations de POPOP sont données au 100<sup>ème</sup> de pourcentage massique dans leur nomenclature.

Scintillateur	Matrice (%)	Réti (%)	1 <sup>er</sup> Fluorophore (wt%)	1 <sup>er</sup> Fluorophore (wt%)	2 <sup>ème</sup> Fluorophore (wt%)	Observations
TO-iP10-pT-P	PS (100)	Sans	4-Isopropyl-biphényle (4-iP 10)	<i>p</i> -Ter-phényle (4)	POPOP (0.05)	Équivalent Plastique 77. Cycle de recuits adapté, ce qui a évité le blanchiment.
TO-iP10-P	PS (100)	Sans	4-Isopropyl-biphényle (4-iP 10)	Sans	POPOP (0.05)	Équivalent P77 sans <i>p</i> -Terphényle. Cycle de recuits adapté, ce qui a évité qu'il blanchisse.
TO-Vi10-pT-P	PS (100)	Sans	Vinyl-biphényle (Vi 10)	<i>p</i> -Ter-phényle (4)	POPOP (0.05)	Équivalent P77 où fluorophore primaire changé, pas de cycle de recuit nécessaire.
T1-iP10-pT-P	PS (80)	1,4-B-D (20)	4-iP (10)	<i>p</i> -Ter-phényle (4)	POPOP (0.05)	Équivalent P77 réticulé.

Table 2.3 – Liste des scintillateurs plastiques préparés dans notre laboratoire basés sur la composition décrite par Brooks (Brooks, Pringle et Funt, 1960), appelé le Plastique 77. Les concentrations de POPOP sont données au 100<sup>ème</sup> de pourcent dans leur nomenclature.

Scintillateur	Matrice (%)	1 <sup>er</sup> Fluorophore (wt%)	2 <sup>ème</sup> Fluorophore (wt%)
Z-DPA	Polyvinyltoluène (PVT 100)	2,5-Diphényloxazole (PPO 30)	9,10-diphénylanthracène (DPA 0,2)
Z	PVT (100)	PPO 30	Sans

Table 2.4 – Liste des scintillateurs plastiques préparés dans notre laboratoire basé sur la composition décrite par Zaitseva (Zaitseva et al., 2012).

Gamma Source	$E_\gamma$ #1 (keV)	$E_\gamma$ #2 (keV)	CE #1 (keV)	CE #2 (keV)
$^{22}\text{Na}$	511	1275	341	1062
$^{137}\text{Cs}$	662	-	477	-
$^{60}\text{Co}$	1173	1333	963	1118
$^{241}\text{Am}$	60	-	-	-

Table 2.5 – Énergie des émissions gamma et des fronts Compton (CEs) des sources gamma  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$  et  $^{241}\text{Am}$ .

PMT	Lieu	$QE_{\text{PMT}}$	RSD
H1949-51	CEA	25 %	$\pm 10$ %
XP5500-B	NCBJ	35 %	$\pm 10$ %

Table 2.6 – Efficacité quantique des PMTs XP5500-B et H1949-51 pour des émissions allant de 350 nm à 420 nm.

Scintillateur	$SAS_1$	$\tau_1$ (ns)	$SAS_2$	$\tau_2$ (ns)	$\chi^2$	Fenêtre (ns)
BC-501A non dégazé	14.12	1.18	5.50	0.01	1.10	12.5
BC-501A dégazé à l'Ar	16.10	1.26	-	-	1.12	12.5
EJ-200	16.65	1.18	-	-	1.03	12.5

Table 2.7 – Résultats de comptage de photon unique pour la détermination des durées de vie des scintillateurs BC-501A (cellule spectroscopique de 1 mm d'épaisseur) et EJ-200 (5 mm d'épaisseur).

Scintillateur	$SAS_1$	$\tau_1$ (ns)	$SAS_2$	$\tau_2$ (ns)	$SAS_3$	$\tau_3$ (ns)	$SAS_4$	$\tau_4$ (ns)	$\chi^2$	Fenêtre (ns)
T1-B17-P10	16.10	1.26							1.03	12.5
T1-B5	0.24	11.95	0.43	3.49	3.55	0.92	2.17	0.11	1.05	80
T1-BP9	0.32	6.16	11.00	1.05					1.07	26.67
T1-B17	0.32	7.12	8.60	1.27	2.45	0.13			1.13	26.67
Z-DPA	2.31	8.21	0.38	0.29					1.07	80
Z	0.22	9.32	1.69	1.98	4.74	0.47			1.14	80
T1-iP10-pT-P	15.60	1.35							0.97	12.5

Table 2.8 – Résultats de comptage de photon unique pour la détermination des durées de vie de scintillateurs plastiques du laboratoire. Leur épaisseur est de 5 mm.

Scintillateur	Dimensions (mm × mm)	Lieu	Enrobage	Dégazage	Figure(s)
NE-213	∅ 50 × h 50	NCBJ	Teflon	Atmosphère inerte	2.23 et 2.26
BC-501A	∅ 50 × h 50	CEA	Peint	Atmosphère inerte	2.25 et 2.26
EJ-200	∅ 30 × h 30	NCBJ	Peint	-	2.24 et 2.26
EJ-200	∅ 30 × h 30	CEA	Peint	-	2.25, 2.37 et 2.26
EJ-200	∅ 42 × h 78	CEA	Peint	-	2.26

Table 2.9 – Conditions expérimentales de rendements lumineux de scintillateurs commerciaux. Au CEA le PMT est le H1949-51, opéré à -2000 V et au NCBJ le XP5500-B à -1500 V, sauf pour le NE-213 à -1300 V.

Scintillateur	Dimensions (mm × mm)	Lieu	Enrobage	Figure(s)
T1-B29-P5	∅ 32 × h 27	NCBJ	Peint	2.27 et 2.38
T1-B29-P5	∅ 32 × h 27	CEA	Peint	2.30 et 2.38
T1-B17-P20	∅ 48 × h 50	NCBJ	Peint	2.28 et 2.38
T1-B17-P20	∅ 48 × h 50	CEA	Peint	2.31 et 2.38
T1-B13	∅ 30 × h 1,5	NCBJ	Teflon	2.29 et 2.38
T1-B13	∅ 30 × h 1,5	CEA	Teflon	2.38
T1-B17-P5	∅ 31 × h 35	CEA	Peint	2.30
T2-B29-P5	∅ 38 × h 38	CEA	Peint	2.30 et 2.37
T1-B17-P20	∅ 75 × h 75	CEA	Peint	2.31
T1-B17-P20	∅ 25,4 × h 5	CEA	Sans	2.31
TO-iP10-pT-P	∅ 49 × h 8	CEA	Peint	2.32
T1-iP10-pT-P	∅ 30 × h 9	CEA	Peint	2.32
TO-iP10-P	∅ 30 × h 13	CEA	Peint	2.33
T1-Vi10-pT-P	∅ 30 × h 5	CEA	Peint	2.33
T1-B17-P10	∅ 42 × h 81	CEA	Peint	2.34
T1-B17-P10	∅ 42 × h 41,5	CEA	Peint	2.34
T1-B17-P10	∅ 25,4 × h 5	CEA	Sans	2.34
T2-B29-P20	∅ 30 × h 5	CEA	Peint	2.37
T2-B29-P20	∅ 38 × h 38	CEA	Peint	2.37
Z-DPA	∅ 32 × h 16	CEA	Peint	2.36
Z	∅ 32 × h 16	CEA	Peint	2.36
TFluor-PPO3-P10	∅ 33 × h 3,6	NCBJ	Peint	2.35 et 2.38
TFluor-PPO3-P10	∅ 33 × h 3,6	CEA	Peint	2.35 et 2.38

Table 2.10 – Conditions expérimentales de rendements lumineux de scintillateurs du laboratoire. Au CEA le PMT est le H1949-51 opéré à -2000 V et au NCBJ le XP5500-B opéré à -1500 V sauf pour le T2-B29-P5 à -1300 V.

## Chapitre 3

# Détermination du Rendement de Scintillation par Faisceau d'Ions

Le chapitre précédent a permis l'évaluation des propriétés de luminescence d'une variété de scintillateurs organiques après excitation lumineuse mais aussi après irradiation par des sources émettrices de rayonnements gamma et neutrons afin de déterminer leur rendement lumineux, nombre de photons par unité d'énergie déposée (ph/MeV) dans le milieu organique.

Le chapitre présent permettra d'aller plus loin dans la définition du rendement lumineux en déterminant le paramètre de quenching et le rendement de scintillation à l'aide du même système d'acquisition de la luminescence mais par l'irradiation *via* un faisceau d'ions des scintillateurs.

En effet après irradiation du milieu organique une partie de l'émission est quenchée, ce qui entraîne une perte du rendement lumineux. Les travaux de Birks (Birks, 1964) proposent une théorie permettant de définir le paramètre de quenching en partant de la luminescence en sortie puis en incluant les propriétés physiques de la particule et du milieu et permettre de revenir au rendement de scintillation. Pour ce faire un faisceau de protons monocinétiques est utilisé pour irradier les scintillateurs dans des conditions d'irradiation contrôlées.

### 3.1 L'installation Van de Graaff

Pour simuler les différents processus physico-chimiques produits par l'irradiation neutronique, le laboratoire Jannus du CEA Saclay associe trois accélérateurs électrostatiques d'ions avec des gammes larges et complémentaires de particules et d'énergies comme la Figure 3.1 le décrit. Ainsi, convergent autour d'une chambre d'expérience commune les faisceaux de :

- Epiméthée, Pelletron<sup>TM</sup> simple étage de 3 MV à source d'ions multichargés fonctionnant à partir de gaz ;

- Japet, Pelletron™ tandem de 2 MV à source d'ions à échange de charge (hydrogène, chlore, iode, ions métalliques) ;
- Yvette, Van de Graaff simple étage de 2,5 MV à source d'ions radiofréquences (hydrogène, deutérium et hélium).
- L'installation dispose également d'une chambre d'irradiation monofaisceau connectée à Epi-méthée, et d'une chambre instrumentée d'analyse par faisceau d'ions liée à Yvette.

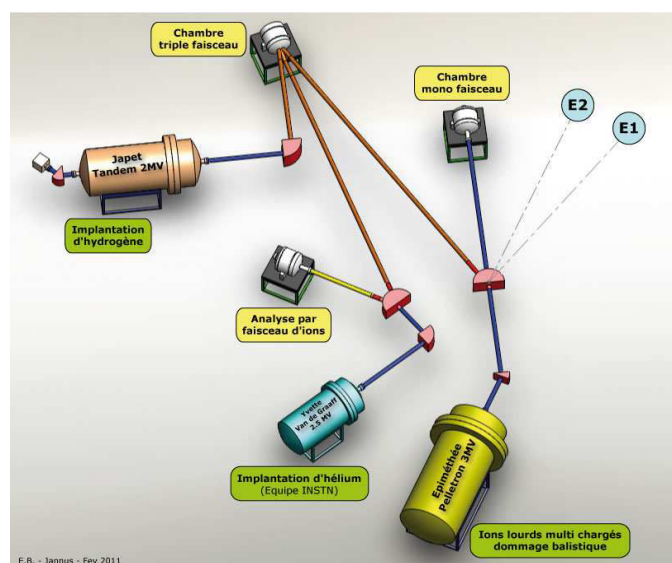


Figure 3.1 – schéma de l'installation globale Jannus-Saclay.

### 3.2 Dispositif expérimental

L'accélérateur d'ions Yvette produit des faisceaux de protons d'énergies 2,5 MeV, 2 MeV et 1,5 MeV. La densité de protons sous faisceau direct est trop importante pour placer les scintillateurs à étudier dans l'axe du faisceau. Nous utiliserons plutôt les interactions de rétrodiffusion de Rutherford sur des noyaux d'atomes dotés d'une forte barrière coulombienne. Pour ce faire une cible d'or sera utilisée. Dans les travaux de Pozzi (Pozzi, Mullens et Mihalczko, 2004 ; Marseguerra, Padovani et Pozzi, 2003) la relation linéaire donnée entre l'énergie du proton ( $E_p$ ) et l'énergie électron équivalente est donnée dans l'Équation 3.1. Donc les protons animés d'énergies de 1,5 MeV, 2 MeV et 2,5 MeV ont comme énergie électron équivalente les valeurs données par la Figure 3.2.

$$E_{ee} = 0.23 \times E_p - 0.0685 \text{ pour } 0.3 < E_p < 3 \text{ MeV} \quad (3.1)$$

Les protons rétrodiffusés sont centrés au milieu du diamètre de l'ouverture. Pour ne pas gêner la

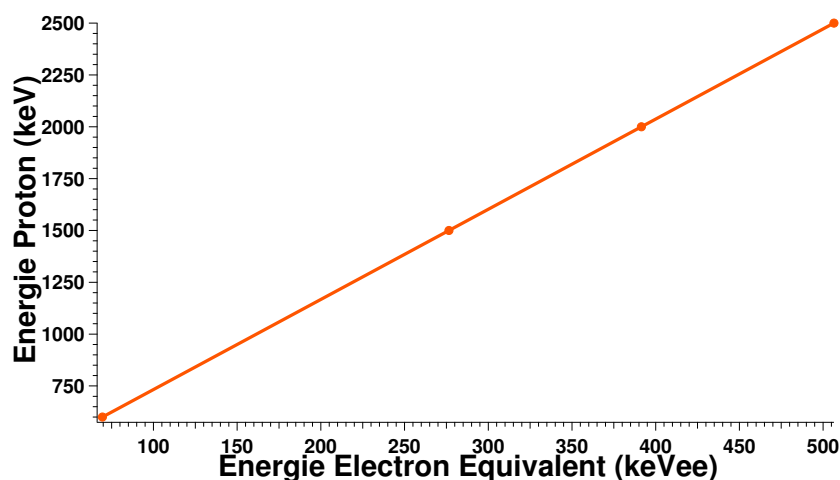


Figure 3.2 – Courbe de conversion de l'énergie électron équivalent à l'énergie proton (Pozzi, Mullens et Mihalcz, 2004).

progression des ions jusqu'à leur interaction dans les scintillateurs, l'enceinte entière est maintenue sous vide dynamique, à  $5,5 \times 10^{-6}$  mbar à l'aide du scintillateur plastique qui assure lui-même l'étanchéité. Sur la Figure 3.3 nous pouvons distinguer la cible d'or et le chemin à parcourir pour les protons rétrodiffusés jusqu'à l'entrée du dispositif. Deux scintillateurs plastiques ont été testés :

- EJ-200 aux dimensions  $\varnothing 42$  mm  $\times$  h 78 mm : scintillateur plastique commercial dont le rendement de lumière est considéré comme très bon (mesuré au CEA à 4300 ph/MeVee) mais qui n'a pas de propriété de discrimination (FOM = 0 pour  $E_{ee} < 500$  keVee et FOM = 0,34  $E_{ee} = 500$  keVee).
- T1-B17-10 aux dimensions  $\varnothing 42$  mm  $\times$  h 81 mm : scintillateur plastique de notre laboratoire dont le rendement de lumière est satisfaisant (3200 ph/MeVee) et qui présente de bonnes propriétés de discrimination ( $\langle \text{FOM} \rangle = 0,8$  pour  $E_{ee} \leq 500$  keVee).

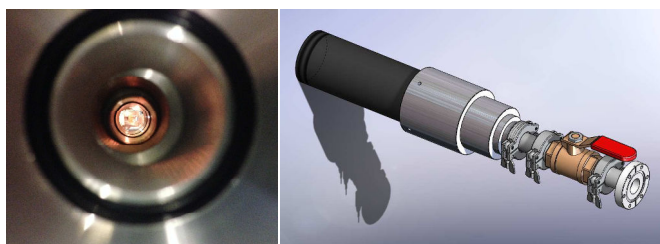


Figure 3.3 – Les protons sont rétrodiffusés sur une cible d'or (gauche) et sont centrés dans le dispositif (droite). Les protons irradient un scintillateur plastique donné situé dans la partie métallique (droite). La scintillation en sortie est collectée dans un PMT situé dans l'enceinte noire (droite). Les protons peuvent être arrêtés à l'aide de la vanne rouge (droite).

Les scintillateurs sont irradiés par des sources gamma et une source mixte alpha+gamma afin de



calibrer le système en énergie électron équivalent. Ils sont ensuite exposés au faisceau d'ions. Les sources utilisées pour la calibration du système sont les suivantes :

- $^{22}\text{Na}$  9,75 MBq (07/11/2011) : Source gamma dont les deux fronts Compton sont respectivement à 341 keVee et 1062 keVee.
- $^{60}\text{Co}$  3,70 GBq (12/01/2001) : Source gamma dont les deux fronts Compton sont respectivement à 963 et 1118 keVee.
- $^{241}\text{Am}$  510 Bq (07/10/2010) : Source gamma dont le pic énergétique est lui totalement absorbé à 60 keVee et un alpha à 5,5 MeV.

Les énergies des protons pour l'irradiation des scintillateurs sont les suivantes :

- $\text{H}^+$  à 1,5 MeV ( $\approx 275$  keVee)
- $\text{H}^+$  à 2,0 MeV ( $\approx 400$  keVee)
- $\text{H}^+$  à 2,5 MeV ( $\approx 500$  keVee)

Dans le cas des sources gamma et alpha, l'accélérateur n'était pas en fonctionnement. Les sources ont été placées dans l'enceinte métallique collées au scintillateur plastique comme présenté Figure 3.3 à droite dans le cas des sources  $^{22}\text{Na}$  et  $^{60}\text{Co}$ . Dans le cas de la source  $^{241}\text{Am}$  sous forme d'une plaque, le dispositif enceinte noire contenant le PMT a été dressé sur la plaque  $^{241}\text{Am}$  comme nous pouvons l'observer Figure 3.4. Dans le cas des autres sources et des protons le dispositif a été isolé de la lumière par de l'aluminium fixé puis un drap noir épais, puis recouvert du rideau opaque gris métallique comme présenté sur la Figure 3.5. Le dispositif expérimental est constitué d'un PMT H1949-51, précédemment utilisé dans la Section 2.4.2, sur la sortie d'anode est connectée une résistance de  $50 \Omega$ . Le câble est relié à un amplificateur ORTEC 572 réglé avec un gain de 500 puis à un analyseur multi voies (MCA) Amptek 8000A réglé sur une dynamique de 10 V.

### 3.3 Nombre de protons rétrodiffusés sur le scintillateur plastique

La Figure 3.6 présente le schéma détaillé du parcours des protons avant leur interaction avec le scintillateur plastique mis en jeu. Le faisceau de protons incidents ( $\text{H}_i^+$ ) est collimaté par une plaque de Tungstène percée d'un trou de diamètre 1 mm. L'interaction la plus probable entre ions énergétiques et la matière est l'ionisation d'atomes de Tungstène. Un anneau de garde polarisé négativement permet de repousser les électrons d'ionisation et les empêchent ainsi de passer dans l'enceinte d'analyse. Les ions progressent ensuite jusqu'à une cible d'or d'épaisseur  $400 \mu\text{m}$ , la polarisation positive de cette cible permet de capturer les électrons secondaires issus de l'interaction d'ionisation entre les ions et l'Or. Ainsi, la charge déposée dans la cible ne sera due qu'aux ions incidents. Cette polarisation permet en outre la mesure de l'intensité ( $I$ ) du faisceau incident par micro-ampèremètre.

De cette mesure d'intensité, pendant le temps,  $t$ , d'acquisition des spectres, nous pouvons calculer le nombre d'ions incidents  $\text{H}_i^+$  parvenus sur la cible d'Or comme l'Équation 3.2 le décrit.



Figure 3.4 - Dispositif ensuite isolé de la lumière où le PMT H1949-51 est posé sur la plaque d' $^{241}\text{Am}$ .



Figure 3.5 - Dispositif du PMT H1949-51 isolé de la lumière pour l'irradiation par des sources gamma et protons.

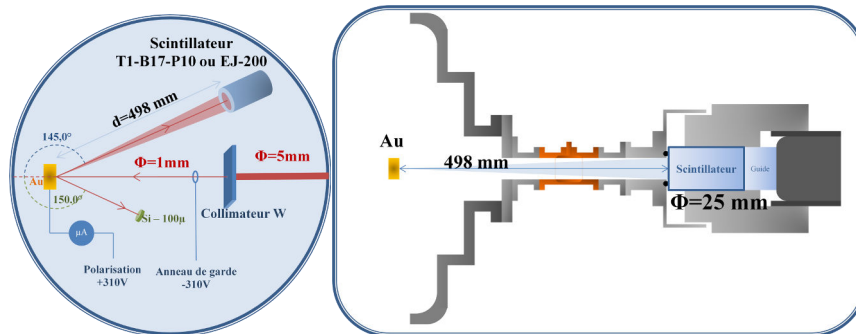


Figure 3.6 - Schéma détaillé de l'expérience d'interactions de protons rétrodiffusés avec des scintillateurs plastiques.

$$H_i^+ = \int_0^t \frac{Q \times I(t)}{e} \quad (3.2)$$

Où  $e$  est la charge élémentaire du proton<sup>1</sup> et  $Q$  la charge du proton dans le cadre de notre expérience. Une fois les ions incidents arrivés dans la matrice d'Or, les ionisations et excitations produites ralentissent les ions incidents selon la loi de Bethe, qui détermine le pouvoir d'arrêt de particules chargées dans la matière. Nous pouvons donc déterminer la profondeur maximale du parcours aller et retour, pour des protons dans de l'or ( $l$ ). La rétrodiffusion de Rutherford (Chu,

1.  $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$

Mayer et Nicolet, 1978) est produite par la collision élastique entre l'ion incident et le noyau de l'atome de la matrice. C'est la répulsion provoquée par la barrière coulombienne, dont la puissance est déterminée par le facteur cinématique  $k$ , tel que l'Équation 3.3 le décrit où  $M_1$  est la masse de l'ion incident,  $M_2$  du noyau cible et  $\theta$  l'angle de rétrodiffusion,  $k$  est constant pour nos expériences et vaut 0,9816, ce qui permet de déduire l'Équation 3.4 dont les résultats sont donnés dans la Table 3.1.

$$k = \left[ \frac{\sqrt{\left(1 - \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^2 \times \sin^2\theta\right) + \frac{M_1}{M_2} \times \cos\theta}}{1 + \frac{M_1}{M_2}} \right] \quad (3.3)$$

$$E_{H_{retro}^+} = k \times E_{H_i^+} \quad (3.4)$$

$E_{H_i^+}$ (keV)	$E_{H_{retro}^+}$ (keV)	$E_{p-ee}$ (keV)
2500	2454.0	500
2000	1963.2	400
1500	1472.4	275

Table 3.1 – Valeurs des énergies des protons une fois rétrodiffusés dans la cible d'or et de leur équivalence en énergie électron équivalent. Les incertitudes sur l'énergie n'ont pas été déterminées.

Les protons ont alors une probabilité d'être rétrodiffusés qui correspond à la section efficace ( $\sigma_{eff-Retro}$ ) de rétrodiffusion. La section efficace de Rutherford, ou section efficace de rétrodiffusion, est la probabilité pour un ion d'interagir avec un noyau cible par diffusion élastique. Elle est fonction de l'énergie de la particule incidente, de l'angle de rétrodiffusion, ainsi que de la masse atomique, du nombre de protons des éléments incidents et de la cible tel que le décrit l'Équation 3.5.

$$\sigma_{eff-retro} = \frac{d\sigma}{d\omega} = \left( \frac{Z_1 \times Z_2 \times e^2}{4 \times E_{H_i^+}} \right)^2 \times \frac{4}{\sin^4\theta} \times \frac{\left[ \sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \times \sin\theta\right)^2} + \cos\theta \right]}{\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \times \sin\theta\right)^2}} \quad (3.5)$$

Suite à leur rétrodiffusion sur les noyaux cibles, les protons rétrodiffusés compris dans l'angle solide du détecteur parviennent jusqu'à celui-ci. L'angle solide se calcule via l'Équation 3.6. Dans notre cas il est constant pour toutes les mesures et vaut 1,979 msr, l'angle entre le faisceau de protons incidents et les rétrodiffusés sur la cible d'or étant de 145°, la distance à parcourir 498 mm (d) et le diamètre du scintillateur éclairé est de 12,5 mm (D).

$$d\omega = \frac{\Pi \times D^2}{d^2} \quad (3.6)$$

Nous pouvons alors déterminer la quantité de protons rétrodiffusés atteignant le détecteur,  $H_{retro}^+$  tel que le décrit l'Équation 3.7 où  $H_i^+$  est le nombre de protons incidents,  $H_{retro}^+$  rétrodiffusés,  $N_V$  le nombre d'atomes de la cible, pour l'or il est égal à  $5,898e^{22}$  at/cm<sup>3</sup>.

$$H_{retro}^+ = H_i^+ \times N_V \times l \times \frac{d\sigma}{d\omega} \times d\omega \quad (3.7)$$

L'incertitude sur le courant mesuré ( $I$ ) et sur  $l$  sont les deux seules incertitudes qui peuvent être propagées. Afin de déterminer une incertitude sur le nombre de protons rétrodiffusés ( $\sigma_{H_{retro}}$ ), deux scénarios extrêmes sont considérés, lorsque le courant est minimal et le parcours maximum et l'inverse. En surestimant l'incertitude sur le courant à  $I \pm 10\%$  et sur le parcours  $l \pm 2\%$  nous obtenons deux cas extrême  $H_{retro-MIN}^+$  et  $H_{retro-MAX}^+$  respectivement le courant minimal avec un parcours maximal et l'inverse. En prenant l'écart par rapport à la valeur mesurée pour ces deux cas et en moyennant les deux écarts obtenus, nous obtenons  $\sigma_{H_{retro}}$ . Les valeurs déterminées sont présentées dans la partie qui suit, consacrée aux résultats.

### 3.4 Résultats avec le scintillateur EJ-200

Les résultats sont normalisés par rapport au nombre total de comptes. Les spectres auxquels nous avons soustraits le bruit sont présentés sur la Figure 3.7. Un problème expérimental n'a pas permis de retenir les résultats obtenus pour une énergie de 1,5 MeV. Les résultats obtenus pour l'EJ-200 sont présentés dans la Table 3.2 où RSD est l'erreur sur le nombre de protons rétrodiffusés mesurée relative aux nombres de protons rétrodiffusés mesurés.

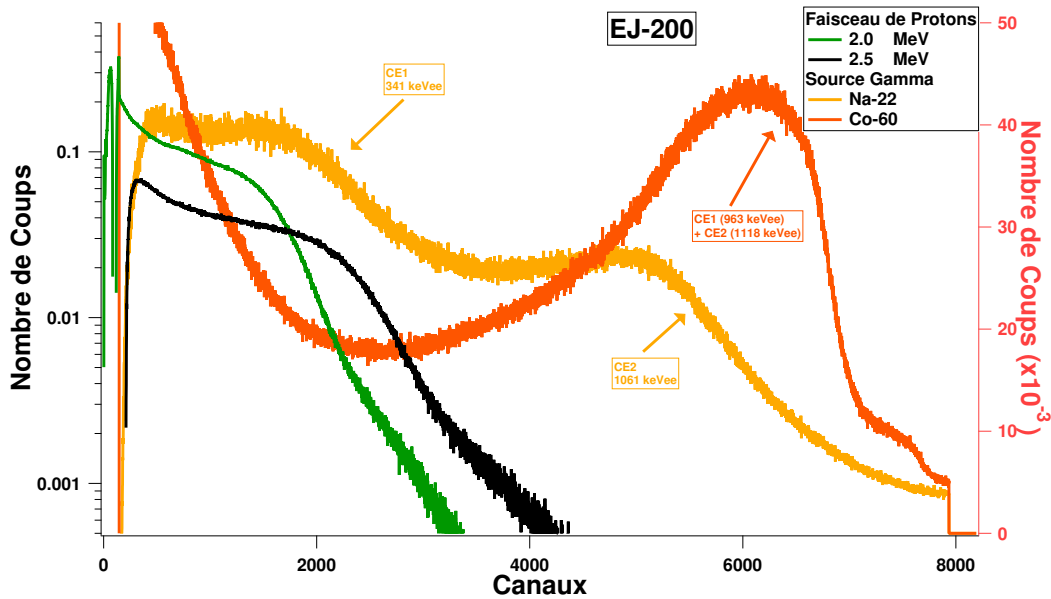


Figure 3.7 – Résultats du signal net du scintillateur EJ-200.

E (MeV)	I (nA)	dω (msr)	$\sigma_{eff-retro}$ (barn)	t (s)	Q (C)	$H_i^+$	l (μm)	$H_{retro}^+$	$\sigma_{Hretro}$	RSD (%)
2	60	1.979	2.42	378.6	2.27e-5	1.42e+14	6.96	27 914 848	3 349 782	12
2.5	60	1.979	1.55	204	1.22e-5	7.65e+13	9.6	13 288 108	1 594 573	12

Table 3.2 – Nombre de protons retrodiffusés sur le scintillateur EJ-200.

### 3.5 Résultats avec le scintillateur T1-B17-P10

Les résultats des spectres auquel le bruit a été soustrait sont présentés sur la Figure 3.8. Dans le cas présent, un guide de lumière de dimensions  $\varnothing$  30 mm  $\times$  h 42 mm, en Poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), transparent, a été interposé entre le PMT et le scintillateur plastique. Les résultats obtenus pour le T1-B17-P10 sont présentés dans la Table 3.3.

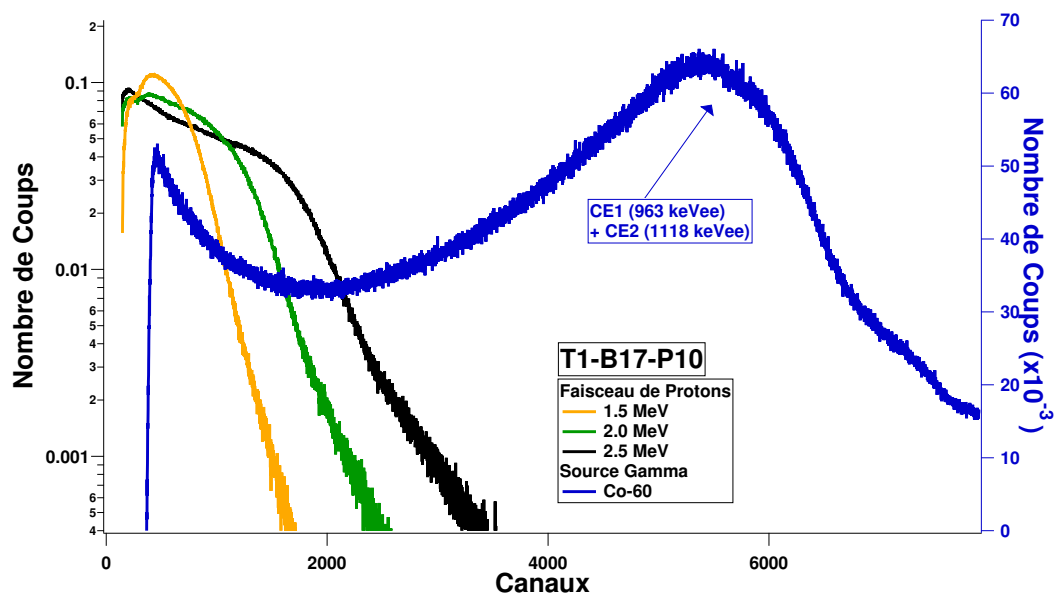


Figure 3.8 – Résultats du signal net du scintillateur T1-B17-P10.

#### 3.5.1 Calcul du rendement de scintillation selon la loi de Birks

Afin de déterminer le rendement de scintillation de chacun de ces scintillateurs, EJ-200 et T1-B17-P10, nous avons utilisé la formule semi-empirique développée par les travaux de Birks (Birks, 1964) en 1964, décrite dans la Section 1.6.2 et redonnée ici dans l'Équation 3.8

$$\frac{dL}{dx} = \frac{S \frac{dE}{dx}}{1 + kB \frac{dE}{dx}} \quad (3.8)$$

E (MeV)	I (nA)	dω (msr)	$\sigma_{eff-retro}$ (barn)	t (s)	Q (C)	$H_i^+$	l (μm)	$H_{retro}^+$	$\sigma_{Hretro}$	RSD (%)
1.5	55	1.979	4.3	205.3	1.13e-5	7.06e+13	4.7	16 649 330	1 997 920	12
2	50	1.979	2.42	221.3	1.11e-5	6.92e+13	6.96	13 597 367	1 631 684	12
2.5	60	1.979	1.55	209.9	1.26e-5	7.87e+13	9.6	13 672 421	1 640 691	12

Table 3.3 – Nombre de Protons retrodiffusés sur le scintillateur T1-B17-P10.

Où  $S$  est le rendement de scintillation et  $kB$  un paramètre de quenching, que nous déterminons en ajustant la loi de Birks sur les résultats expérimentaux obtenus. Le pouvoir d'arrêt des protons, non relativistes aux énergies mesurées,  $\frac{dE}{dx}$ , est décrit par la formule de Bethe dans la Section 1.4.2 et redonné ici par les Équation 3.9 et 3.10.

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4 \times \pi \times \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \times z^2}{m_0 \times v^2} \times N \times B \quad (3.9)$$

$$B = Z \times \left[ \ln \left( \frac{2 \times m_0 \times v^2}{I} \right) \right] \text{ avec } v \ll c \quad (3.10)$$

Pour calculer la perte d'énergie, nous avons estimé à  $4,3 \times 10^{23}$  at/cm<sup>3</sup> la densité atomique pour ces deux scintillateurs en se basant sur la fiche technique de l'EJ-200<sup>2</sup>. Leur numéro atomique ( $Z$ ) est estimé à 6 pour les scintillateurs plastiques et le potentiel d'ionisation ( $I$ ) est choisi à 6,4 eV qui correspond à l'énergie de liaison de polystyrène (Fragneau et al., 2006).

Nous avons ainsi créé à partir des spectres des Figures 3.7 et 3.8, les couples  $[L_i, \left(\frac{dE}{dr}\right)_i]$ . Pour l'EJ-200 nous avons déterminé deux points expérimentaux à deux énergies pour le scintillateur EJ-200 et trois pour le T1-B17-P10. Pour déterminer les  $L_i$ , nous nous sommes basés sur les fronts Compton des spectres obtenus avec les sources gamma grâce au rendement lumineux déterminé dans les Sections 2.5.2 et 2.5.2. Nous avons ainsi déterminé le nombre de photons correspondant à la position des protons sur les spectres des Figures 3.7 et 3.8. À 340 keVee (premier front Compton du <sup>22</sup>Na) l'EJ-200 est mesuré à 1463 photons émis, et à 963 keVee (premier front Compton du <sup>60</sup>Co) à 3371 photons.

Ces données ont permis de résoudre numériquement l'Équation de Birks à l'aide de laquelle nous avons réalisé l'ajustement des données expérimentales en considérant un parcours dans le scintillateur plastique par pas de 1 nm où le proton perd l'intégralité de son énergie en 3,0 μm, 5,1 μm et 7,6 μm pour les énergies de protons respectives de 1,5, 2,0 et 2,5 MeV. Les résultats sont présentés sur la Figure 3.9. Ces ajustements ont permis de déterminer le paramètre de quenching et le rendement de scintillation pour chacun de ces scintillateurs, ils sont présentés dans la Table 3.4.

2. <http://www.eljentechnology.com/index.php/products/plastic-scintillators/48-ej-200> (dernier accès le 8 novembre 2013)

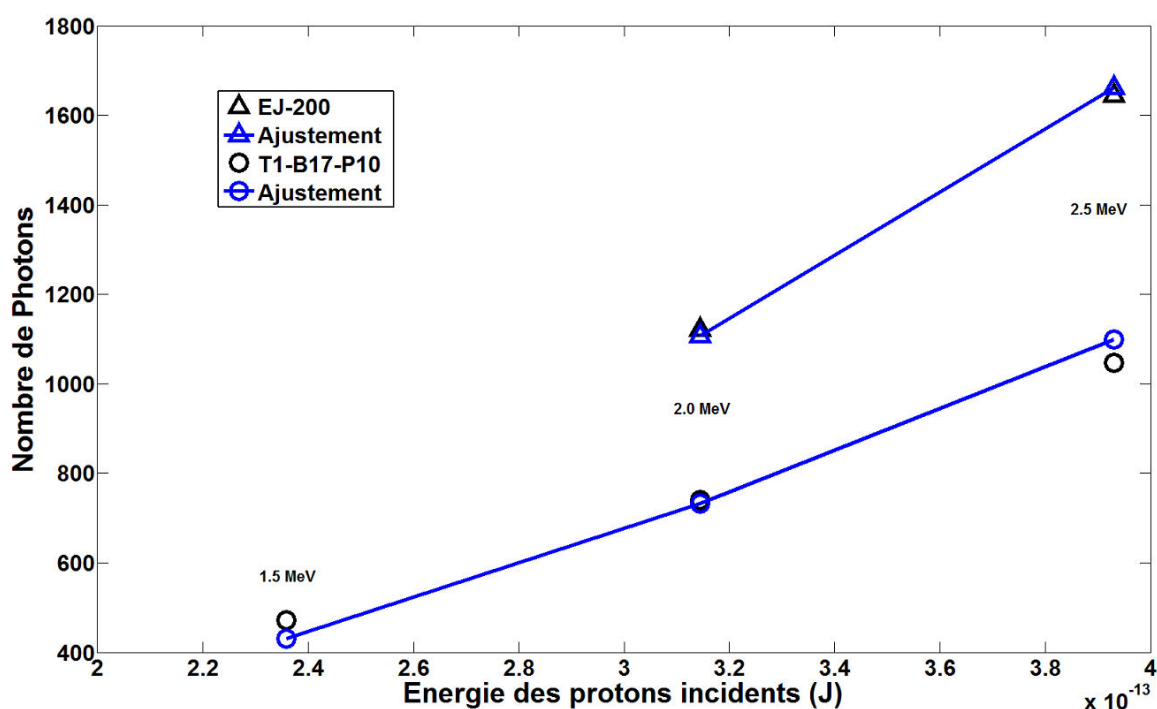


Figure 3.9 – Ajustement de la loi de Birks aux données obtenues par irradiation de protons sur le scintillateur du laboratoire (T1-B17-P10) et le scintillateur commercial (EJ-200).

Scintillateur	$S$ (ph.MeV <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> )	$kB$ (g.MeV <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> )
EJ-200	$1.030 \times 10^3$	$4.728 \times 10^{-3}$
T1-B17-P10	$0.681 \times 10^3$	$4.728 \times 10^{-3}$

Table 3.4 – Résultats des ajustements de la loi de Birks pour l'EJ-200 et le T1-B17-P10.

Les rendements lumineux que nous avons déterminés (nombre de photons) sont mesurés avec une incertitude relative significative d'environ 20 %, c'est pourquoi les ajustements rejoignent les données expérimentales de manière satisfaisante. Le rendement de scintillation du scintillateur plastique commercial EJ-200 est 1,5 fois plus élevé, que celui déterminé pour le scintillateur de notre laboratoire, T1-B17-P10. Or, l'EJ-200 connaît un rendement lumineux considéré comme élevé pour un scintillateur plastique, nous pouvons donc conclure que le rendement de scintillation du scintillateur conçu au sein de notre laboratoire est satisfaisant.

Par ailleurs, les ordres de grandeur des résultats obtenus pour le paramètre de quenching et le rendement de scintillation sont en accords avec les résultats déjà déterminés dans les travaux de Normand *et al.* sur un scintillateur plastique (Normand *et al.*, 2002 ; Normand, 2001).

Dans le chapitre suivant nous nous attacherons à déterminer les efficacités de discrimination  $n/\gamma$

de scintillateurs plastiques en tentant de faire un lien entre la composition chimique des matériaux et leurs performances.





# Chapitre 4

## Discrimination $n/\gamma$

### 4.1 Dispositifs expérimentaux

#### 4.1.1 Méthode d'intégration de charge

Cette expérience est basée sur la méthode de comparaison de charge. Elle permet la séparation des composantes de luminescence générées par le scintillateur. Une interaction gamma avec le milieu organique donne naissance à une composante prompte de luminescence tandis qu'une interaction neutronique donne naissance à une composante lente. Par intégration de la charge il est donc possible de reconnaître la nature de la particule à l'origine de l'interaction et de discriminer différentes particules (Blanc et al., 2012 ; Hamel et al., 2013b) dans le cas de scintillateurs discriminants.

Les expériences de discrimination  $n/\gamma$  sont réalisées en irradiant des scintillateurs avec les sources de neutrons, d' $^{241}\text{AmBe}$  à 0,45 GBq ( $1,8 \times 10^7$  n/s le 29/05/13) ou  $^{252}\text{Cf}$  à 1,85 MBq ( $1,0 \times 10^5$  n/s le 01/10/2013) sans blindage. Les spectres d'énergie des neutrons sont présentés Figure 4.1 (Kouzes et al., 2008). Le spectre d'énergie des neutrons de l' $^{241}\text{AmBe}$  est centré à plus haute énergie que celui du  $^{252}\text{Cf}$ .

La source est placée à  $\approx 5$  cm du scintillateur placé lui-même directement sur le PMT Hamamatsu H1949-51 à -2000 V précédemment utilisé dans les Sections 2.4.2 et 3.2.

Les scintillateurs sont recouverts de graisse optique Rhodorsil (RTV 141A) à l'interface avec le PMT.

Le dispositif expérimental est décrit Figure 4.2. Le signal d'anode est divisé en 3 voies. Deux voies sont retardées dans le temps, un paramètre clef à régler avec précision à l'aide des deux retardateurs nanoseconde (NSEC Delay) CANBERRA 2058. La troisième voie est dédiée au déclenchement d'un discriminateur à fraction constante (CFD) ORTEC CFD 583 à la fréquence du signal entrant, dont les seuils hauts et bas doivent être réglés afin d'éliminer le bruit. Celui-ci est précédé d'un amplificateur

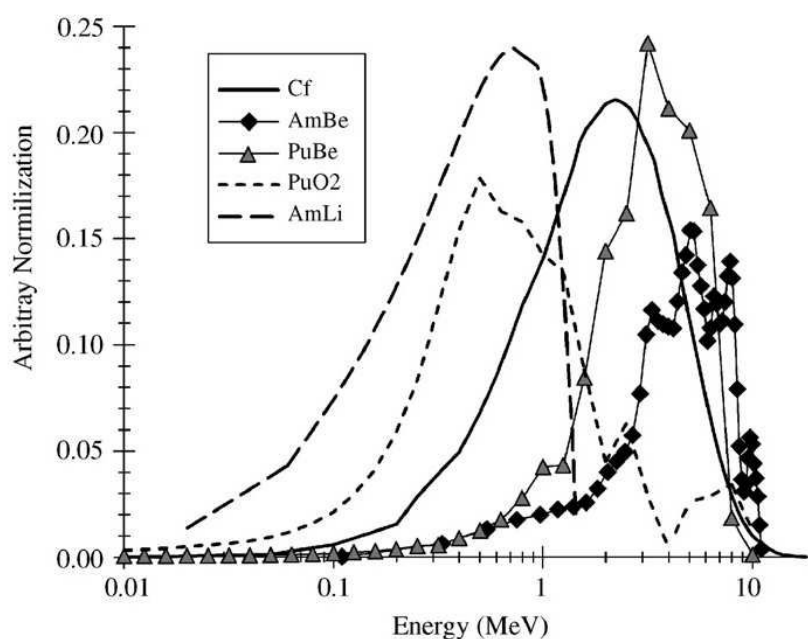


Figure 4.1 – Spectres en énergie des sources neutroniques AmLi,  $^{241}\text{AmBe}$ ,  $^{238}\text{PuBe}$ ,  $^{252}\text{Cf}$  et  $\text{PuO}_2$  (Kouzes et al., 2008).

temporel CANBERRA 2111 pour inverser le signal. Le CFD génère un signal logique TTL (*Transistor-Transistor Logic*) qui représente une porte temporelle dont la largeur est optimisée. Un instrument dédié à l'intégration de charge QDC-VME/CAEN V465 permet d'intégrer les charges totale et lente dans l'intervalle de temps fixé sur une matrice de dimensions  $400 \text{ pC} \times 400 \text{ pC}$ . Ces charges sont respectivement nommées  $Q_{Tot}$  et  $Q_{Del}$ . Les charges totale et retardée sont récupérées par un programme Labview 2013 (*Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench*) de pilotage.

Pour tous les scintillateurs l'optimisation des portes d'intégration a mené à un  $\Delta t$  pour l'intégration de la charge totale de 1200 ns, maximum permis par la porte temporelle issue du CFD. La discrimination s'améliore lorsque la largeur de la porte augmente. Un des deux retardateurs est réglé à 0 ns (de retard ajouté) pour qu'une des voies soit totalement intégrée dans la fenêtre temporelle ( $Q_{Tot}$ ). L'autre retardateur est à 63,5 ns, ce qui représente le temps à partir duquel la charge retardée est intégrée. C'est le maximum permis par le retardateur et aussi la valeur optimale parmi les retards possibles, et ce pour tous les scintillateurs. Le seuil haut du CFD est constant et réglé à son maximum : 19,9. Le seuil bas doit être réglé de sorte que les basses amplitudes soient rejetées et obtenir la plus large dynamique en énergie possible.

Dans certains cas l'enregistrement d'une dynamique étendue d'amplitudes est difficile à optimiser et en est de ce fait restreinte à une gamme d'énergie donnée. Pour la calibration en énergie les scintillateurs sont irradiés *via* le même dispositif par des sources gamma  $^{137}\text{Cs}$  ( $\approx 206 \text{ kBq}$ ) le

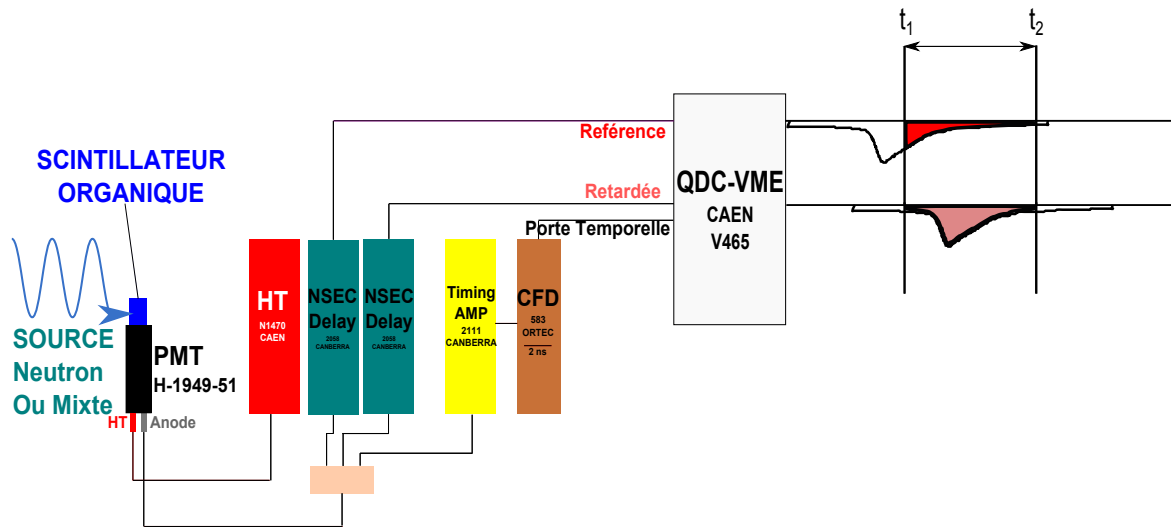


Figure 4.2 – Dispositif expérimental d'intégration de charge pour l'évaluation des efficacités de discrimination  $n/\gamma$  des scintillateurs organiques.

14/03/2000) et  $^{22}\text{Na}$  (9,75 MBq le 07/11/2011).

#### 4.1.2 Méthode du passage par zéro (Z/C)

Des expériences de discrimination  $n/\gamma$  ont été réalisées également en collaboration avec le NCBJ (*National Centre for Nuclear Research*) en Pologne. La PSD est réalisée *via* la méthode du passage par zéro (*Zero Crossing, Z/C*).

Ces expériences sont réalisées à l'aide d'un PMT XP5500-B. La HT est constante et fixée à -1500 V pour toutes les expériences que nous avons réalisées. À l'inverse des PMTs rapides, généralement utilisés pour la détection de neutrons, le XP5500-B est à l'origine dédié à des applications de spectroscopie gamma pour sa réponse plus lente.

Le montage expérimental est présenté Figure 4.3. Le système [PMT, Scintillateur] est isolé de la lumière par une capsule en aluminium et du scotch noir. La source neutron est placée sur la capsule à quelques centimètres du scintillateur. Ce sont des sources  $^{238}\text{PuBe}$  ou  $^{252}\text{Cf}$  (72 000 n/s le 17/09/2013), la source de  $^{238}\text{PuBe}$  n'a pas été caractérisée en terme d'intensité d'émission de neutrons, leur spectre en énergie est présenté sur la Figure 4.1.

Cette méthode consiste en un module NDE202, développé pour l'expérience de physique, *EU-ROBALL neutron wall* (Skeppstedt et al., 1999). Il fournit le signal bipolaire rapide d'un CFD BARTEK 202. Il est utilisé en "start" pour le convertisseur temps/amplitude (TAC) ORTEC 566, et le signal logique Z/C "stop" le TAC. Le temps correspondant au croisement du signal par la ligne de base est codé en amplitude par le TAC. Un signal Gaussien est alors généré par l'amplificateur spectroscopique. Le signal en sortie du PMT est d'abord intégré puis dérivé, et la différence dans les

déclins temporels d'une forme gamma à une forme neutron peut être alors mise en évidence. Le temps Z/C et le signal de l'événement détecté sont simultanément enregistrés dans un convertisseur analogique numérique (ADC).

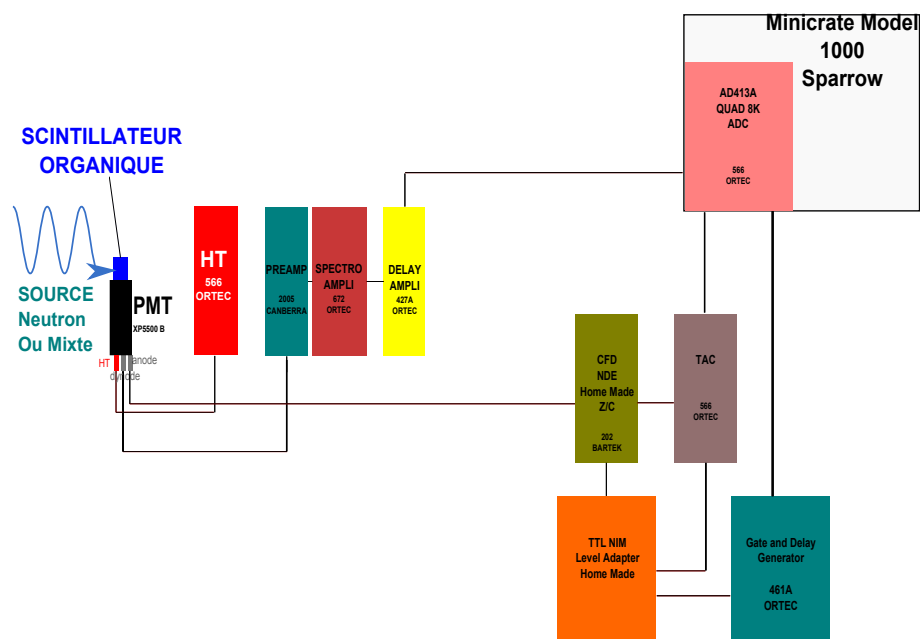


Figure 4.3 – Méthode de discrimination  $n/\gamma$  par la méthode du passage par zéro tel que le montage est réalisé au NCBJ.

Le spectre en énergie donne une information sur l'amplitude et donc l'énergie du signal enregistré simultanément permettant de calibrer les résultats obtenus en fonction de l'énergie de la particule incidente. Une source gamma  $^{137}\text{Cs}$  (380 kBq le 01/09/2013) est utilisée pour la calibration en énergie.

## 4.2 Scintillateurs caractérisés par intégration de charge

Les tables suivantes résument les caractéristiques des scintillateurs testés par intégration de charge au CEA : la Table 4.1 résume celles des scintillateurs commerciaux, la Table 4.2 celles de scintillateurs du laboratoire dont la composition est basée sur les travaux de Brooks, la Table 4.3 celles de scintillateurs du laboratoire et la Table 4.4 celles de scintillateurs du laboratoire dont la composition est basée sur les travaux de Zaitseva.

## 4.2. SCINTILLATEURS CARACTÉRISÉS PAR INTÉGRATION DE CHARGE

Scintillateur	Dimensions (mm × mm)	Enrobage	Figure(s)	Table(s)
BC-501A	∅ 50 × h 50	Peint	4.4, 4.5, 4.6, 4.8 et 4.11	4.5
EJ-200	∅ 30 × h 30	Peint	4.9 et 4.11	4.5
EJ-299-33	∅ 50 × h 50	Téflon	4.10 et 4.12	4.5 et 4.6
EJ-299-34	∅ 50 × h 50	Téflon	-	4.6
pT-Cristal	∅ 50 × h 50	Téflon	4.13	4.6

Table 4.1 – Conditions expérimentales de mesure de scintillateurs commerciaux (à l'exception du pT-Cristal) par intégration de charge en discrimination  $n/\gamma$ . La cellule de BC-501A est sous atmosphère inerte.

Scintillateur	Dimensions (mm × mm)	Figure(s)	Table(s)
T0-iP10-pT-P	∅ 49 × h 8	4.17, 4.24 et 4.26	4.7
T0-Vi10-pT-P	∅ 30 × h 5	4.18, 4.22 et 4.26	4.7
T0-iP10-P	∅ 30 × h 13	4.19, 4.23 et 4.26	4.7
T1-iP10-pT-P	∅ 30 × h 9	4.20, 4.25 et 4.26	4.7

Table 4.2 – Conditions expérimentales de mesure de scintillateurs du laboratoire basés sur la formulation des travaux de Brooks par intégration de charge en discrimination  $n/\gamma$ . Les scintillateurs sont peints.

Scintillateur	Dimensions (mm × mm)	Figure(s)	Table(s)
Tolu-Nap	∅ 30 × h 60	4.40	4.10
T1-B17-P20	∅ 48 × h 50	4.27, 4.29 et 4.33	4.8
T1-B17-P20	∅ 75 × h 75	4.28, 4.29 et 4.33	4.8
T1-B17-P5	∅ 31 × h 35	4.30, 4.32 et 4.33	4.8
T1-B29-P5	∅ 32 × h 27	4.31, 4.32 et 4.33	4.8
T2-B29-P20	∅ 30 × h 5	4.34, 4.38 et 4.39	4.9
T2-B29-P20	∅ 38 × h 38	4.35, 4.38 et 4.39	4.9
T2-B29-P2	∅ 38 × h 38	4.36 et 4.39	4.9
T2-B29-P5	∅ 38 × h 38	4.37, 4.38 et 4.39	4.9

Table 4.3 – Conditions expérimentales de mesure de scintillateurs du laboratoire par intégration de charge en discrimination  $n/\gamma$ . Les scintillateurs plastiques sont peints, la cellule de Tolu-Nap dégazée ne l'est pas.

Scintillateur	Dimensions (mm × mm)	Figure(s)	Table(s)
Z	∅ 32 × h 16	4.41 et 4.43	4.11
Z-DPA	∅ 32 × h 16	4.42 et 4.43	4.11

Table 4.4 – Conditions expérimentales de mesure de scintillateurs du laboratoire basés sur la formulation des travaux de Zaitseva par intégration de charge en discrimination  $n/\gamma$ . Les scintillateurs sont peints.

### 4.3 Résultats par intégration de charge sur des scintillateurs commerciaux

Les scintillateurs liquide BC-501A et plastiques EJ-200 et EJ-299-33 sont pris comme références pour définir des seuils d'efficacité de discrimination du signal gamma par rapport au signal neutron par la méthode traditionnelle d'intégration de charge, basée sur la forme de l'impulsion (*Pulse Shape Discrimination*, PSD). Le BC-501A est considéré comme très efficace en milieu liquide. L'EJ-200 est la référence d'inefficacité de discrimination et l'EJ-299-33 de grande efficacité comme milieu plastique.

Le pT-Cristal est caractérisé pour donner l'ordre de grandeur de l'efficacité d'un plastique contenant des grains de monocristaux (Iwanowska et al., 2009 ; Galunov et al., 2009).

#### 4.3.1 Le liquide BC-501A

##### Comparaison de charge

Le spectre bidimensionnel [ $Q_{Tot}$ ,  $Q_{Del}$ ] du BC-501A obtenu à l'aide d'une source neutron  $^{241}\text{AmBe}$  est présenté Figure 4.5. Une séparation très nette est visible, les gamma se plaçant dans le bas du spectre et les neutrons dans la partie supérieure. En effet, en réalisant une expérience avec une source gamma dans des conditions strictement identiques, le lobe gamma se positionne à la même position que les gamma issus de la source mixte ( $n + \gamma$ ). Par ailleurs, en réalisant une expérience avec un blindage en Plomb de 5 cm d'épaisseur entre le scintillateur et la source gamma, nous observons une nette diminution de la population dans le lobe gamma. Autant d'arguments qui confirment la nature des populations sur la Figure 4.5. Aussi en exposant le scintillateur liquide à l'air ( $\text{O}_2$ ), une nette diminution de la séparation des lobes est visible. En effet l' $\text{O}_2$  va quencher les états triplets, suspectés d'être à l'origine de la fluorescence retardée (TTA), c'est pourquoi cette observation va dans le sens de la théorie et permet aussi de confirmer la nature des populations observées.

Par ailleurs les spectres bidimensionnels [ $Q_{Tot}$ ,  $Q_{Del}$ ] quand ils ne passent pas par zéro sont renormalisés à l'origine. Dans le cas du BC-501A où les basses amplitudes sont coupées par le seuil bas du CFD, la normalisation a aussi été réalisée mais n'a pas permis de la rendre évidente

visuellement.

### Calibration en énergie électron équivalent

Afin de comparer ces charges en fonction de l'énergie de la particule incidente, une calibration est nécessaire. Pour ce faire, nous irradions le scintillateur à l'aide de 2 sources gamma  $^{22}\text{Na}$  et  $^{137}\text{Cs}$ , dans des conditions expérimentales strictement identiques aux essais avec source mixte  $^{241}\text{AmBe}$ . Les spectres en énergie du BC-501A sont présentés Figure 4.4. Afin de construire ces spectres, nous utilisons la charge totale  $Q_{Tot}$ , proportionnelle à l'énergie déposée. Les fronts Compton (CE) sont ajustés par des gaussiennes et identifiés à 341 keVee et 1062 keVee pour le  $^{22}\text{Na}$  et 477 keVee pour le  $^{137}\text{Cs}$  à 80 % du déclin (voir Section 2.4.2).

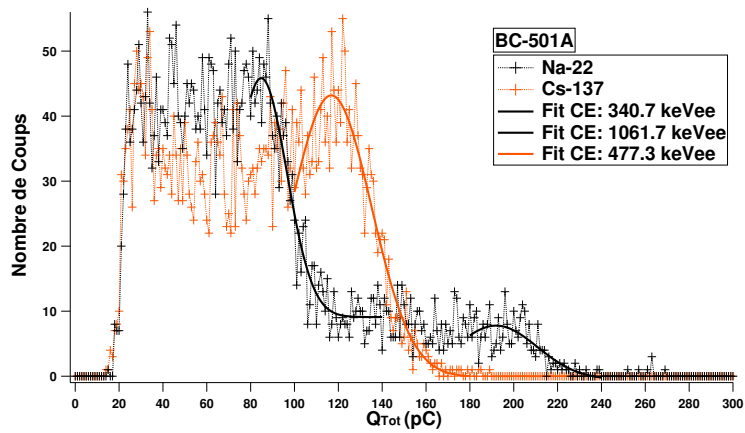


Figure 4.4 – Spectres d'énergie du BC-501A avec le positionnement des fronts Compton des sources gamma ( $^{137}\text{Cs}$  et  $^{22}\text{Na}$ ).

Sur la Figure 4.6 le spectre bidimensionnel calibré [ $Q_{Del}/Q_{Tot}$ , E] de discrimination  $n/\gamma$  du BC-501A est présenté. Les neutrons sont dans la partie supérieure et les gamma inférieure. Pour tous les spectres calibrés, l'axe Y du ratio  $Q_{Del}/Q_{Tot}$  est multiplié par un facteur 1000 pour des raisons de présentation.

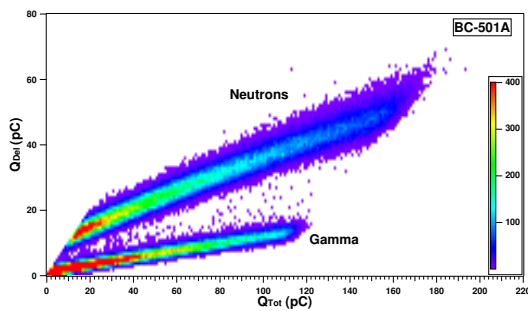


Figure 4.5 – Spectre de discrimination  $n/\gamma$  (non calibré en énergie) du BC-501A ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

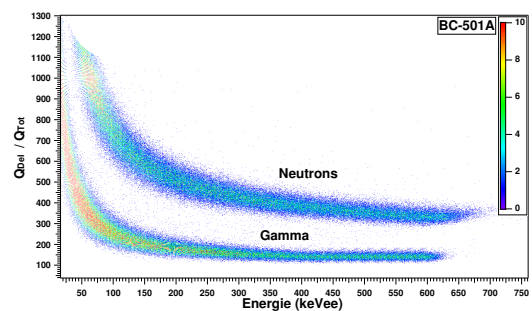


Figure 4.6 – Spectre de discrimination  $n/\gamma$  du BC-501A ( $^{241}\text{AmBe}$ ).



### Conversion énergie électron équivalent/énergie neutron

Dans les travaux de Pozzi *et al.* (Pozzi, Mullens et Mihalcz, 2004), les auteurs se réfèrent aux travaux de Marseguerra (Marseguerra, Padovani et Pozzi, 2003) qui fonde la base des simulations entreprises dans leurs travaux. Ils arrivent à la conclusion qu'une relation non linéaire existe pour convertir l'énergie enregistrée en MeVee en énergie neutron et différencient les milieux plastiques des milieux liquides. Les Équations 4.1 et 4.2 donnent ces conversions respectivement en scintillateur liquide et en scintillateur plastique.

$$E_{ee} = 0.0350 \times E_n^2 + 0.1410 \times E_n \text{ En liquide} \quad (4.1)$$

$$E_{ee} = 0.0364 \times E_n^2 + 0.125 \times E_n \text{ En plastique} \quad (4.2)$$

Où  $E_{ee}$  est l'énergie électron équivalent en MeVee et  $E_n$  l'énergie neutron en MeVee. Les courbes de calibrations pour la conversion en liquide et en plastique sont données sur la Figure 4.7.

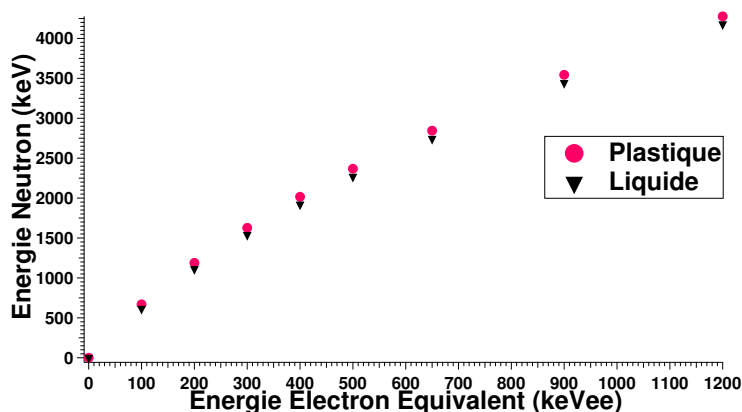
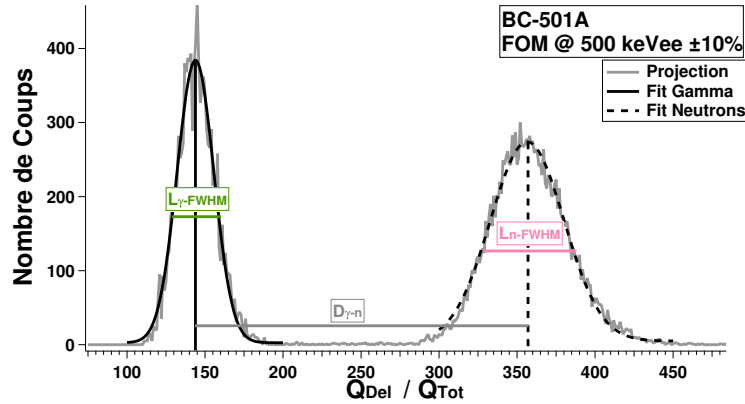


Figure 4.7 – Courbe de conversion de l'énergie électron équivalent à l'énergie neutron en liquide et en plastique (Pozzi, Mullens et Mihalcz, 2004).

### Quantification de l'efficacité de discrimination $n/\gamma$ : Figures de Mérite

Afin de quantifier l'efficacité d'un scintillateur à discriminer les gamma du flux de neutrons, des Figures de Mérites (FOM) sont déterminées. Nous réalisons une projection du spectre de discrimination  $n/\gamma$  à une énergie fixée ( $\pm 10\%$ ) le long de l'axe de l'intensité, de sorte à obtenir le nombre de coups en fonction du ratio  $Q_{Del}/Q_{Tot}$ . La projection à 500 keVee du BC-501A est présentée sur la Figure 4.8.

Ces FOM sont calculées comme le décrit l'Équation 4.3, où  $D_{\gamma-n}$  est la distance qui sépare les ajustements (*fits*) gaussiens des pics neutrons et gamma au niveau de la projection de leur maximum respectif.  $L_{\gamma-FWHM}$  et  $L_{n-FWHM}$  sont les largeurs à mi-hauteur (*Full Width at Half Maximum*, FWHM)


 Figure 4.8 – Projection du spectre de discrimination  $n/\gamma$  à 500 keVee du BC-501A ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

des ajustements des pics respectivement gamma et neutrons. Cette FOM permet de quantifier l'efficacité de PSD d'un scintillateur, plus celle-ci est grande, meilleure est l'efficacité et inversement une FOM proche de zéro est révélatrice d'une efficacité de PSD nulle.

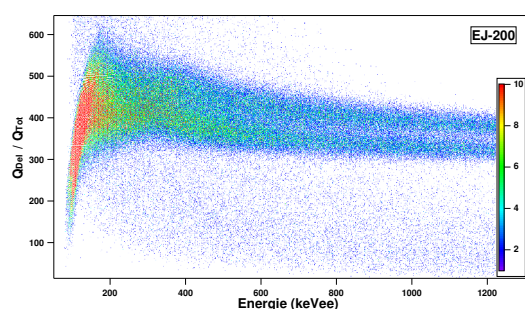
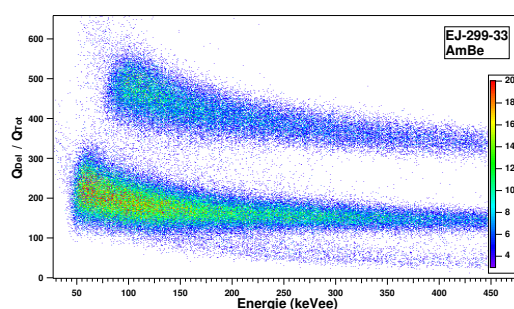
$$\text{FOM} = \frac{D_{\gamma-n}}{L_{\gamma-\text{FWHM}} + L_{n-\text{FWHM}}} \quad (4.3)$$

L'erreur sur une FOM est déterminée en propageant les erreurs sur chaque paramètre. En considérant l'erreur sur les fit des pics neutrons et gamma et donc sur la position de leur maximum et de leur largeur à mi-hauteur, nous estimons que l'erreur sur chaque paramètre,  $\sigma$ , est de  $\pm 2$  le long de l'axe  $Q_{\text{Del}}/Q_{\text{Tot}}$ . L'Équation 4.4 décrit le calcul de l'écart type (*Standard Deviation*, SD) sur la FOM.

$$\sigma(\text{FOM}) = \sqrt{\left(\frac{\sigma}{L_{\gamma-\text{FWHM}} + L_{n-\text{FWHM}}}\right) \times \left[2 + 4 \times \left(\frac{D_{\gamma-n}}{L_{\gamma-\text{FWHM}} + L_{n-\text{FWHM}}}\right)\right]} \quad (4.4)$$

#### 4.3.2 Seuils d'efficacité de PSD : EJ-200, EJ-299-33 et BC-501A

Les Figures 4.9 et 4.10 présentent les spectres de discrimination  $n/\gamma$  de l'EJ-200 et de l'EJ-299-33. L'EJ-200 présente une très faible séparation des lobes neutrons et gamma contrairement à l'EJ-299-33. Les résultats de FOM obtenus pour les plastiques EJ-200 et EJ-299-33, et le liquide BC-501A sont présentés Table 4.5. Les valeurs sont reportées sur la Figure 4.11 qui présentent leur efficacité de PSD. Nous définissons de manière arbitraire des seuils d'efficacité de discrimination  $n/\gamma$  basés sur la valeur de leur FOM à une énergie donnée. Pour un scintillateur liquide une FOM  $\approx 2$  dès 200 keVee correspond à une efficacité considérée excellente et dans un scintillateur plastique une FOM  $\approx 0,3$  à 400 keVee comme une efficacité nulle et une FOM  $\approx 1,2$  dès 200 keVee comme excellente.


 Figure 4.9 – Spectre de discrimination  $n/\gamma$  de l'EJ-200 ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

 Figure 4.10 – Spectre de discrimination  $n/\gamma$  de l'EJ-299-33 ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

Énergie keVee $\pm 10\%$	BC-501A	EJ-200	EJ-299-33
100	$1.73 \pm 0.03$	$0.00 \pm 0.03$	$0.54 \pm 0.01$
200	$2.08 \pm 0.06$	$0.00 \pm 0.03$	$1.25 \pm 0.04$
300	$2.31 \pm 0.09$	$0.00 \pm 0.02$	$1.42 \pm 0.05$
400	$2.53 \pm 0.12$	$0.10 \pm 0.01$	$1.51 \pm 0.06$
500	$2.52 \pm 0.12$	$0.34 \pm 0.03$	n.d.
650	n.d.	$0.50 \pm 0.04$	n.d.
900	n.d.	$0.64 \pm 0.05$	n.d.

 Table 4.5 – Efficacité de PSD des scintillateurs plastiques EJ-200 et EJ-299-33 et du liquide BC-501A ( $^{241}\text{AmBe}$ ). "n.d." (pour non déterminé) signifie que le résultat n'a pas été déterminé.

### 4.3.3 Influence du spectre d'énergie neutron sur la discrimination $n/\gamma$ : L'EJ-299-33 et l'EJ-299-34

L'EJ-299-33 et l'EJ-299-34 sont les deux scintillateurs commerciaux très discriminants que nous avons eu l'opportunité de tester. Les résultats de FOM obtenus sont présentés Table 4.6. L'EJ-299-33 et l'EJ-299-34 présentent des efficacités de PSD sensiblement identiques. Nous définissons ces scintillateurs commerciaux récemment industrialisés comme d'excellents discriminants plastiques.

L'EJ-299-33 est irradié avec une source d' $^{241}\text{AmBe}$  et  $^{252}\text{Cf}$ . Nous voulons quantifier si la nature de la source influe sur l'efficacité de PSD. Leur spectre d'énergie est centré sur 1 MeV pour la  $^{252}\text{Cf}$  et compris entre 4 et 8 MeV pour l' $^{241}\text{AmBe}$  (Figure 4.1). Les résultats de FOM obtenus sont présentés dans la Table 4.6 et sur la Figure 4.12. Nous pouvons conclure que, quelle que soit la source neutron utilisée, à une énergie incidente neutron donnée, l'efficacité est sensiblement la même.

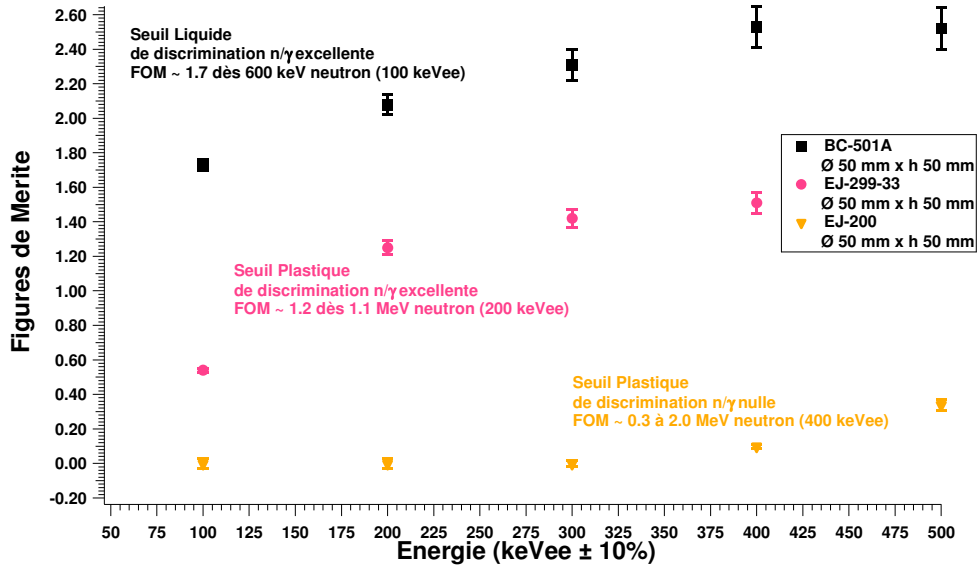


Figure 4.11 – Efficacité de PSD des scintillateurs plastiques EJ-299-33 et EJ-200 et du liquide BC-501A. Définition de seuils d’efficacité de discrimination  $n/\gamma$  ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

Énergie keVee ±10 %	EJ-299-33 $^{252}\text{Cf}$	EJ-299-33 $^{241}\text{AmBe}$	EJ-299-34 $^{241}\text{AmBe}$	pT-Cristal $^{241}\text{AmBe}$
100	$0.63 \pm 0.02$	$0.54 \pm 0.01$	$0.46 \pm 0.01$	$1.18 \pm 0.05$
200	$1.29 \pm 0.04$	$1.25 \pm 0.04$	$1.20 \pm 0.04$	$1.37 \pm 0.06$
300	$1.50 \pm 0.06$	$1.42 \pm 0.05$	$1.38 \pm 0.05$	n.d.
400	n.d.	$1.51 \pm 0.06$	$1.47 \pm 0.06$	n.d.

Table 4.6 – Efficacités de PSD de l’EJ-299-33, l’EJ-299-34 et le pT-Cristal.

#### 4.3.4 Plastique contenant des grains monocristaux : pT-Cristal

Il n’a pas été possible d’obtenir un spectre en énergie suffisamment résolu pour permettre de localiser les fronts Compton. Pour ce faire nous avons utilisé le pic photoélectrique de l’ $^{241}\text{Am}$  à 60 keVee. Ce scintillateur connaît un rendement lumineux satisfaisant de 3700 ph/MeVee, mesuré au NCBJ (Iwanowska et al., 2009), et une résolution énergétique pauvre.

La Figure 4.13 présente les résultats de discrimination  $n/\gamma$  du pT-Cristal. Les résultats de ses FOM sont présentés Table 4.6. Son efficacité de discrimination  $n/\gamma$  est supérieure à celle de l’EJ-299-33 avec une FOM  $\approx 1,2$  dès 100 keVee contre  $\approx 0,5$  pour l’EJ-299-33. La présence de monocristaux permet une mobilité électronique plus efficace qu’en plastique qui favorise les transferts d’énergie à l’origine des processus qui mènent à la discrimination  $n/\gamma$ .

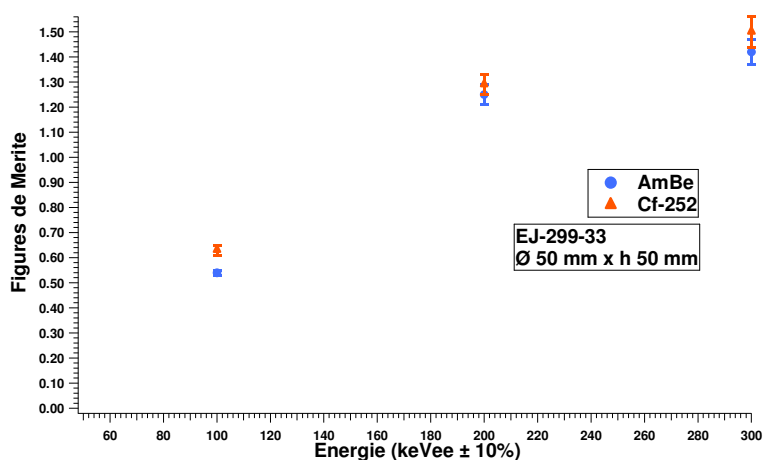


Figure 4.12 – Efficacité de PSD de l'EJ-299-33 en fonction de la nature de la source neutron,  $^{241}\text{AmBe}$  et  $^{252}\text{Cf}$ .

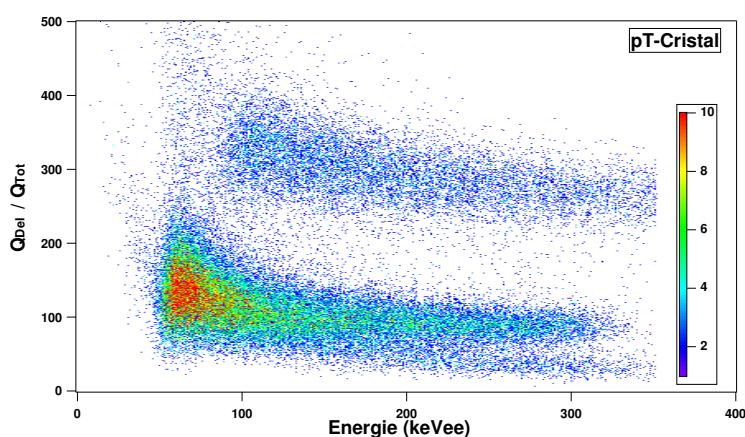


Figure 4.13 – Spectre de discrimination  $n/\gamma$  du pT-Cristal ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

## 4.4 Intégration de charge sur des scintillateurs du laboratoire basés sur les travaux de Brooks

### 4.4.1 Modifications depuis la formulation d'origine de Brooks

Formulation d'origine : TO-iP10-pT-P

Nous avons, dans un premier temps, reproduit le Plastique 77 de Brooks *et al.* sous le nom TO-iP10-pT-P, constitué de 10 wt% de 4-isopropylbiphényle, 35 g/L<sup>-1</sup> de *p*-terphényle et 0,5 g/L de POPOP dans du polystyrène (PS) comme le décrit la Figure 4.16. Ce premier essai était dédié à comprendre les raisons de son instabilité physique dans le temps. Ainsi nous avons essayé d'atteindre une composition stable comme nous pouvons l'observer sur la Figure 4.14 de gauche. La préparation est

#### 4.4. INTÉGRATION DE CHARGE SUR DES SCINTILLATEURS DU LABORATOIRE BASÉS SUR LES TRAVAUX DE BROOKS

longue et difficile et les scintillateurs souvent inutilisables comme présentés sur la photographie de droite.

En définitive nous avons découvert que recuire le scintillateur lors de la phase finale au-delà de 200°C peut chimiquement stabiliser le scintillateur, c'est de cette manière que le scintillateur TO-iP10-pT-P a été obtenu. Il a été préparé en 2007 et n'a depuis pas vieilli mécaniquement, optiquement ni même en termes d'efficacité de PSD.

La Figure 4.17 présente les résultats de discrimination  $n/\gamma$  de TO-iP10-pT-P. Il semble être peu discriminant.

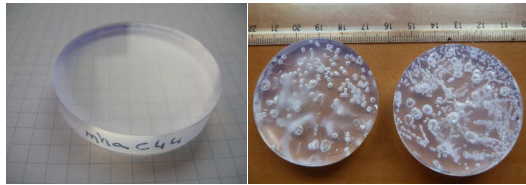


Figure 4.14 - Photographies de 3 scintillateurs plastiques où seulement celui de gauche est le résultat d'une composition chimique stable (TO-iP10-pT-P). Les 3 sont de diamètre 49 mm.



Figure 4.15 - Photographie du scintillateur plastique TO-iP15-pT-P qui a entièrement blanchi 1 mois après sa préparation. Il est de diamètre 30 mm.

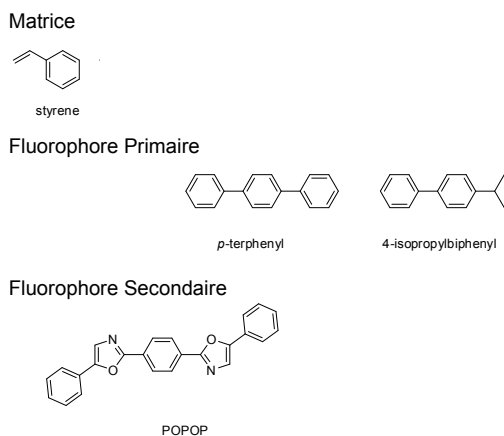


Figure 4.16 - schéma de la structure chimique du plastique basé sur les travaux de Brooks *et al.* TO-iP10-pT-P.

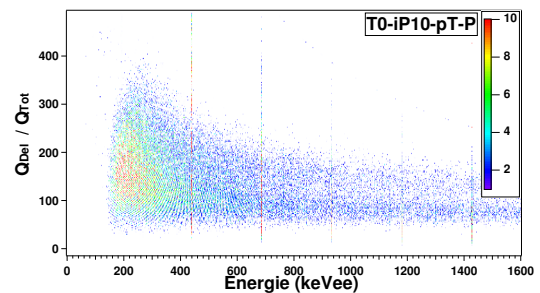


Figure 4.17 - Spectre de discrimination  $n/\gamma$  du TO-iP10-pT-P ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

### Augmentation de la concentration du fluorophore primaire : Blanchiment Physique

Une priorité est d'augmenter la concentration de fluorophore primaire afin de rendre plus efficaces les transferts d'énergie dans nos matrices plastiques et provoquer une proximité moléculaire favorable à des taux de transferts plus élevés (voir Section 1.3). Nous avons augmenté à 15 wt% la concentration de 4-isopropylbiphényle. Cependant la méthode de recuit utilisée sur le TO-iP10-pT-P n'a plus été suffisante. Il a d'abord révélé des petites zones blanches diffuses après une semaine et a totalement blanchi après un mois comme présenté sur la Figure 4.15.

### Variation de la nature du fluorophore primaire : TO-Vi10-pT-P

En se basant sur cette observation nous avons supposé que lier le fluorophore primaire en grande concentration dans la matrice polymère permettrait de supprimer l'effet de blanchiment ce qui a effectivement été le cas. Le remplacement du 4-isopropylbiphényle par le 4-vinylbiphényle à la même concentration que TO-iP10-pT-P a permis de stabiliser le scintillateur (TO-Vi10-pT-P). La Figure 4.18 présente les résultats de discrimination  $n/\gamma$  de TO-Vi10-pT-P. Il semble être peu discriminant.

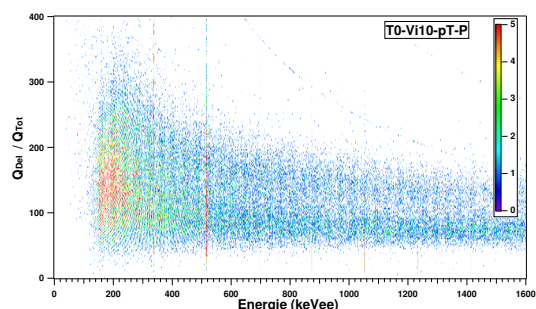


Figure 4.18 – Spectre de discrimination  $n/\gamma$  du TO-Vi10-pT-P ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

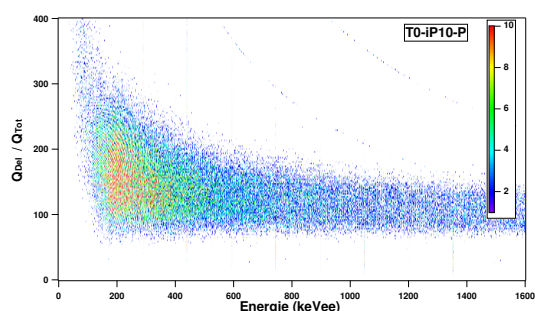


Figure 4.19 – Spectre de discrimination  $n/\gamma$  du TO-iP10-P ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

### Retrait du 2<sup>ème</sup> fluorophore primaire : TO-iP10-pT-P

Si la concentration de 4-isopropylbiphényle est responsable d'un taux suffisant d'annihilation triplet-triplet pour obtenir une discrimination  $n/\gamma$ , le rôle du *p*-terphényle dans le Plastique 77 de Brooks *et al.* demeure inconnu. Pour connaître son impact, nous avons préparé un échantillon, TO-iP10-P, sans *p*-terphényle.

La Figure 4.19 présente les résultats de discrimination  $n/\gamma$  de TO-iP10-P. Il a de manière surprenante perdu ses propriétés de PSD. À la même énergie incidente gamma nous comparons la charge totale en l'absence et en la présence du *p*-Terphényle, elle semble n'être que très légèrement affectée. Cela est confirmé par les résultats de rendements lumineux, dans la Section 2.5.2, celui-ci n'est que très légèrement amélioré par la présence d'un deuxième fluorophore primaire.



Cependant par rapport à l'étude photophysique abordée dans le chapitre suivant, pour certaines compositions chimiques, les transferts d'énergie peuvent être aidés par l'ajout d'un fluorophore et ainsi permettre une séparation temporelle des composantes de luminescence.

#### Réticulation de la matrice : T1-iP10-pT-P

Nous avons employé une autre méthode que recuire le scintillateur en phase finale (T0-iP10-pT-P) afin de stabiliser le polymère : créer une chaîne polymère réticulée. Un équivalent du Plastique 77 de Brooks *et al.*, T1-iP10-pT-P, préparé en mélangeant du styrène avec un agent réticulant approprié a été préparé. Cependant nous craignons que le rendement lumineux (LO) diminuerait de ce fait, dû à une perte en volume du nombre de motifs aromatiques, mais c'est l'effet inverse qui est obtenu avec un LO qui a doublé en réticulant la matrice. En effet à 341 keVee l'original (T0-iP10-pT-P) est à 2400 ph/MeVee et le réticulé (T1-iP10-pT-P) à 5600 ph/MeVee, même meilleur que l'EJ-200 mesuré à 4300 ph/MeVee (Voir Section 2.5.2).

La Figure 4.20 présente les résultats de discrimination  $n/\gamma$  de T1-iP10-pT-P. Nous avons obtenu un scintillateur parfaitement transparent avec une bonne efficacité de PSD.

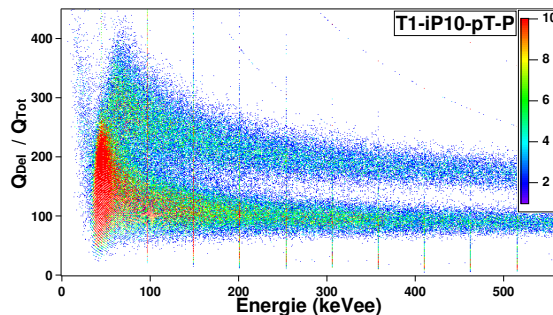


Figure 4.20 – Spectre de discrimination  $n/\gamma$  du T1-iP10-pT-P ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

La réticulation peut être imagée par une matrice plastique dans laquelle les molécules sont figées et donc la distribution aléatoire des molécules de fluorophore primaire initiale est conservée. Dans le cas d'une matrice non réticulée les molécules peuvent se regrouper par agrégats, ce qui résulte en une baisse de mobilité des excitons. La Figure 4.21 image ce concept qui expliquerait l'amélioration significative de PSD en réticulant la matrice polymère.

#### Comparaison des FOM

Les projections à 500 keVee pour les plastiques dérivés du Plastique 77 sont présentées Figures 4.22, 4.23, 4.24, et 4.25. Les efficacités obtenues sont présentées Table 4.7 et Figure 4.26.

T1-iP10-pT-P est effectivement le plus efficace en termes de PSD parmi les scintillateurs plastiques dérivés de Brooks et dont nous avons modifié chimiquement la matrice polymère. Il présente une FOM d'environ 1,03 à 400 keVee, ce que nous considérons comme une bonne efficacité de



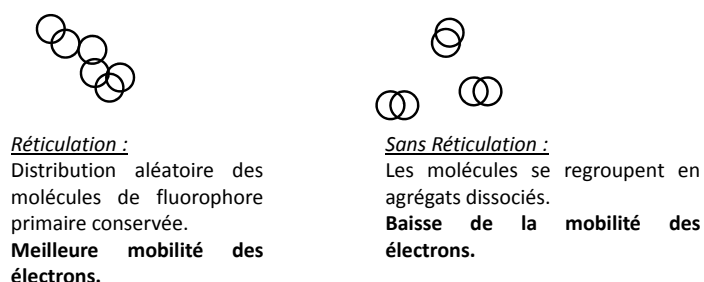


Figure 4.21 – Schéma de l'effet de la réticulation sur la mobilité des excitons dans une matrice polymère.

discrimination  $n/\gamma$ . Il est nettement plus performant que les 3 autres, TO-iP10-pT-P, TO-iP10-P et TO-Vi10-pT-P, tant d'un point de vue de discrimination  $n/\gamma$  qu'en terme de rendement lumineux.

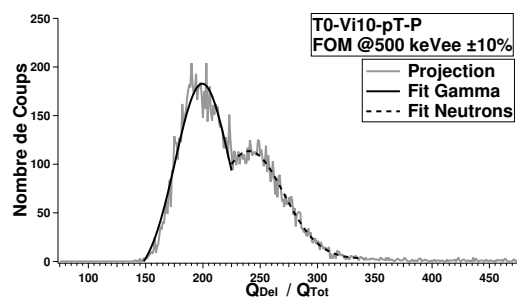


Figure 4.22 – Projection du spectre de discrimination  $n/\gamma$  à 500 keVee du TO-Vi10-pT-P ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

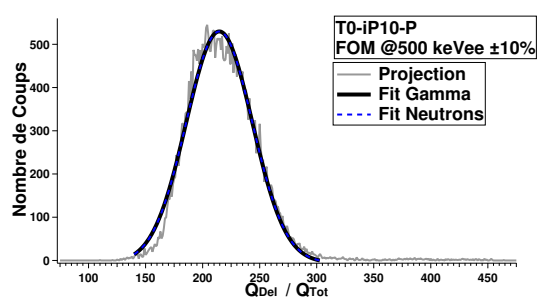


Figure 4.23 – Projection du spectre de discrimination  $n/\gamma$  à 500 keVee du TO-iP10-P ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

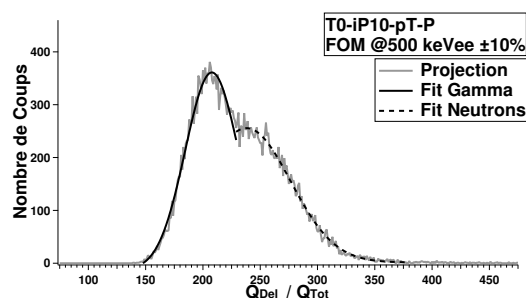


Figure 4.24 – Projection du spectre de discrimination  $n/\gamma$  à 500 keVee du TO-iP10-pT-P ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

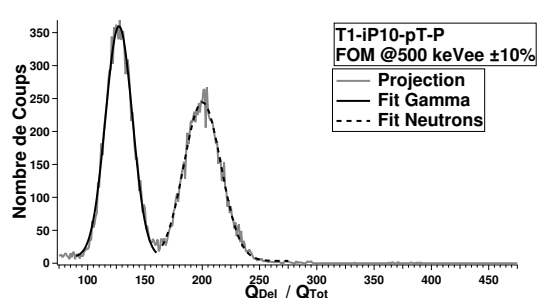


Figure 4.25 – Projection du spectre de discrimination  $n/\gamma$  à 500 keVee du T1-iP10-pT-P ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

Énergie keVee $\pm 10\%$	T1-iP10-pT-P	TO-iP10-pT-P	TO-Vi10-pT-P	TO-iP10-P
100	0.00 $\pm$ 0.02	n.d.	n.d.	n.d.
200	0.75 $\pm$ 0.04	0.00 $\pm$ 0.02	0.00 $\pm$ 0.03	0.00 $\pm$ 0.02
300	0.93 $\pm$ 0.05	0.00 $\pm$ 0.02	0.00 $\pm$ 0.02	0.00 $\pm$ 0.02
400	1.03 $\pm$ 0.07	0.20 $\pm$ 0.02	0.19 $\pm$ 0.02	0.00 $\pm$ 0.02
500	1.09 $\pm$ 0.08	0.23 $\pm$ 0.02	0.37 $\pm$ 0.03	0.00 $\pm$ 0.02
650	n.d.	0.42 $\pm$ 0.03	0.51 $\pm$ 0.04	0.14 $\pm$ 0.03
900	n.d.	0.46 $\pm$ 0.04	0.59 $\pm$ 0.05	0.21 $\pm$ 0.03
1200	n.d.	0.55 $\pm$ 0.05	0.66 $\pm$ 0.06	0.35 $\pm$ 0.05

Table 4.7 – Efficacités de PSD des scintillateurs T1-iP10-pT-P, TO-iP10-pT-P, TO-Vi10-pT-P et TO-iP10-P.

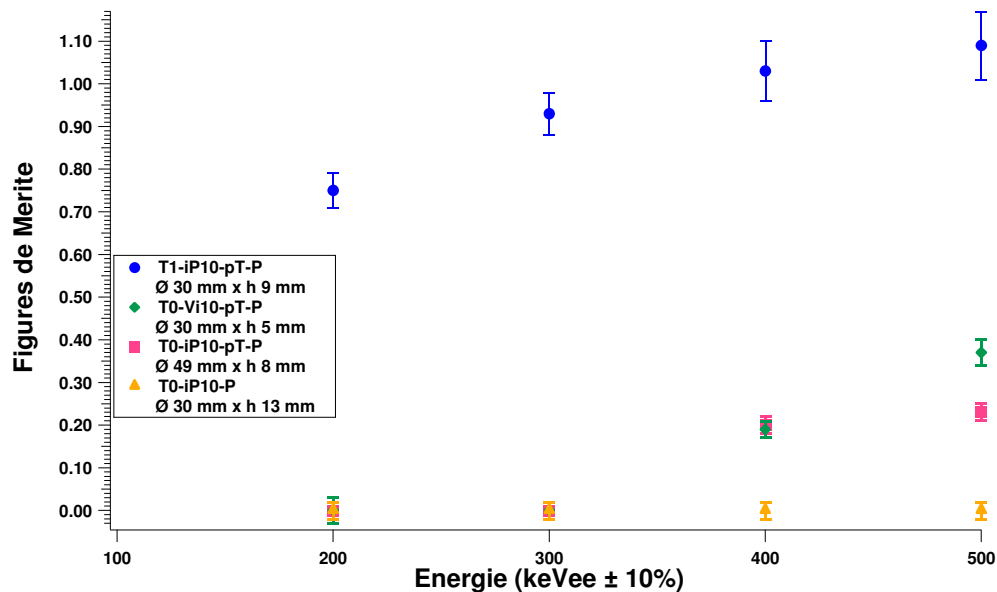


Figure 4.26 – Efficacité de PSD des scintillateurs T1-iP10-pT-P, TO-Vi10-pT-P, TO-iP10-pT-P et TO-iP10-P ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

## 4.5 Résultats par intégration de charge sur des scintillateurs plastiques du laboratoire

Nous avons exploré la possibilité d'utiliser d'autres fluorophores primaires. L'un d'eux s'est avéré être un très bon candidat tant pour ses propriétés de PSD, que du fait de son prix extrêmement modeste par mole qui le rend très attractif.

Sur cette base, une série de scintillateurs ont été préparés. Les premiers résultats de séparation  $n/\gamma$  sont ceux présentés à partir de 17 wt% de concentration du fluorophore primaire en présence d'un fluorophore secondaire (POPOP).

#### 4.5.1 FOM vs Taille : Plastique dopé à 17 wt% de fluorophore primaire

T1-B17-P20 est disponible en deux tailles,  $\varnothing$  48 mm  $\times$  h 50 mm et  $\varnothing$  75 mm  $\times$  h 75 mm. Leur spectre de discrimination  $n/\gamma$  est présenté sur les Figures 4.27 et 4.28. Les projections à 300 keVee sont présentées Figure 4.29. Les FOM sont présentés Table 4.8 et Figure 4.33. En augmentant le volume de 71%, l'efficacité est réduite d'environ 33 %. Il n'existe aucune différence chimique, hormis la taille entre ces deux échantillons. Avec une FOM  $\approx$  1 à 500 keVee ( $\varnothing$  48 mm  $\times$  h 50 mm) à un volume déjà significativement élevé, il est d'une grande transparence et stabilité chimique dans le temps. Ce scintillateur est très prometteur, d'autant que sa concentration maximale de fluorophore primaire n'est pas atteinte et les voies d'optimisation sont nombreuses.

Ces deux expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions en termes de réglages électroniques. Le plus volumineux des deux se place à un  $Q_{Tot}$  plus petit pour une énergie déposée équivalente. Ce qui montre que la réabsorption est responsable de la baisse de PSD. De plus le scintillateur de 75 mm de diamètre est plus large que celui de la photocathode (50 mm), donc une perte de signal doit être prise en considération, et le montage optimisé pour sa caractérisation. Cette perte d'information participe à creuser l'écart d'efficacité qui existe entre ces deux volumes, et nous le verrons par la suite, pour cette composition chimique ce n'est pas l'augmentation du volume par réabsorption du matériau qui entraîne la baisse d'efficacité, mais la perte de lumière du fait d'une acquisition qui n'est pas optimale. En effet pour cette composition, de  $\varnothing$  25,4 mm  $\times$  h 5 mm à  $\varnothing$  48 mm  $\times$  h 50 mm, nous avons une amélioration du rendement lumineux de 1500 ph/MeVee à 2000 ph/MeVee, ce qui est révélateur d'un matériau qui ne présente pas de réabsorption menant à une perte de rendement. Le rendement lumineux diminue du plus petit au plus volumineux de 1900 à 1200 ph/MeVee (voir Section 2.5.2).

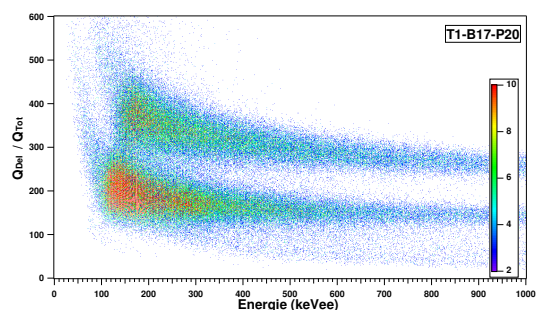


Figure 4.27 – Spectre de discrimination  $n/\gamma$  du T1-B17-P20 de dimensions  $\varnothing$  48 mm  $\times$  h 50 mm ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

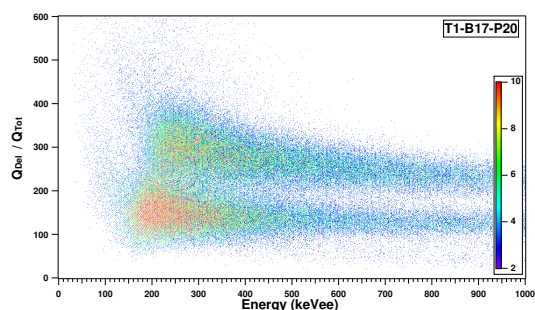


Figure 4.28 – Spectre de discrimination  $n/\gamma$  du T1-B17-P20 de dimensions  $\varnothing$  75 mm  $\times$  h 75 mm ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

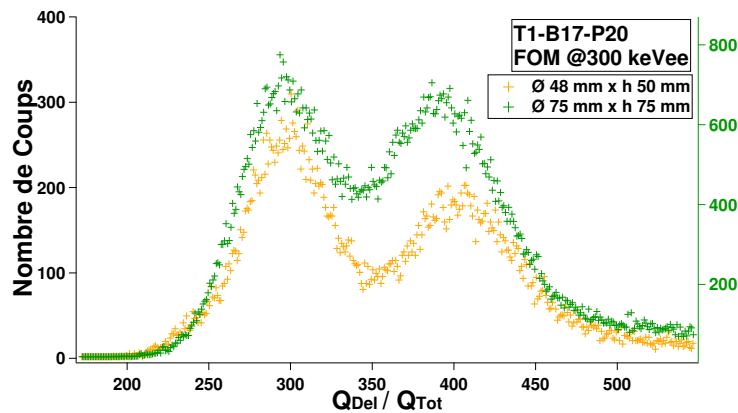


Figure 4.29 – Projection du spectre de discrimination  $n/\gamma$  à 300 keVee du T1-B17-P20 à deux dimensions  $\varnothing 48 \text{ mm} \times h 50 \text{ mm}$  et  $\varnothing 75 \text{ mm} \times h 75 \text{ mm}$  ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

#### 4.5.2 FOM vs concentration du fluorophore primaire

Les deux échantillons ont été préparés à 17 wt% et 29 wt% de fluorophore primaire respectivement pour les échantillons T1-B17-P5 et T1-B29-P5. Les deux échantillons ont été préparés à la même concentration de fluorophore secondaire, 0.05 wt %. Ils sont de mêmes dimensions géométriques et de structure chimique identique. Seule la concentration du fluorophore primaire augmente. Leur spectre de discrimination  $n/\gamma$  est présenté sur les Figures 4.30 et 4.31. Les projections à 300 keVee sont présentées Figure 4.32. Les FOM sont présentées dans la Table 4.8. Sur la Figure 4.33 sont ajoutées celles du T1-B17-20 à deux dimensions,  $\varnothing 48 \text{ mm} \times h 50 \text{ mm}$  et  $\varnothing 75 \text{ mm} \times h 75 \text{ mm}$ .

En augmentant la concentration du fluorophore primaire de T1-B17-P5 à T1-B29-P5 (70 % plus concentré) les performances sont améliorées d'environ 12,5 %.

#### 4.5.3 FOM vs concentration du fluorophore secondaire et volume du scintillateur

En augmentant le volume de T1-B17-P5 ( $\varnothing 31 \text{ mm} \times h 35 \text{ mm}$ ) à T1-B17-P20 ( $\varnothing 48 \text{ mm} \times h 50 \text{ mm}$ ) (3,4 fois plus volumineux que T1-B17-P5) les performances sont conservées à partir de 300 keVee mais de manière inattendue, elles sont 2 fois meilleures à 200 keVee dans le cas du plus volumineux des deux. À 200 keVee cet écart est probablement dû à une moins bonne dynamique en énergie obtenue pour le T1-B17-P5 qui ne permet pas d'aussi bien quantifier la PSD à cette énergie que pour le T1-B17-P20. Cependant même au-delà de 300 keVee les FOM sont sensiblement identiques. La seule différence en dehors de leur taille réside dans la concentration du fluorophore secondaire, d'un facteur 4 supérieur pour le plus volumineux des deux.

Nous étudierons dans le chapitre suivant la contribution du fluorophore secondaire à la discrimination  $n/\gamma$ . Un premier élément de réponse nous est apporté par les résultats obtenus sur un échan-

tillon identique mais où le fluorophore secondaire a été remplacé par du bis(2-méthylstyril)benzène (Bis-MSB) pour un volume de  $\varnothing$  30 mm  $\times$  h 24 mm, une perte de discrimination totale a été enregistrée, c'est pourquoi le choix et la concentration du fluorophore secondaire sont des éléments importants pour l'optimisation des transferts d'énergie qui mènent à une bonne efficacité de PSD.

Les rendements lumineux mesurés dans la Section 2.5.2 pour le T1-B17-P5 ( $\varnothing$  31 mm  $\times$  h 35 mm) et le T1-B17-P20 ( $\varnothing$  48 mm  $\times$  h 50 mm) sont d'en moyenne 1900 ph/MeVee pour celui dont la concentration de fluorophore secondaire est la plus élevée contre 2100 ph/MeVee pour l'autre, en prenant en compte les incertitudes sur le LO, leur rendement lumineux est équivalent. En comparant la charge totale enregistrée pour une même énergie de chacun de ces échantillons, une légère baisse dans le même sens est observée.

Nous avons conclu dans la Section 2.5.2 que pour ce type de réticulation de la matrice (T1) et de composition chimique, la taille de l'échantillon permet une nette augmentation du rendement lumineux, nous avons aussi conclu de l'ensemble des mesures que la concentration du fluorophore secondaire permet aussi une amélioration, mais légère seulement.

Pour cette composition, T1-B17-P20 c'est l'augmentation du volume qui contribue majoritairement à l'amélioration du rendement lumineux et que la conservation de bonnes propriétés de PSD à ce volume,  $\varnothing$  48 mm  $\times$  h 50 mm, est permise, l'augmentation de la concentration de fluorophore secondaire joue aussi dans ce sens mais dans une moindre mesure.

Nous pouvons donc conclure que pour l'échantillon T1-B17-P20 à plus grand volume,  $\varnothing$  75 mm  $\times$  h 75 mm, si le diamètre du PMT était adapté ou que la lumière était collectée par un collimateur, ses capacités de PSD seraient conservées voire améliorées par rapport au T1-B17-P20 à  $\varnothing$  48 mm  $\times$  h 50 mm.

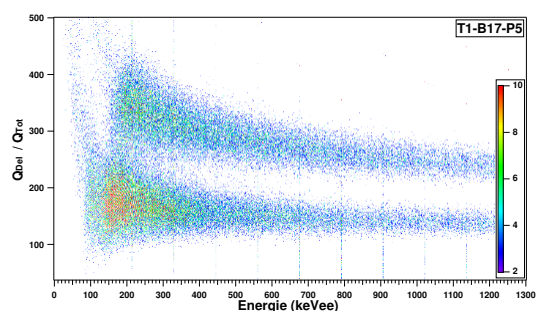


Figure 4.30 – Spectre de discrimination  $n/\gamma$  du T1-B17-P5 ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

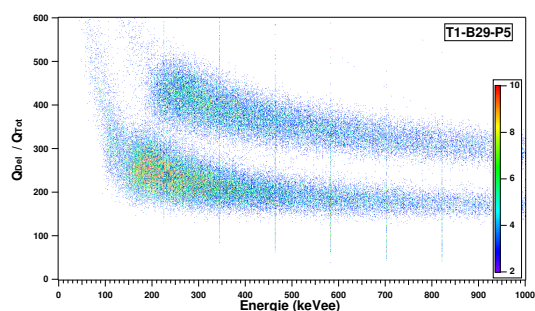


Figure 4.31 – Spectre de discrimination  $n/\gamma$  du T1-B29-P5 ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

#### 4.5.4 FOM vs taille : Plastique dopé à 29 wt% de fluorophore primaire

À 29 wt% de concentration du primaire nous avons réussi à préparer un échantillon dont les performances de PSD sont excellentes à petit volume et médiocres lorsque celui-ci est augmenté d'un

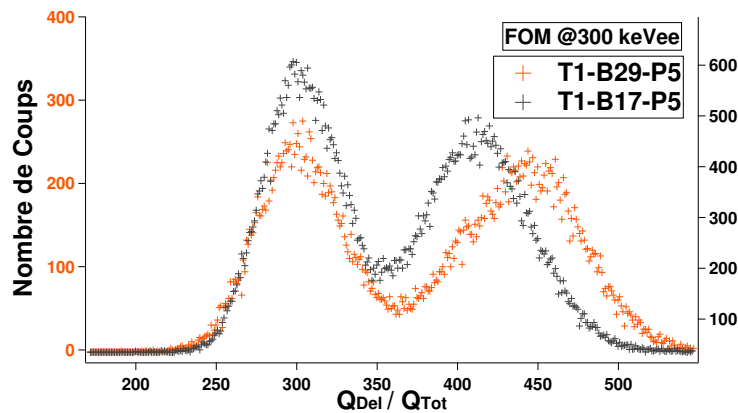


Figure 4.32 – Projection du spectre de discrimination  $n/\gamma$  à 300 keVee des scintillateurs T1-B17-P5 et T1-B29-P5 ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

Énergie keVee $\pm 10\%$	T1-B17-P5 $\varnothing 31 \times h 35 \text{ mm}^2$	T1-B29-P5 $\varnothing 32 \times h 27 \text{ mm}^2$	T1-B17-P20 $\varnothing 48 \times h 50 \text{ mm}^2$	T1-B17-P20 $\varnothing 75 \times h 75 \text{ mm}^2$
100	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
200	$0.24 \pm 0.01$	$0.66 \pm 0.02$	$0.65 \pm 0.02$	$0.14 \pm 0.01$
300	$0.77 \pm 0.03$	$0.89 \pm 0.03$	$0.81 \pm 0.02$	$0.54 \pm 0.02$
400	$0.88 \pm 0.04$	$0.92 \pm 0.03$	$0.89 \pm 0.03$	$0.61 \pm 0.02$
500	$0.96 \pm 0.04$	$0.94 \pm 0.04$	$0.98 \pm 0.04$	$0.65 \pm 0.03$
650	$1.03 \pm 0.05$	$0.97 \pm 0.04$	$1.05 \pm 0.04$	$0.74 \pm 0.03$
900	$1.11 \pm 0.06$	$1.02 \pm 0.05$	$1.16 \pm 0.06$	$0.83 \pm 0.04$

Table 4.8 – Efficacités de PSD des scintillateurs du laboratoire T1-B17-P5 et T1-B19-P5 et T1-B17-P20 à 2 dimensions  $\varnothing 48 \text{ mm} \times h 50 \text{ mm}$  et  $\varnothing 75 \text{ mm} \times h 75 \text{ mm}$ .

facteur 12. La différence avec nos échantillons précédents réside dans la réticulation du polymère.

Deux échantillons ont été synthétisés tout d'abord avec une concentration du fluorophore secondaire à 0,2 wt%, T2-B29-P20, à deux volumes, respectivement  $\varnothing 30 \text{ mm} \times h 5 \text{ mm}$  et  $\varnothing 38 \text{ mm} \times h 38 \text{ mm}$ .

Leur spectre de discrimination  $n/\gamma$  est présenté sur les Figures 4.34 et 4.35. Leur projection à 500 keVee est présentée Figure 4.38. Les résultats des FOM sont présentés Table 4.9 et Figure 4.39.

Le plus petit des deux connaît une efficacité de PSD très performante mais perd tout son pouvoir discriminant à plus gros volume. En effet, en augmentant le volume d'un facteur  $\approx 8$ , le rendement lumineux mesuré diminue d'un facteur  $\approx 2$ . La statistique de comptage est probablement liée à cette perte de discrimination. En effet en comparant la charge totale enregistrée sur le spectre en énergie, pour une même énergie gamma incidente, le plus petit des deux présente une charge totale 2 fois plus élevée. Il faut donc optimiser le rendement lumineux de cette formulation.

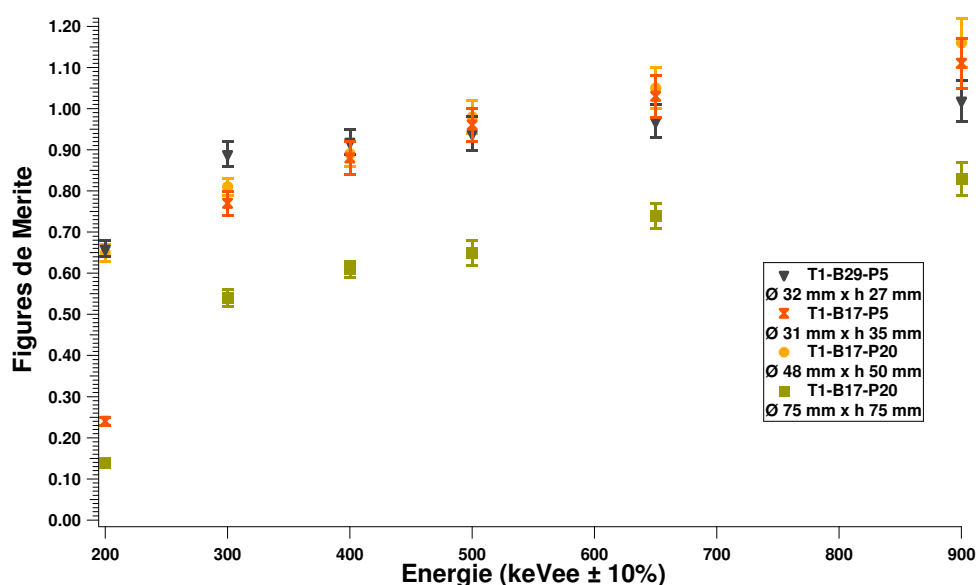


Figure 4.33 – Efficacité de PSD des scintillateurs T1-B17-P20 à deux dimensions  $\varnothing 48 \text{ mm} \times h 50 \text{ mm}$  et  $\varnothing 75 \text{ mm} \times h 75 \text{ mm}$  et des scintillateurs T1-B17-P5 et T1-B29-P5 ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

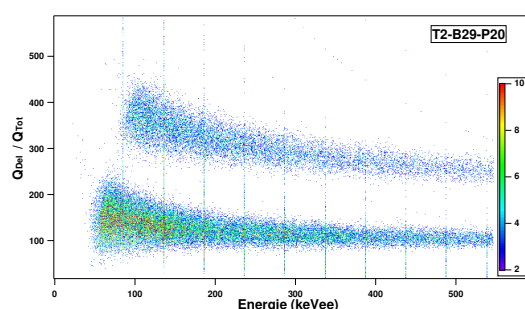


Figure 4.34 – Spectre de discrimination  $n/\gamma$  du T2-B29-P20 de dimensions  $\varnothing 30 \text{ mm} \times h 5 \text{ mm}$  ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

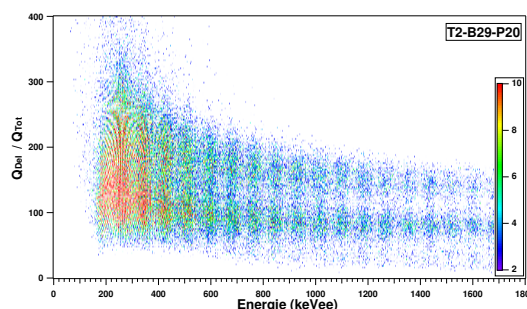


Figure 4.35 – Spectre de discrimination  $n/\gamma$  du T2-B29-P20 de dimensions  $\varnothing 38 \text{ mm} \times h 38 \text{ mm}$  ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

#### 4.5.5 FOM vs concentration du fluorophore secondaire

Deux autres échantillons ont été synthétisés au même volume,  $\varnothing 38 \text{ mm} \times h 38 \text{ mm}$ , en faisant varier la concentration du secondaire en passant de 0,2 wt% à 0,02 wt% et 0,05 wt%. Leur spectre de discrimination  $n/\gamma$  est présenté sur les Figures 4.36 et 4.37. Il semblerait que celui à 0,05 wt% soit légèrement meilleur que celui à 0,02 %. Tous deux sont cependant peu discriminants. Les projections à 500 keV de T2-B29-P20 aux deux dimensions, et T2-B29-P5 sont présentées Figure 4.38. Les résultats des FOM de ces deux scintillateurs ainsi que du T2-B29-P2 sont présentés Table 4.9 et Figure 4.39. Le scintillateur T2-B29-P20 de plus petit volume est également présenté.

En changeant légèrement la composition chimique une amélioration a déjà été obtenue pour



4.5. RÉSULTATS PAR INTÉGRATION DE CHARGE SUR DES SCINTILLATEURS PLASTIQUES DU LABORATOIRE

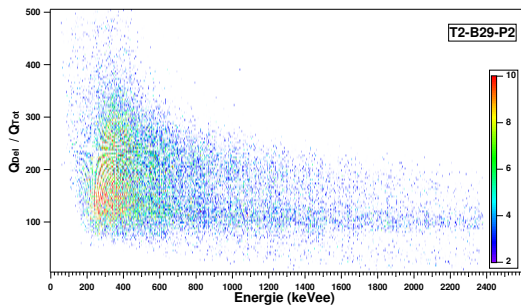


Figure 4.36 – Spectre de discrimination  $n/\gamma$  du T2-B29-P2 ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

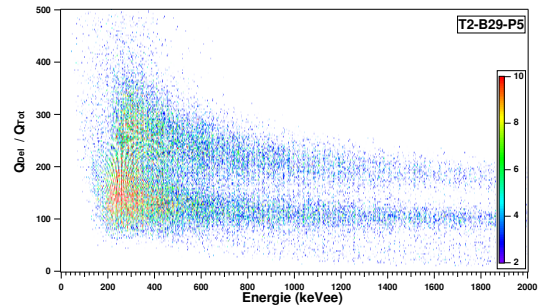


Figure 4.37 – Spectre de discrimination  $n/\gamma$  du T2-B29-P5 ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

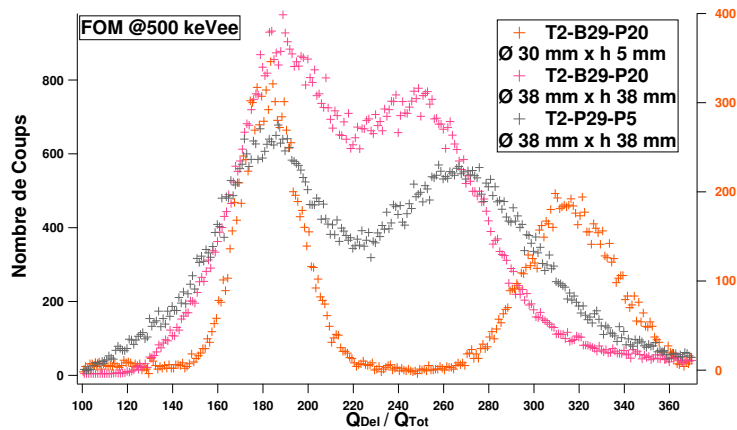


Figure 4.38 – Projection du spectre de discrimination  $n/\gamma$  à 500 keVee des scintillateurs T2-B29-P20 à 2 dimensions  $\varnothing 30 \text{ mm} \times h 5 \text{ mm}$  et  $\varnothing 38 \text{ mm} \times h 38 \text{ mm}$  et T2-B29-P5 et T2-P29-P2 à la même dimension que le plus volumineux ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

l'échantillon T2-B29-P5 en diminuant la concentration de POPOP. Ce qui nous ramène au cas précédent où nous comparions T1-B17-P5 et T1-B17-P20, l'augmentation de volume avait au contraire amélioré l'efficacité, et nous pensons que l'augmentation de la concentration de POPOP en était la cause, ici nous réalisons qu'en le diminuant une légère amélioration est obtenue. Donc l'effet de la concentration du secondaire sur l'efficacité n'est pas comprise d'autant qu'une légère diminution du LO (censé améliorer la statistique de comptage et donc la PSD) baisse dans le cas du T2-B29-P5. Nous tenterons de déterminer son rôle dans les transferts d'énergie qui mènent à la discrimination dans le chapitre suivant.



Énergie keVee $\pm 10\%$	T2-B29-P20 $\varnothing 30 \times h 5 \text{ mm}^2$	T2-B29-P20 $\varnothing 38 \times h 38 \text{ mm}^2$	T2-B29-P5 $\varnothing 38 \times h 38 \text{ mm}^2$	T2-B29-P2 $\varnothing 38 \times h 38 \text{ mm}^2$
100	$1.00 \pm 0.03$	n.d.	n.d.	n.d.
200	$1.25 \pm 0.05$	$0.09 \pm 0.01$	$0.16 \pm 0.01$	$0.00 \pm 0.01$
300	$1.37 \pm 0.06$	$0.23 \pm 0.02$	$0.29 \pm 0.02$	$0.20 \pm 0.02$
400	$1.57 \pm 0.08$	$0.35 \pm 0.02$	$0.43 \pm 0.02$	$0.21 \pm 0.01$
500	$1.70 \pm 0.09$	$0.44 \pm 0.03$	$0.49 \pm 0.02$	$0.25 \pm 0.02$
650	n.d.	$0.48 \pm 0.03$	$0.63 \pm 0.03$	$0.29 \pm 0.02$
900	n.d.	$0.57 \pm 0.04$	$0.66 \pm 0.03$	$0.32 \pm 0.02$
1200	n.d.	$0.72 \pm 0.05$	$0.77 \pm 0.04$	$0.36 \pm 0.02$

Table 4.9 – Efficacités de PSD des scintillateurs du laboratoire T2-B29-P20 à 2 dimensions  $\varnothing 30 \text{ mm} \times h 5 \text{ mm}$  et  $\varnothing 38 \text{ mm} \times h 38 \text{ mm}$ , et T2-B29-P5 et T2-B29-P2 à la même dimension que le plus volumineux.

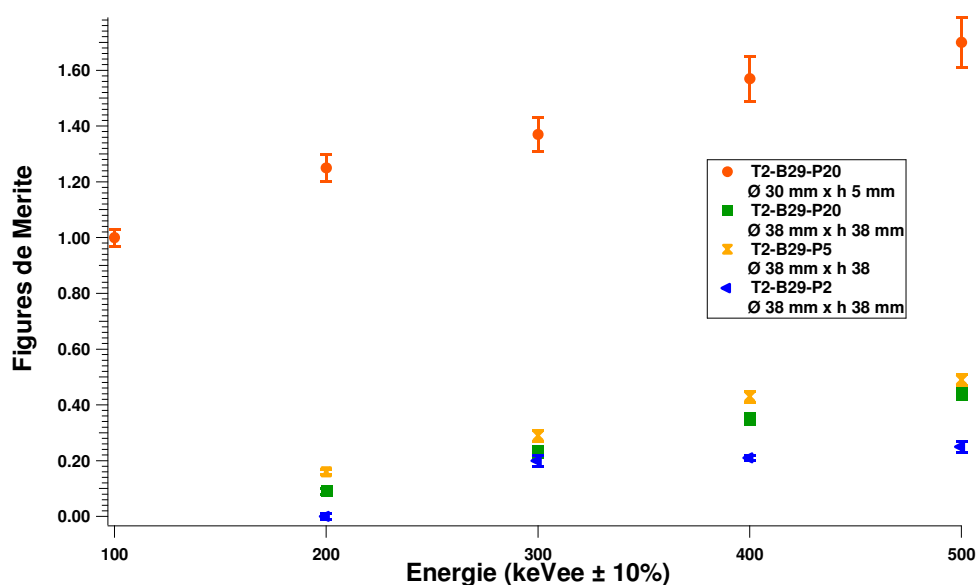


Figure 4.39 – Efficacité de PSD des scintillateurs T2-B29-P20 à 2 dimensions  $\varnothing 30 \text{ mm} \times h 5 \text{ mm}$  et  $\varnothing 38 \text{ mm} \times h 38 \text{ mm}$ , et T2-B29-P5 et T2-B29-P2 à la même dimension que le plus volumineux ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

## 4.6 Résultats par intégration de charge d'un scintillateur liquide du laboratoire

La Figure 4.40 présente le spectre de discrimination  $n/\gamma$  du liquide du laboratoire Tolu-Nap. Il présente une séparation nette. Les résultats sont donnés dans la Table 4.10. Il atteint une efficacité

d' $\approx 1$  à 500 keVee ce qui est preuve d'un scintillateur discriminant mais son efficacité est cependant nettement inférieure à celle du BC-501A. Une FOM nulle est enregistrée à 200 keVee, nous pensons que la chaîne d'acquisition n'était pas optimale pour permettre d'enregistrer correctement les basses amplitudes, mais qu'optimisée une séparation serait visible dès 200 keVee.

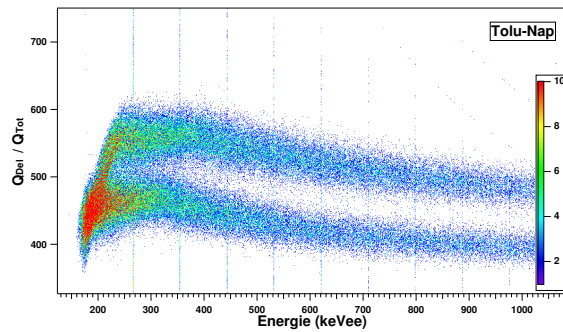


Figure 4.40 – Spectre de discrimination  $n/\gamma$  du liquide du laboratoire Tolu-Nap ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

Énergie keVee $\pm 10\%$	Tolu-Nap
100	n.d.
200	$0.00 \pm 0.02$
300	$0.82 \pm 0.04$
400	$0.94 \pm 0.12$
500	$0.94 \pm 0.04$
650	$1.01 \pm 0.05$

Table 4.10 – Efficacités de PSD du scintillateur liquide du laboratoire Tolu-Nap ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

## 4.7 Résultats par intégration de charge sur des scintillateurs du laboratoire basés sur les travaux de Zaitseva

### 4.7.1 FOM vs concentration du fluorophore secondaire

Deux scintillateurs plastiques ont été reproduits au laboratoire sur la base de la publication de Zaitseva (Zaitseva et al., 2012) qui est à l'origine des scintillateurs commerciaux EJ-299-33 et EJ-299-34. Ils ont été reproduits sans et avec un fluorophore secondaire (9,10-DPA) respectivement Z et Z-DPA à la même dimension.

Leur spectre de discrimination  $n/\gamma$  est présenté sur les Figures 4.41 et 4.42. Les séparations observées semblent très marquées. Les FOM sont présentées Table 4.11 et sur la Figure 4.43. De toute

évidence ces scintillateurs sont de très bons discriminants avec une FOM de  $\approx 0,9$  dès 200 keVee.

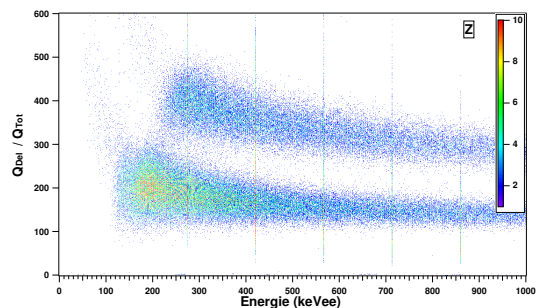


Figure 4.41 – Spectre de discrimination  $n/\gamma$  du scintillateur Z ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

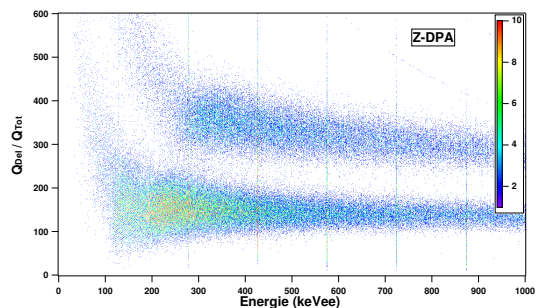


Figure 4.42 – Spectre de discrimination  $n/\gamma$  du scintillateur Z-DPA ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

Énergie keVee $\pm 10\%$	Z	Z-DPA
100	n.d.	n.d.
200	$0.95 \pm 0.02$	$0.81 \pm 0.02$
300	$0.93 \pm 0.03$	$0.84 \pm 0.03$
400	$1.01 \pm 0.04$	$1.04 \pm 0.04$
500	$1.11 \pm 0.04$	$1.08 \pm 0.04$
650	$1.12 \pm 0.04$	$1.17 \pm 0.05$
900	$1.27 \pm 0.06$	$1.24 \pm 0.06$

Table 4.11 – Efficacités de PSD des scintillateurs Z et Z-DPA reproduits sur la base des travaux de Zaitseva ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

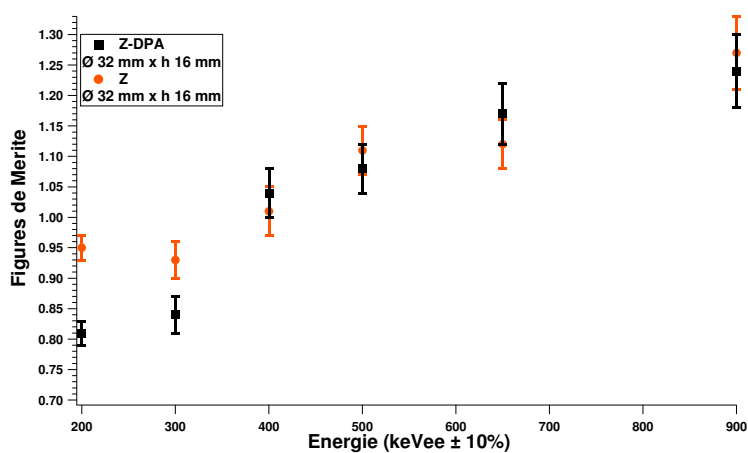


Figure 4.43 – Efficacité de PSD des scintillateurs Z et Z-DPA ( $^{241}\text{AmBe}$ ).

L'effet de ce fluorophore secondaire sur la discrimination semble nul avec pourtant un rendement lumineux qui lui est légèrement amélioré en présence d'un fluorophore secondaire (DPA) de 2600 ph/MeV à 3100 ph/MeV (Voir Section 2.5.2). En prenant en compte l'écart type sur cette mesure  $\pm 20\%$ , l'amélioration est peu marquée.

Dans le cas présent c'est le fluorophore primaire à cette concentration (30 wt%) qui permet un bon rendement lumineux, et donc une statistique de comptage menant à une séparation  $n/\gamma$  efficace. Le fluorophore secondaire permet l'optimisation du matériau en terme de rendement lumineux sans améliorer son efficacité, en semblant même la dégrader légèrement à basses énergies (200 keV et 300 keV) avec une diminution de la FOM de 0,95 à 0,81 à 200 keV.

## 4.8 Méthode du passage par zéro

La Table 4.12 suivante résume les caractéristiques des scintillateurs testés par la méthode du passage par zéro au NCBJ, en Pologne.

Scintillateur	Dimensions (mm × mm)	Figure(s)
T2-B29-P20	∅ 30 × h 5	4.44
T1-B17-P20	∅ 48 × h 50	4.45
T1-B13	∅ 30 × h 5	4.46
TFluor-PPO3-P10	∅ 33 × h 3,6	4.47, 4.48 et 4.49

Table 4.12 – Conditions expérimentales de mesure des scintillateurs par la méthode du passage par zéro en discrimination  $n/\gamma$ . Les scintillateurs sont peints.

### 4.8.1 Comparaison de la méthode d'intégration de charges vs le passage par zéro

Deux scintillateurs de notre laboratoire ont été caractérisés en terme d'efficacité de discrimination  $n/\gamma$  par deux méthodes, l'intégration de charges et le passage par zéro, respectivement réalisées à l'aide d'une source d' $^{241}\text{AmBe}$  et de  $^{238}\text{PuBe}$ . Dans la Section 4.3.3 nous avons démontré que le spectre en énergie de la source neutron utilisée n'avait pas d'impact sur la quantification de l'efficacité à une énergie incidente neutron donnée. Nous pouvons donc comparer ces deux méthodes pour un même scintillateur testé à l'aide de sources neutrons qui diffèrent.

Dans les Figures 4.44 et 4.45 les résultats d'efficacité pour les scintillateurs T2-B29-P20 et T1-B17-P20 sont présentés. Nous pouvons conclure, qu'à toutes les énergies, et ce, pour les deux scintillateurs caractérisés, les valeurs de figures de mérites sont égales quand nous prenons en considération l'écart type sur les mesures, quelle que soit la méthode utilisée si le système d'acquisition est optimisé les FOM peuvent être dans ces conditions des résultats absolus et non plus relatifs.

Cependant à basses énergies incidentes (100 et 200 keVee), les résultats ne sont plus en accord pour le T2-B29-P20. Pour le T1-B17-P20 elles le sont à 200 keVee, mais le résultat à 100 keVee n'a pas été déterminé. Le système d'acquisition doit être tout particulièrement optimisé à basse énergie incidente.

En effet le choix de la largeur des portes temporelles d'intégration des charges n'est pas adapté à l'intégration de l'ensemble des amplitudes. Pour les plus basses amplitudes (faibles énergies incidentes), elles devraient être tout particulièrement adaptées. Les conditions expérimentales des mesures ne le permettent pas, les portes sont communes à toutes les amplitudes intégrées.

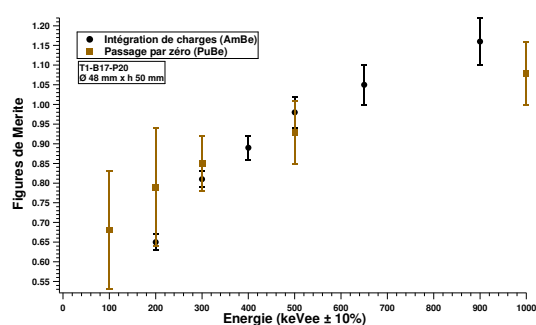


Figure 4.44 – Efficacité de PSD du scintillateur T2-B29-P20 déterminée par deux méthodes, le passage par zéro et l'intégration de charge ( $^{241}\text{AmBe}$  et  $^{238}\text{PuBe}$ ).

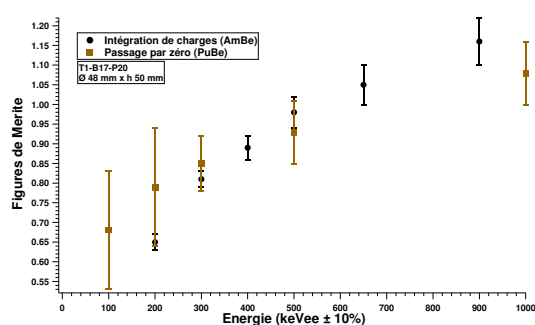


Figure 4.45 – Efficacité de PSD du scintillateur T1-B17-P20 déterminée par deux méthodes, le passage par zéro et l'intégration de charge ( $^{241}\text{AmBe}$  et  $^{238}\text{PuBe}$ ).

#### 4.8.2 Détermination du seuil en concentration de fluorophore primaire de discrimination $n/\gamma$ pour les scintillateurs de notre laboratoire

Le scintillateur T1-B13 en l'absence de POPOP présente un faible LO, 400 ph/MeVee selon les mesures réalisées au NCBJ. Il n'a donc pas pu être mesuré par la méthode d'intégration de charge au CEA qui ne nous a pas permis d'atteindre une statistique de comptage suffisante pour le caractériser en terme de PSD.

Le spectre de discrimination  $n/\gamma$  est présenté sur la Figure 4.46. Aucune séparation n'est obtenue pour une concentration de 13 wt% en l'absence de fluorophore secondaire.

À cette concentration aucune séparation  $n/\gamma$  n'est enregistrée, donc soit l'absence de fluorophore secondaire est à l'origine de l'absence de PSD, soit la concentration de fluorophore primaire est trop faible. Or nous avons mesuré l'efficacité de discrimination d'un échantillon  $\varnothing 31 \text{ mm} \times \text{h } 30 \text{ mm}$  à 17 wt% de fluorophore primaire en l'absence de fluorophore secondaire et le résultat est une FOM nulle. Le seuil en concentration de fluorophore primaire pour nos compositions n'a donc pas été déterminé, en revanche l'importance de la présence d'un fluorophore secondaire adapté, à une concentration elle aussi optimisée, pour nos compositions, est avérée et nécessaire à l'obtention de

séparations  $n/\gamma$  notables.

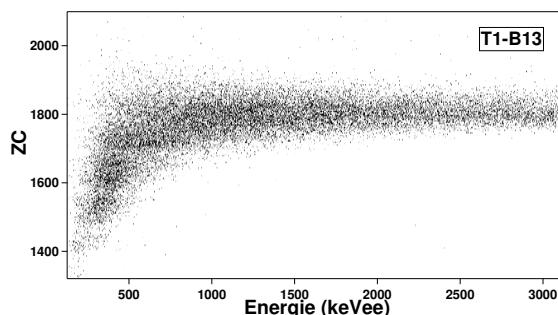


Figure 4.46 – Efficacité de PSD du scintillateur T-B13 déterminée par la méthode du passage par zéro et obtenue à l'aide d'une source  $^{238}\text{PuBe}$ .

### 4.8.3 Scintillateur plastique discriminant avec un seuil de énergétique de détection

Les réactions  $n(^{19}\text{F}, ^{16}\text{N})\alpha$  ou  $n(^{19}\text{F}, ^{19}\text{O})p$  peuvent être utiles dans le cas de la détection de neutrons très énergétiques. En effet, le seuil énergétique de ces réactions permet de discriminer les neutrons d'énergie supérieure à 2,5 MeV des gamma d'énergie plus faible. Un scintillateur plastique a été synthétisé dans notre laboratoire contenant du fluor, TFluor-PPO3-P10, et pourrait être une alternative efficace pour le remplacement des solvants fluorés comme l'hexafluorobenzène. Afin de déterminer son efficacité de ce point de vue, par la méthode du passage par zéro, nous avons soumis ce scintillateur à deux sources neutrons,  $^{252}\text{Cf}$  et  $^{238}\text{PuBe}$ . Les spectres en énergie sont respectivement centrés sur 2 MeV et 4 MeV. Ces expériences n'ont pas pu aboutir par la méthode d'intégration de charges au CEA du fait d'un seuil haut trop bas pour permettre d'enregistrer la gamme d'amplitude appropriée pour la réalisation de ces comparaisons.

Nous présentons sur les Figures 4.47 et 4.48 les projections en énergie des spectres de discrimination  $n/\gamma$  obtenus à l'aide des sources, respectivement  $^{252}\text{Cf}$  et  $^{238}\text{PuBe}$ . Une séparation beaucoup plus nette dès 1 MeV est de plus en plus marquée dans le cas du spectre d'énergie le plus élevée vers 2 MeV et au-delà. L'efficacité de discrimination  $n/\gamma$  du scintillateur TFluor-PPO3-P10 est présentée pour la source qui a permis une discrimination efficace ( $^{238}\text{PuBe}$ ) sur la Figure 4.49.

Du fait de la dimension restreinte de ce scintillateur, une collecte des électrons très énergétiques produits par la désintégration  $\beta$  de  $^{16}\text{N}$  et  $^{19}\text{O}$  est difficile. L'analyse du libre parcours moyen à l'aide du logiciel CSDA (*Continuous Slow Down Approximation*) a permis de conclure que dans un plastique typique il est d'environ 5 cm pour des électrons de 10 MeV<sup>1</sup>.

Pour finir le fluorophore primaire (PPO, 3 wt%) à la concentration présente dans ce plastique fluoré n'est pas responsable des efficacités observées, ce seuil en concentration ne permet pas

1. ESTAR database : <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Star/Text/ESTAR.html> (dernier accès le 19 février 2014).

d'obtenir de séparation comme le prouve les travaux de Zaitseva (Zaitseva et al., 2012).

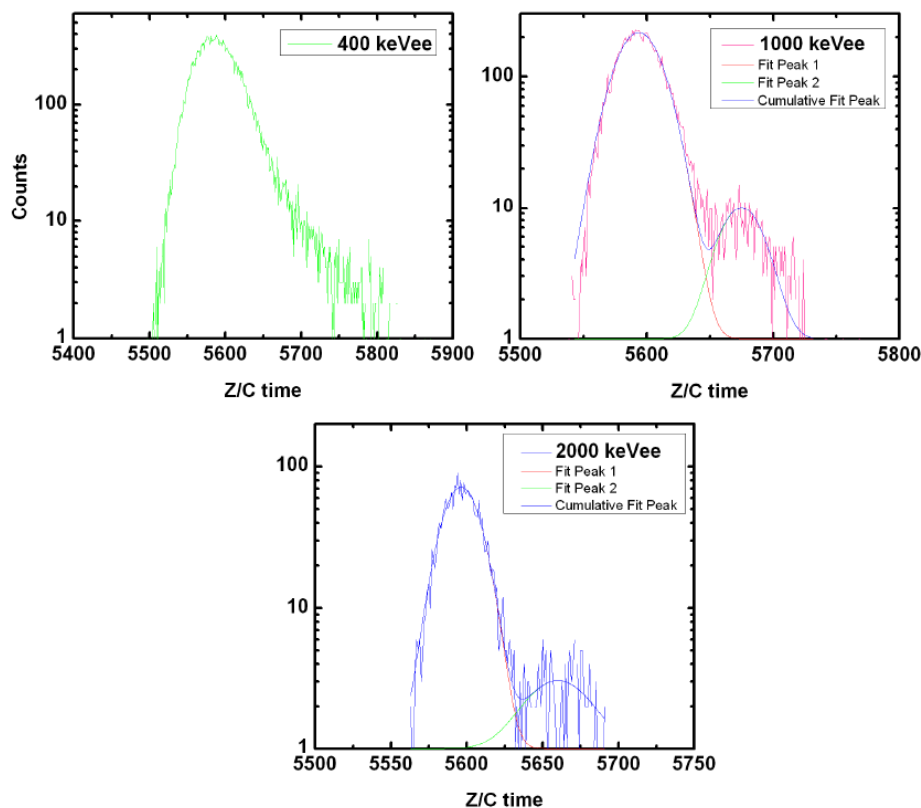


Figure 4.47 – Projections en énergie du spectre de discrimination  $n/\gamma$  du TFluor-PPO3-P10 obtenu avec une source de  $^{252}\text{Cf}$  par la méthode du passage par zéro.

## 4.9 Conclusion et discussion

Ce chapitre porte sur une étude de discrimination  $n/\gamma$  dans les scintillateurs plastiques et a donné lieu à des publications et un brevet (Blanc et al., 2014b ; Blanc et al., 2014a ; Hamel et al., 2013a).

Le scintillateur commercial liquide BC-501A présente d'excellentes propriétés de discrimination  $n/\gamma$  avec une FOM de 1,73 dès 100 keVee, représentant une énergie incidente neutron d'environ 600 keV. À 1,1 MeV neutron sa FOM est de 2,08. Ces seuils sont considérés comme une excellente séparation en liquide.

En plastique le scintillateur commercial EJ-200 présente une séparation nulle pour ces gammes d'énergie, et connaît une FOM très faible vers 2 MeV neutron, de 0,1. Ce scintillateur est considéré comme non discriminant. Le scintillateur commercial plastique EJ-299-33 présente une FOM de 0,54 pour une énergie neutron de 600 keV et 1,25 à 1,1 MeV. Ce scintillateur est considéré comme un

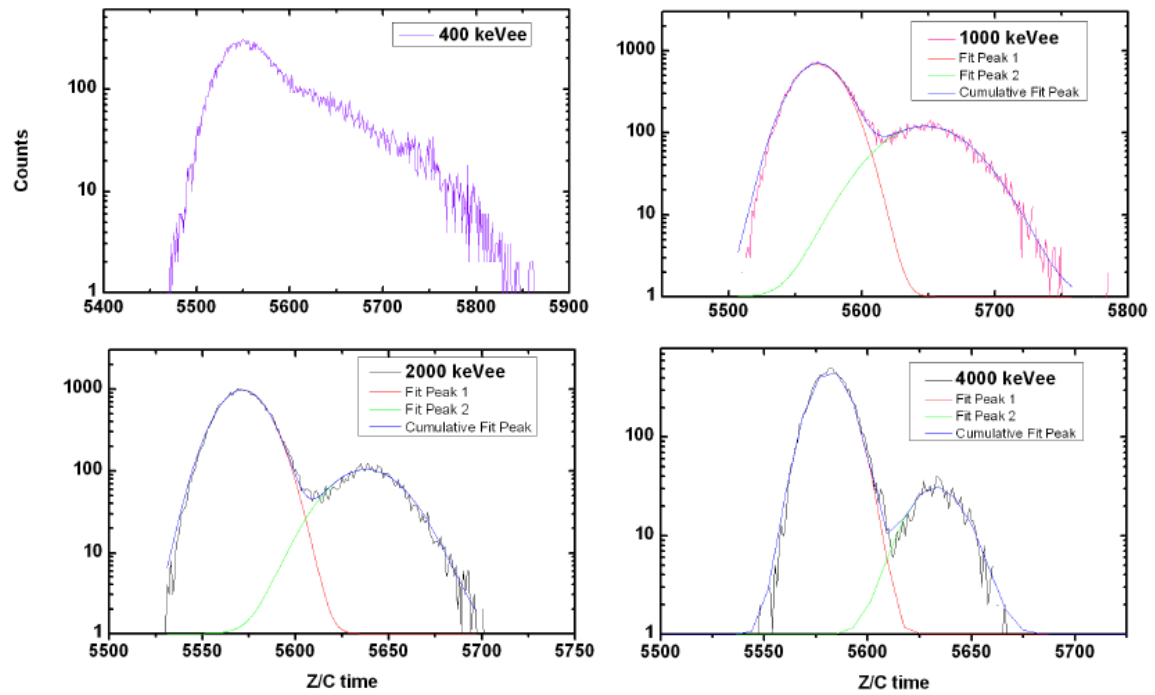


Figure 4.48 – Projections en énergie du spectre de discrimination  $n/\gamma$  de TFluor-PPO3-P10 obtenu avec une source de  $^{238}\text{PuBe}$  par la méthode du passage par zéro.

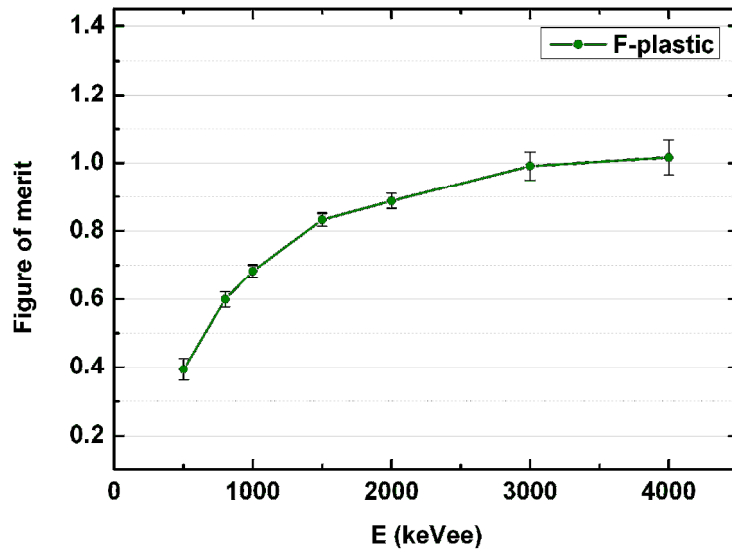


Figure 4.49 – Évolution de la figure de mérite du scintillateur T-Fuor-PPO3-P10 déterminée par la méthode du passage par zéro et obtenue à l'aide d'une source  $^{238}\text{PuBe}$ .



excellent discriminant  $n/\gamma$  en plastique.

Nous avons démontré que l'impact du spectre neutron sur la séparation était nulle, donc à une énergie neutron donnée, quelle que soit la nature de la source neutron, les conclusions en terme d'efficacité de séparation demeurent.

Un plastique contenant des grains de monocristaux présente une très bonne efficacité de discrimination avec une FOM de 1,18 dès 600 keV neutron. Il connaît un bon rendement lumineux mais sa résolution énergétique est faible.

En se basant sur les travaux de Brooks dont la composition chimique du scintillateur plastique menait au blanchiment du matériau et à une discrimination faible, nous avons réussi à stabiliser le scintillateur pour aboutir à la préparation d'un échantillon parfaitement transparent et qui ne vieillit pas dans le temps, des cycles de recuits adaptés ont été réalisés. En réticulant ensuite la matrice polymère (T1) de cette composition, nous avons obtenu d'excellentes efficacités de discrimination  $n/\gamma$  avec une FOM de 0,75 dès 1,1 MeV neutron, atteignant 1,1 à 2,25 MeV neutron. Ce résultat a conduit à un dépôt de brevet (Hamel et al., 2013a). Le rendement lumineux a été doublé grâce à la réticulation de la matrice, l'optimisation du rendement lumineux est cruciale pour l'obtention de bonnes séparations.

Par ailleurs pour cette composition chimique, nous avons étudié l'impact d'un deuxième fluorophore primaire sur l'efficacité de discrimination. La présence du *p*-terphényle est majeure à l'obtention d'une séparation, en son absence une perte totale de la discrimination est observée. En effet les transferts d'énergie au sein d'un scintillateur ternaire ou quaternaire doivent dans certains cas être améliorés par la présence d'un fluorophore qui aidera aux transferts menant à la séparation des composantes temporelles de luminescence à la base de la discrimination. Nous avons aussi réalisé l'expérience pour notre composition chimique, T1-B17-P20, où nous avons ajouté deux types de deuxième fluorophore primaire dans deux scintillateurs distincts, les efficacités de discrimination, n'ont pas été affectées par la présence ni du 2-(4-*t*-butylphényl)-5-(4-biphénylyl)-1,3,4-oxadiazole (Butyl-PBD) ni du *p*-terphényle. Donc l'ajout d'un deuxième fluorophore primaire pour aider à la séparation est relatif à la composition chimique mise en jeu.

Nous avons préparé un scintillateur discriminant dans notre laboratoire à 17 wt% de fluorophore primaire (biphényle) et en présence d'un fluorophore secondaire (POPOP) dans une matrice polystyrène réticulée de type T1. Nous avons fait varier la concentration de fluorophore primaire et l'augmenter à 29 wt% améliore la discrimination et n'affecte pas le rendement lumineux. Cependant en l'absence de fluorophore secondaire pour une composition à 17 wt%, une perte totale de discrimination est observée. Donc pour notre composition la présence d'un fluorophore secondaire est inévitable. Par ailleurs le choix du fluorophore secondaire est important, en remplaçant le POPOP par le Bis-MSB, une dégradation totale de la discrimination est observée. De plus la concentration de fluorophore primaire doit être optimisée et augmentée au maximum, le rendement lumineux étant toujours amélioré pour une concentration plus élevée. Nous avons fait le test en ajoutant un

deuxième fluorophore secondaire, le pérylène, la discrimination n'a pas été affectée. Le POPOP permet donc à lui seul de mener à des transferts d'énergie efficaces à la séparation  $n/\gamma$ .

Nous avons démontré que pour cette composition chimique (T1), augmenter la taille de l'échantillon permet d'obtenir une amélioration du rendement lumineux et de la discrimination  $n/\gamma$ . Donc la concentration de fluorophore primaire doit être la plus élevée possible et la concentration de fluorophore secondaire optimisée. C'est pourquoi le scintillateur de taille la plus élevée caractérisée (T1-B17-P20) pour notre composition chimique,  $\varnothing$  75 mm  $\times$  75 mm doit être caractérisé à nouveau dans des conditions adaptées et devraient rendre des efficacités de PSD conservées voire améliorées, par rapport à celui de taille  $\varnothing$  48 mm  $\times$  50 mm.

Nous avons remplacé, pour notre composition, le polystyrène, par différents types de polymères (polyvinyltoluène et le Poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) réticulées de la même manière que T1. Cela a mené à une perte totale de discrimination. De même d'autres réticulants ont été testés sur le polystyrène, notamment le divinylbenzène à 20 %, ce qui a conduit à une perte de discrimination. En augmentant le pourcentage de la réticulation T1 de 20 à 50 %, une perte de discrimination est observée. Le type de réticulant, le pourcentage de la réticulation et le choix du polymère pour une composition chimique donnée sont des éléments qui doivent être choisis avec soin.

Nous avons préparé un échantillon en modifiant le type de réticulation (T2) à 29 wt% de fluorophore primaire (biphényle) en présence d'un fluorophore secondaire (POPOP) et obtenu à petit volume d'excellentes capacités de discrimination  $n/\gamma$ . Pour ce type de réticulation augmenter le volume a mené à une baisse d'un facteur 2 du rendement lumineux et une perte de discrimination. Un scintillateur plastique où la concentration serait à 29 % de biphényle, en ajoutant un fluorophore secondaire (POPOP) à 0,2 wt% dans du polystyrène réticulé de type T1, devrait permettre d'augmenter le volume (si aucun relargage ne survient) et d'atteindre de très bonnes efficacités.

L'étude de scintillateurs basés sur les travaux de Zaitseva, un fluorophore primaire 9,10-DPA à 30 wt% dans du polyvinyltoluène (Z) a permis de constater que ce scintillateur ne nécessitait pas de fluorophore secondaire pour atteindre un bon rendement lumineux et de bonnes efficacités de discrimination. En ajoutant un fluorophore secondaire basé aussi sur ces travaux, le 9,10-DPA (Z-DPA), le rendement lumineux est amélioré mais la discrimination n'est pas affectée ou très légèrement tendant même à une légère dégradation. C'est pourquoi la nécessité d'un fluorophore secondaire est dépendante du fluorophore primaire utilisé.

En comparant le scintillateur Z au scintillateur T1-B29-P5 de notre laboratoire, montre des FOMs comparables sur toute la dynamique en énergie à des volumes très proches, il atteint une FOM de 0,90 à 2,25 MeV neutron contre 0,95 pour le scintillateur basé sur les travaux de Zaitseva.

En comparant notre composition, T1-B17-P20 aux performances de l'EJ-299-33, pour un même volume ( $\varnothing$  50 mm  $\times$  50 mm), nous obtenons une FOM de 1,0 à 2,25 MeV neutron contre 1,5 pour le scintillateur plastique le plus discriminant commercialisé aujourd'hui. Ce résultat est très satisfaisant notamment parce que cette taille de scintillateur est significative, mais aussi parce que notre

marge d'amélioration sur ce scintillateur plastique est élevée, notamment d'un point de vue des concentrations de fluorophores.

À une concentration de 29 wt% dans une matrice réticulée de type T2, nous avons obtenu un échantillon, pour un petit volume, T2-B29-P20, connaissant d'excellentes efficacités de discrimination. En effet nous avons obtenu une FOM de 1,0 dès 600 keV neutron et 1,7 vers 2,25 MeV, ce qui est à la hauteur et même au-delà du seuil de discrimination révélateur d'un excellent scintillateur plastique, cependant son volume ne peut être augmenté et sa composition doit être optimisée. En comparaison à l'échantillon Z, il est 35 % plus efficace à 2,25 MeV neutron pour un volume similaire.

La Figure 4.50 résume les principaux résultats de discrimination  $n/\gamma$  obtenus pour des scintillateurs plastiques.

Type	Scintillateur/ Modification	Volume	Matrice	[ ] Fluo primaire	[ ] Fluo(s) secondaire(s)	Énergie neutron	PSD	Facteur
Brooks	T0-iP10-pT-P → T1-iP10-pT-P	Constant	<b>T0 → T1</b>	Constante	Constante	1.25 MeV	<b>Hausse</b>	x 37
Brooks	Idem	Constant	<b>T0 → T1</b>	Constante	Constante	2.30 MeV	<b>Hausse</b>	x 3
Brooks	T0-iP10-pT-P → T0-iP10-P	Constant	T0	Constante	<b>Retrait 2<sup>ème</sup></b>	Toutes	<b>Perte</b>	-
Laboratoire	T1-B17-P20 → T1-B17-Pe5-P20	Constant	T1	Constante	<b>Ajout 2<sup>ème</sup> (Pérylene)</b>	Toutes	<b>=</b>	-
Laboratoire	T1-B17-P5 → T1-B29-P5	Constant	T1	<b>x 1.7</b>	Constante	1.25 MeV	<b>Hausse</b>	x 2.6
Laboratoire	<b>T1-B17-P20</b>	<b>x 3.4</b>	T1	Constante	Constante	1.25 MeV	<b>Baisse</b>	x 3.4
Laboratoire	Idem	<b>x 3.4</b>	T1	Constante	Constante	1.50 MeV	<b>Baisse</b>	x 1.6
Laboratoire	T1-B17-P → T1-B17	Constant	T1	Constante	<b>Retrait</b>	Toutes	<b>Perte</b>	-
Laboratoire	T1-B29-P5 → T2-B29-P20	<b>/ 6</b>	<b>T1 → T2</b>	Constante	<b>x 4</b>	1.25 MeV	<b>Hausse</b>	x 1.6
Laboratoire	<b>T2-B29-P20</b>	<b>x 12</b>	T2	Constante	Constante	1.25 MeV	<b>Baisse</b>	x 12
Zaitseva	Z-DPA → Z	Constant	Constant	Constante	<b>Retrait</b>	Toutes	<b>=</b>	-

Figure 4.50 – Tableau récapitulatif des principaux résultats de discrimination  $n/\gamma$  obtenus pour une variété de scintillateurs plastiques.

Nous avons réalisé des expériences où nous avons comparé des méthodes de discrimination basées toutes deux sur la forme de l'impulsion, le passage par zéro et la comparaison de charge. Nous avons mesuré deux scintillateurs par ces deux méthodes. Les FOMs déterminées sont en accord entre elles. Cependant à basse énergie un désaccord est observé, pour une énergie incidente de 600 keV à 1,1 MeV neutron. Plus les amplitudes sont basses moins les portes temporelles d'intégration fixées ne sont adaptées. C'est pourquoi un système qui permet d'adapter l'intégration temporelle en fonction de l'amplitude de l'impulsion serait optimal. Nous avons par ailleurs réalisé des expériences qualitatives à l'aide de la carte d'acquisition FASTER (Sénoville et al., 2012) au laboratoire de Physique Corpusculaire (LPC) de l'École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Caen (ENSICAEN).

Cette carte permet d'intégrer les charges enregistrées mais hors ligne, donc après que l'acquisition a eu lieu, cela donne une flexibilité en termes d'optimisation des portes temporelles mais entraîne un stockage très important de données. Ces expériences ont été réalisées sur une large gamme de nos scintillateurs et ont permis de venir appuyer qualitativement les conclusions quantitatives établies dans ce chapitre.

Un plastique fluoré a été préparé, dont l'efficacité de discrimination  $n/\gamma$  est avérée à un seuil d'énergie neutron. Il permet de discriminer les neutrons d'énergie supérieure à 2,5 MeV des gamma d'énergie plus faible. Il pourrait être une alternative efficace pour le remplacement des solvant fluorés. Sa préparation chimique doit être optimisée et il doit être préparé à des volumes plus importants.

La suite de ces travaux porte sur la compréhension des phénomènes photophysiques à l'origine de la discrimination  $n/\gamma$ . Les scintillateurs discriminants de notre laboratoire sont caractérisés à l'aide d'un laser femtoseconde. Des scintillateurs ternaires mais aussi binaires où nous faisons varier la concentration de fluorophore primaire pour estimer le rôle des différentes molécules mises en jeu sont étudiés. Aussi le scintillateur plastique non discriminant (EJ-200) et le liquide discriminant (BC-501A) servent de référence pour une meilleure compréhension, ainsi qu'un scintillateur liquide discriminant de notre laboratoire, Tolu-Nap.



## Chapitre 5

# Phénomènes photophysiques à l'origine de la discrimination $n/\gamma$

### 5.1 Introduction

Aucune expérience de photolyse laser n'a été réalisée en 1960 lors des premières tentatives visant à l'explication des phénomènes photophysiques après des interactions neutron ou gamma dans des scintillateurs organiques. Les travaux de Birks datant de 1968, les premières tentatives d'absorption d'états excités par des techniques de lampe flash et laser pulsés étaient trop récentes. En 1961 le premier spectre triplet-triplet (T-T) a été obtenu à l'aide d'une lampe flash en milieu liquide dans l'anthracène par Porter (Porter et Wilkinson, 1961). En 1964 Keller (Keller et Hadley, 1965) ont observé les spectres d'absorption T-T à l'aide d'une lampe flash en milieu rigide dans du naphthalène, triphénylène et phénanthrène. En 1968 le premier laser pulsé a permis d'observer les spectres d'absorption S-S, T-T et le passage intersystème en milieu liquide du naphthalène relatés dans les travaux de Bonneau (Bonneau, Faure et Jousset-Dubien, 1968). En 1980, à l'aide d'un laser pulsé, Compton (Compton, Grattan et Morrow, 1980) observent les spectres d'absorption T-T de l'anthracène dans du benzène, de l'éthanol et du cyclohexane ainsi que ceux de la benzophénone et du naphthalène dans du benzène.

L'objectif de nos expériences est de photoioniser les scintillateurs organiques plastiques ou liquides afin de simuler des interactions neutron/matière responsables de la fluorescence retardée du fait de leur grande densité de dépôt linéique d'énergie. Elles consistent également à mettre en regard les expériences précédentes sur les propriétés de discrimination  $n/\gamma$  vis à vis des propriétés photophysiques des matériaux étudiés. Plus la densité de dépôt des photons est grande, plus la probabilité devrait être importante de créer des états triplets dans des densités suffisantes pour que deux états s'annihilent (TTA). Nous avons utilisé des densités d'énergie suffisamment basses

pour éviter les phénomènes de photoablation afin de ne pas "marquer" les polymères ou "noircir" les liquides.

Donc dans un premier temps nous souhaitons trouver les conditions expérimentales qui permettent de donner naissance à de la fluorescence retardée, puis entreprendre des expériences d'absorption transitoire afin de démontrer l'existence d'un état triplet puis de déterminer le temps de son déclin de luminescence. Pouvoir mettre en relation la formation d'un état triplet et la fluorescence retardée dans un matériau dont les propriétés de discrimination  $n/\gamma$  sont avérées serait une preuve expérimentale que de bonnes efficacités de discrimination  $n/\gamma$  sont dues à des taux élevés de TTA.

Des expériences ont été menées d'abord à l'aide d'un laser nanoseconde en luminescence puis en absorption transitoire, nous verrons que l'impulsion laser était temporellement trop large pour aboutir à des observations satisfaisantes. C'est pourquoi nous avons entrepris des expériences à l'aide d'un laser femtoseconde qui nous ont permis d'observer une fluorescence retardée sur des échantillons discriminants. Les expériences de photolyse laser femtoseconde ont été réalisées *via* deux dispositifs expérimentaux distincts mais où le laser est commun.

## 5.2 Photolyse laser nanoseconde

### 5.2.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est basé sur un laser pulsé à l'échelle nanoseconde  $\text{Nd}^{3+}:\text{Yag}$  (*neodymium-doped yttrium aluminum garnet*) émettant à la longueur d'onde 1064 nm. La durée de l'impulsion est de 5 ns, le diamètre du faisceau est de 5 mm. Des cristaux de KDP (dihydrogène phosphate de potassium) non linéaires permettent de tripler et quadrupler la fréquence fondamentale du laser à respectivement 355 nm et 266 nm. Le dispositif est présenté sur la Figure 5.1. Le laser excite un scintillateur organique donné et une lampe flash colinéaire au faisceau laser sonde l'échantillon au niveau de l'excitation. La lumière collectée est récupérée dans un monochromateur couplé à un photomultiplicateur (PMT). Le dispositif est parfaitement isolé de la lumière par un système de couvercles opaques adapté. Le laser envoie des impulsions avec un taux de répétition de 10 Hz, les signaux sont cumulés sur 100 tirs.

### 5.2.2 Résultats en luminescence

Nous avons réalisé des expériences de luminescence pour déterminer si la fluorescence retardée pouvait être mise en évidence. Ces expériences ont été réalisées à des densités de puissance laser variant de 5 mJ à 30 mJ par impulsion sur une surface de 0,2 cm<sup>2</sup>. Trois échantillons ont été testés, deux liquides et un plastique, respectivement le liquide commercial BC-501A, le liquide de notre laboratoire Tolu-Nap et le plastique de notre laboratoire TO-iP10-pT-P dans les conditions décrites

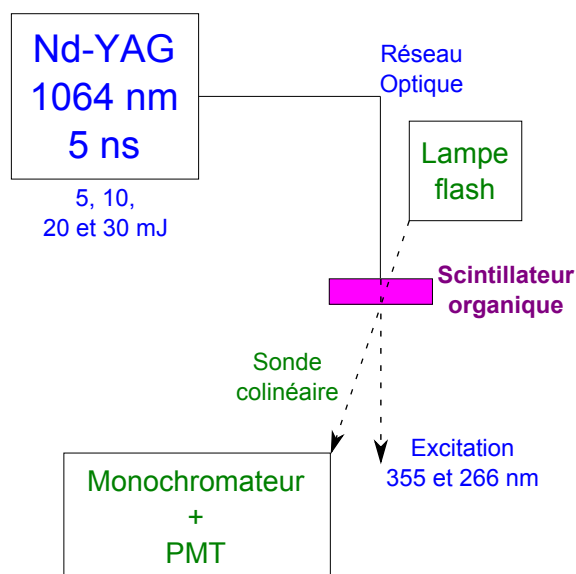


Figure 5.1 – Montage expérimental de photolyse laser nanoseconde.

Table 5.1. Nous avons confirmé que le processus de dégazage des liquides pour les expériences en luminescence était correctement réalisé au travers de l'observation d'une diminution de l'intensité de la luminescence prompte d'un échantillon dégazé par rapport à celle d'un échantillon non dégazé.

Scintillateur	Dimensions	Dégazage
BC-501A	Cellule spectroscopique d'épaisseur 1 mm	Dégazé à l'Argon
Tolu-Nap	Cellule spectroscopique d'épaisseur 1 mm	Dégazé à l'Argon
TO-iP10-pT-P	Pavé d'épaisseur 7 mm	-

Table 5.1 – Conditions expérimentales de mesure par photolyse laser nanoseconde des scintillateurs (sans enrobage).

Le Tolu-Nap est excité à des énergies de 10 et 30 mJ à 355 nm. L'émission est observée à 422 nm. Le BC-501A est excité à 5, 10 et 14 mJ à 266 nm et l'émission est observée à 422 nm. Le plastique TO-iP10-pT-P est excité à 5,3 mJ à 266 nm et l'émission est observée à 410 nm. Nous avons observé les comportements des déclin temporels de luminescence sur 200, 2000 et 10 000 ns. L'intensité du signal de fluorescence augmente avec la puissance déposée, les fentes du monochromateur ont été réduites corrélativement afin de rester dans le domaine de linéarité du PMT. Alors que ces 3 échantillons présentent de bonnes efficacités de discrimination  $n/\gamma$ , notamment les liquides, aucun des 3 scintillateurs n'a montré de luminescence retardée dans les conditions expérimentales



proposées.

### 5.2.3 Résultats en absorption transitoire

Des expériences d'absorption transitoire ont été réalisées uniquement sur l'échantillon Tolu-Nap dans les conditions décrites Table 5.1.

L'échantillon a été excité à 20 mJ à 355 nm et l'observation des états transitoires est réalisée sur 200  $\mu$ s de 250 nm à 650 nm. Le spectre d'absorption d'états transitoires est présenté sur la Figure 5.2 à  $t = 1,13 \mu$ s après l'excitation sous forme de variation de densité optique de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde. Le spectre présente un maximum à 530 nm que nous attribuons au spectre d'absorption du triplet  $T_1 \rightarrow T_2$  du 1,8-naphtalimide en référence à celui déterminé par Malval (Malval et al., 2008) qui présente les mêmes caractéristiques.

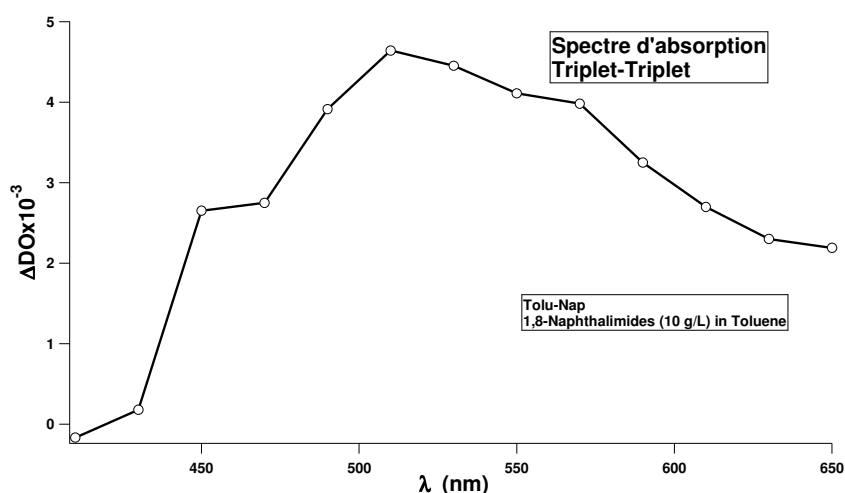


Figure 5.2 – Spectre d'absorption Triplet-Triplet du 1,8-naphtalimide (Tolu-Nap) enregistré 1,13  $\mu$ s après l'excitation.

L'analyse en composantes principales de ces états transitoires indique la présence de 2 espèces comme montré sur la Figure 5.3 des spectres enregistrés. Deux espèces participent à 90 % de l'émission, le solvant et le fluorophore, ce qui permet de conclure sur l'absence d'une contribution significative de dimères.

Par ailleurs nous avons analysé les spectres d'absorption et d'émission en temps et nous avons observé que le signal en absorption transitoire est situé aux mêmes longueurs d'onde que la fluorescence du 1,8-naphtalimide. Nous constatons que l'apparition du triplet est synchrone de la disparition de la fluorescence. Ceci confirme que le triplet apparait au dépend du singulet et non pas par recombinaison de paires électron/trou formées par photoionisation, caractéristique d'un passage intersystème.

Les espèces transitoires observées ont des cinétiques décroissantes exponentielles révélatrices de

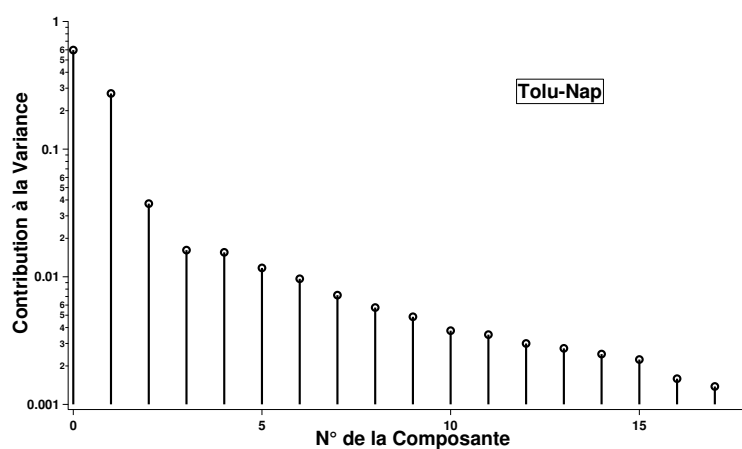


Figure 5.3 – Analyse en composante principale des contributions à l'émission du Tolu-Nap.

leur nature triplet, avec des temps de déclin de l'ordre de quelques microsecondes correspondant à leur durée de vie évaluée à  $1,5 \mu\text{s}$ . L'absence de luminescence retardée peut être expliquée par un flux de photons trop faible pour générer des états triplets en densité suffisante. En effet, pour atteindre le seuil de photoionisation de nos matériaux il faut que deux photons soient absorbés par la même molécule "simultanément", c'est-à-dire que le deuxième photon soit absorbé par la molécule avant que l'énergie du premier ne soit perdue de façon radiative ou non. Cette relaxation dure moins de 5 ns. L'autre point est que la densité d'espèces ionisées soit suffisante pour favoriser les interactions entre les états triplets ainsi générés. C'est pourquoi nous avons abandonné le laser disponible à l'École Normale Supérieure (ENS) de Cachan<sup>1</sup> pour utiliser le laser femtoseconde du laboratoire de l'université Paris Sud<sup>2</sup>.

## 5.3 Luminescence par excitation femtoseconde récupérée par un PMT

### 5.3.1 Dispositif Expérimental

Cette expérience est réalisée dans l'objectif de simuler des interactions nucléaires par excitation photonique avec des scintillateurs organiques et démontrer la possibilité de générer des états triplets dans des densités suffisantes pour entraîner de la fluorescence retardée *via* des TTA.

Le montage expérimental est décrit schématiquement dans la Figure 5.4 et une photographie détaillée est fournie dans la Figure 5.5. Les impulsions 70 fs du laser Titane-Saphir (Ti-Sa) sont triplées pour obtenir une excitation à 260 nm. Leur énergie peut être réglée jusqu'à  $50 \mu\text{J}$  par impulsion. Le diamètre du faisceau est fixé à 2 ou 4 mm par un diaphragme. Pour ces diamètres, l'énergie par

1. Laboratoire Photophysique et Photochimie Supramoléculaire et Macromoléculaire (PPSM) UMR 8531.

2. Laboratoire de Chimie Physique (LCP) UMR 8000.

impulsion est respectivement 10  $\mu\text{J}$  et 25  $\mu\text{J}$ .

Nous avons testé le plastique commercial EJ-200 et le T1-B17-P10 mais aussi le liquide commercial BC-501A. Les scintillateurs ont été testés dans les conditions décrites dans la Table 5.2. Dans le cas du liquide, la cellule spectroscopique est placée sur un instrument permettant son mouvement aléatoire. Concernant les plastiques un instrument permettant de mettre en rotation les cylindres plastiques est utilisé. Ces derniers sont tous testés à une même vitesse de rotation, le faisceau laser étant décentré sur le cylindre. Pour éviter de tirer deux fois (pendant une rotation) sur la même position nous avons choisi avec soin la fréquence de répétition laser en la réduisant de 1000 Hz à 100 Hz à l'aide d'un choper. Aussi, il est important de préciser que toutes les expériences ont été réalisées à intensité de lumière reçue par le PMT constante, correspondant à un signal d'amplitude 500 mV. Nous nous sommes assurés que nous étions en dessous des conditions de saturation du PMT. Nous avons ajusté cette intensité à l'aide de densités optiques et de diaphragmes. Par ailleurs, le PMT utilisé H1949-51 est le même que celui utilisé pour réaliser les expériences de discrimination  $n/\gamma$  sous irradiation (Section 4.1.1). La haute tension du PMT est fixée à -1300 V. La linéarité de la réponse a été vérifiée à cette tension appliquée. Tous les résultats présentés sont issus de l'enregistrement en sortie du PMT par un oscilloscope Lecroy WaveRunner 640 Zi 4 GHz. La moyenne est réalisée sur 4000 signaux pour les liquides et 2000 pour les plastiques. Ils sont ensuite normalisés.

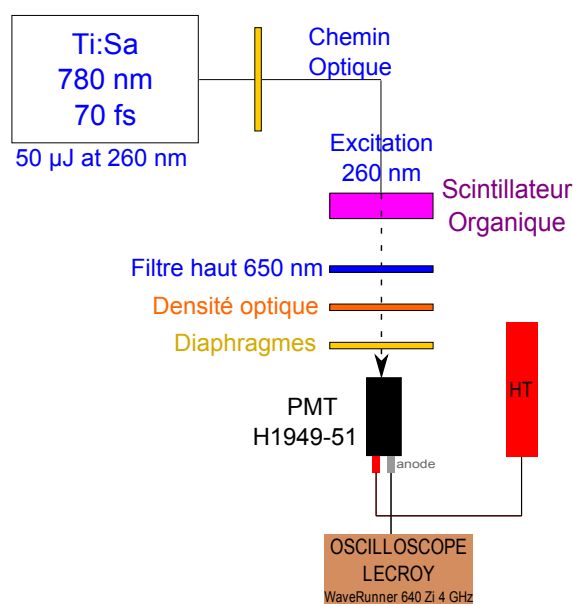


Figure 5.4 – Schéma du dispositif expérimental de luminescence par excitation femtoseconde récupérée par un PMT.

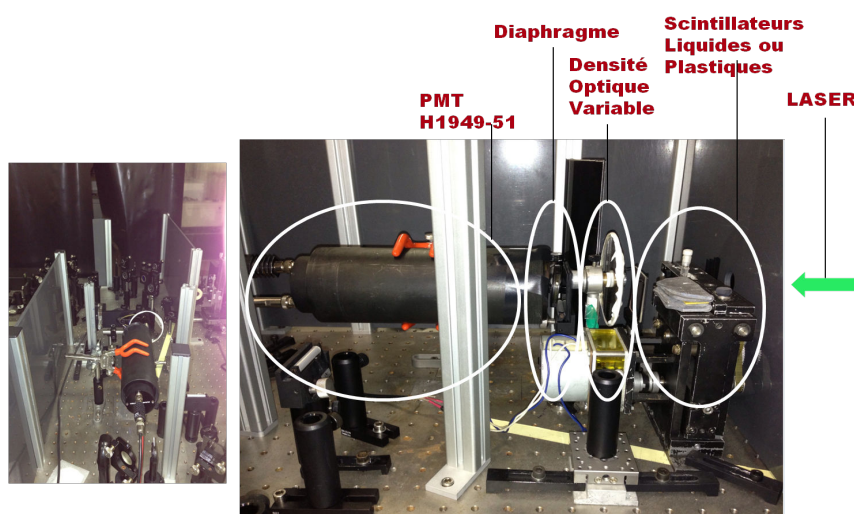


Figure 5.5 – Photographie détaillée du dispositif expérimental de luminescence par excitation femtoseconde récupérée par un PMT.

Scintillateur	Dimensions	Dégazage
BC-501A	Cellule spectroscopique d'épaisseur 1 mm	Dégazé à l'Argon
EJ-200	∅ 25,4 mm × h 5 mm	-
T1-B17-P10	∅ 25,4 mm × h 5 mm	-

Table 5.2 – Conditions expérimentales de mesure de luminescence de scintillateurs (sans enrobage) par excitation laser femtoseconde récupérée par un PMT.

### 5.3.2 Résultats sur le BC-501A

La Figure 5.6 montre le déclin de fluorescence obtenu après illumination laser de la cellule liquide de BC-501A à 0,2, 2, 5 et 10  $\mu\text{J}$ . Le diamètre du faisceau étant fixé à 2 mm pour une répétition laser de 100 Hz. Nous observons que le déclin de fluorescence ralentit avec la densité de puissance déposée qui augmente. De plus, la forme du déclin est modifiée ce qui est clairement visible pour des énergies supérieures à 5  $\mu\text{J}$ . Ces résultats suggèrent que d'autres phénomènes que de la simple fluorescence prompt se produisent et que de la photoionisation se produit.

L'erreur sur la mesure pour chaque énergie est ajoutée et retranchée à la valeur moyenne du signal comme cela est présenté dans la Figure 5.7. Nous observons que les déclins à deux énergies, la plus basse et la plus haute, respectivement 0,2 et 10  $\mu\text{J}$ , sont distincts et ce de manière significative.

Cette observation est une preuve expérimentale que des phénomènes de transferts d'énergie que nous cherchons à définir, plus complexes qu'une simple fluorescence de l'état  $S_1$  vers  $S_0$ , sont en jeu. Un phénomène tel qu'une TTA pourrait être à l'origine de cette fluorescence retardée observée

dans le cas d'un scintillateur dont l'efficacité de discrimination  $n/\gamma$  est avérée. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé une série de mesures avec l'EJ-200 qui ne discrimine pas et le scintillateur T1-B17-P10 présentant une bonne efficacité de discrimination mais moins importante que BC-501A.

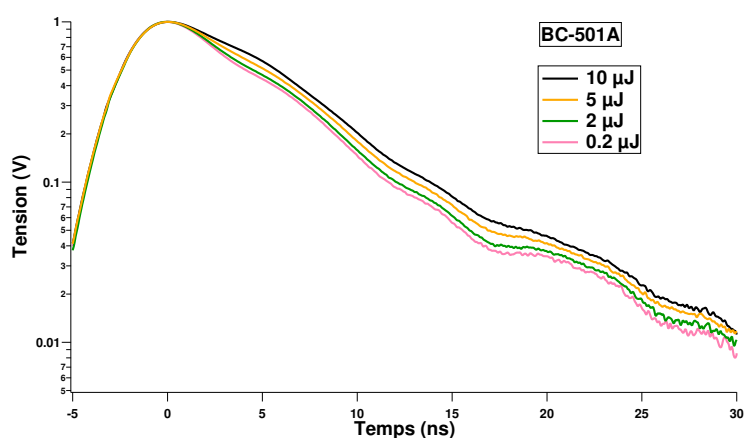


Figure 5.6 – Déclins de fluorescence du scintillateur liquide BC-501A illuminé à 260 nm à des densités de puissance de 0,2, 2, 5 and 10  $\mu\text{J}$ .

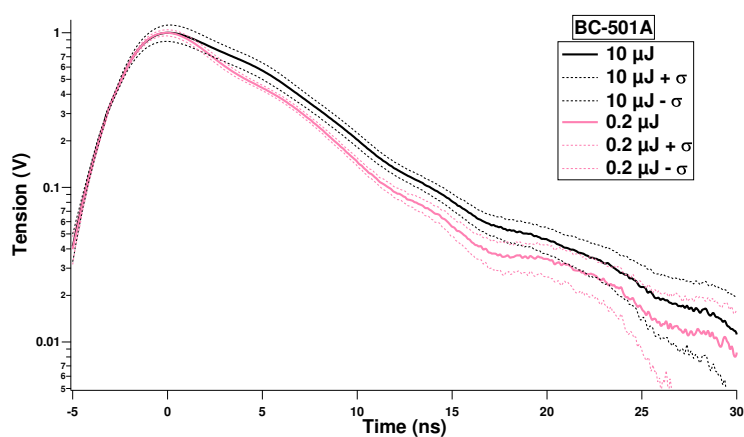


Figure 5.7 – Déclins de fluorescence (lignes continues) du liquide BC-501A. Les déclins moyennés (4000 tirs) sont représentés en lignes continues. La distribution des mesures individuelles autour de cette moyenne est illustrée par les courbes en pointillées qui visualisent la moyenne  $\pm \sigma$ , où  $\sigma$  est l'écart type.

### 5.3.3 Résultats sur l'EJ-200

La Figure 5.8 présente les déclins de fluorescence obtenus sur le scintillateur plastique EJ-200 après illumination laser à des densités de puissance de 0,2, 2, 5 et 10  $\mu\text{J}$  pour des diamètres de faisceau de 2 mm et une fréquence de répétition de 100 Hz. Nous observons que le déclin de fluorescence

est constant dans le temps quelle que soit la densité de puissance laser utilisée. Cependant, la photoionisation est probablement aussi atteinte et donc des états triplets générés, tout comme dans le cas liquide, mais une hypothèse est que les densités de TTA induites ne sont pas assez importantes pour mener à de la fluorescence retardée. L'ajout des erreurs sur la mesure confirme que les déclin de fluorescence ne sont pas significativement différents.

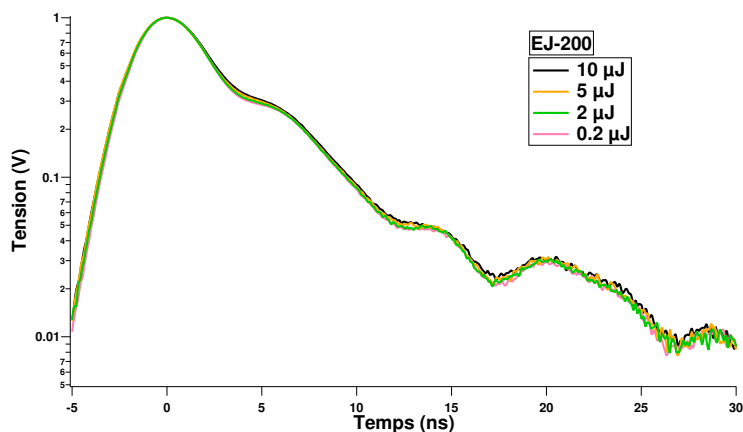


Figure 5.8 – Déclin de fluorescence du scintillateur plastique EJ-200 illuminé à 260 nm à des densités de puissance de 0,2, 2, 5 and 10  $\mu\text{J}$ .

### 5.3.4 Résultats sur le T1-B17-P10

La Figure 5.9 présente les déclin de fluorescence obtenus sur le scintillateur plastique T1-B17-P10 de notre laboratoire après illumination laser à des densités de puissance de 0,2, 10 et 25  $\mu\text{J}$  pour un diamètre de faisceau fixé à 4 mm et un taux de répétition de 1000 Hz. À 25  $\mu\text{J}$ , l'amplitude observée à l'oscilloscope n'était pas stable, mais a diminué de 50 % avant de se stabiliser en quelques secondes. Cette baisse n'est pas due à une dégradation du signal puisque nous avons observé le même phénomène à quelques jours d'intervalle en illuminant l'échantillon à la même position. De ce fait, nous avons moyenné uniquement les signaux enregistrés une fois que le signal s'est stabilisé.

Nous observons que le déclin de luminescence ralentit avec la densité de puissance déposée qui augmente. Cela suggère que la photoionisation est atteinte, d'autant que la forme du signal change à 25  $\mu\text{J}$ , ce qui témoigne de phénomènes autres en plus de la simple fluorescence. En ajoutant et en retranchant aux moyennes leur écart type comme cela est présenté sur la Figure 5.10, nous observons que les déclin demeurent séparés, de manière cependant ténue, mais significativement plus marquée que dans le cas de l'EJ-200.

Dans le cas du plastique dont l'efficacité de discrimination  $n/\gamma$  est avérée, T1-B17-P10, un taux de TTA suffisant est rendu possible par sa structure chimique et donne naissance à de la fluorescence retardée.

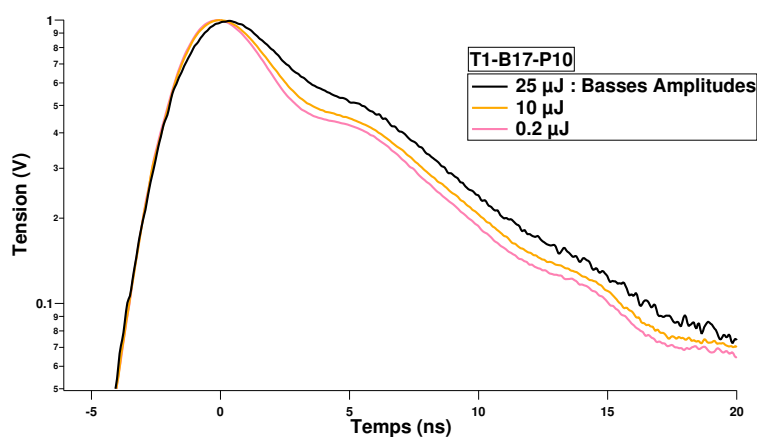


Figure 5.9 – Déclins de fluorescence du scintillateur plastique T1-B17-P10 illuminé à 260 nm à des densités de puissance de 0,2, 2 et 25  $\mu$ J.

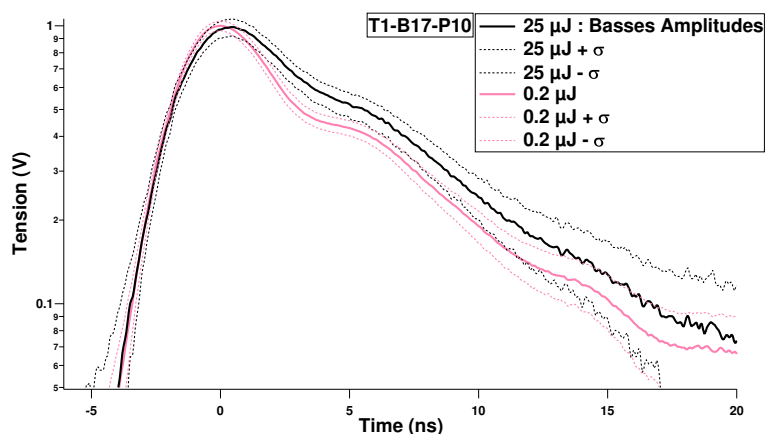


Figure 5.10 – Déclins de fluorescence (lignes continues) du plastique T1-B17-P10. Les déclins moyennés (2000 tirs) sont représentés en lignes continues. La distribution des mesures individuelles autour de cette moyenne est illustrée par les courbes en pointillées qui visualisent la moyenne  $\pm \sigma$ , où  $\sigma$  est l'écart type.

### 5.3.5 Conclusion

Nous avons observé un déclin de fluorescence plus lent à forte intensité dans le cas des échantillons discriminants. Nous avons également remarqué pour les énergies conduisant à un ralentissement du déclin que ce ralentissement est plus marqué à énergies équivalentes dans le cas d'un scintillateur présentant une meilleure efficacité de discrimination. Nous pouvons penser que nous avons reproduit les conditions de la discrimination  $n/\gamma$  en utilisant un laser de 70 fs pour des énergies de plus de 10  $\mu$ J à 266 nm, longueur d'onde absorbée par la matrice.

Observer de la fluorescence retardée dans le cas d'un scintillateur discriminant et aucune dans le cas d'un scintillateur non discriminant, entraîne une corrélation possible entre des taux de TTA

suffisamment élevés et des capacités de discrimination  $n/\gamma$  dans un scintillateur plastique ou liquide. D'autant que les écarts types correspondent à une erreur amplifiée car ils sont calculées par rapport à l'erreur sur chaque impulsion et non pas sur la moyenne. En effet nous nous attendons à ce que le taux de TTA soit augmenté avec la densité de puissance (Monguzzi, Tubino et Meinardi, 2008).

Dans cette expérience les temps d'observation sont de l'ordre de la dizaine de nanosecondes contre 200 ns pour des expériences d'exposition à des rayonnements ionisants comme observé Section 2.5.2. Nous pensons que le dépôt d'énergie d'un laser étant volumique contre un dépôt linéique dans le cas d'une particule ionisante entraîne que les temps d'interactions, de transferts et de retour à l'état fondamental vont être beaucoup plus rapides dans le cas d'une illumination que d'une irradiation.

Une autre hypothèse est liée au courant d'obscurité dans l'expérience présente, beaucoup plus important que pour les expériences d'irradiation. S'il était réduit dans des conditions optimisées, cela nous permettrait alors de pouvoir observer la luminescence sur des temps comparables.

Nous poursuivons ces expériences avec le même laser mais à l'aide d'une streak caméra pour observer les transferts d'énergie qui peuvent intervenir dans ces processus.

## 5.4 Photolyse laser femtoseconde avec une streak caméra : Luminescence et absorption

Nous avons réalisé des expériences de photolyse femtoseconde avec une streak caméra. En effet elle offre une résolution temporelle de 150 fs, donc bien meilleure que celle d'un photomultiplicateur standard. De plus, elle peut être utilisée pour enregistrer des mesures d'émissions transitoires (détection des états singulets par leur fluorescence) et en absorption transitoire (détection des triplets et d'ions).

### 5.4.1 Dispositif expérimental avec la streak caméra

Les impulsions 150 fs du laser Titane-Saphir (Ti-Sa) à 780 nm, longueur d'onde fondamentale, sont triplées pour obtenir une excitation à 260 nm. Le diamètre du faisceau est trop focalisé pour être déterminé. L'énergie par impulsion, modulée à l'aide de densités optiques neutres, peut aller jusqu'à 75  $\mu$ J.

Nous avons testé une large de gamme de scintillateurs plastiques dont le plastique commercial EJ-200, le T1-B17-P10 et T1-B17-P20 du laboratoire et en faisant varier la concentration de fluorophore primaire, les plastiques du laboratoire, T0, T1-B5, T1-B9 et T1-B17. Mais aussi des scintillateurs liquides, le commercial BC-501A et celui du laboratoire Tolu-Nap. Les scintillateurs ont été testés dans les conditions décrites dans la Table 5.3. La fréquence de répétition laser est de 5 Hz.

Les données issues de la streak caméra sont fournies sous forme d'une matrice 2D qui représente



l'intensité en fonction de la longueur d'onde et du temps. Le dispositif complet est présenté sur la Figure 5.11. Pour les expériences en luminescence, la fente du spectromètre est de  $100 \mu\text{m}$  et celle de la streak caméra  $80 \mu\text{m}$ . Un filtre passe haut à  $305 \text{ nm}$  est présent et les longueurs d'onde enregistrées centrées sur  $425 \text{ nm}$  sur un réseau de  $300 \text{ nm}$  de pas. L'enregistrement de quelques centaines d'images est réalisé pour une mesure de bruit et la mesure du signal, puis les images sont moyennées et le bruit est soustrait.

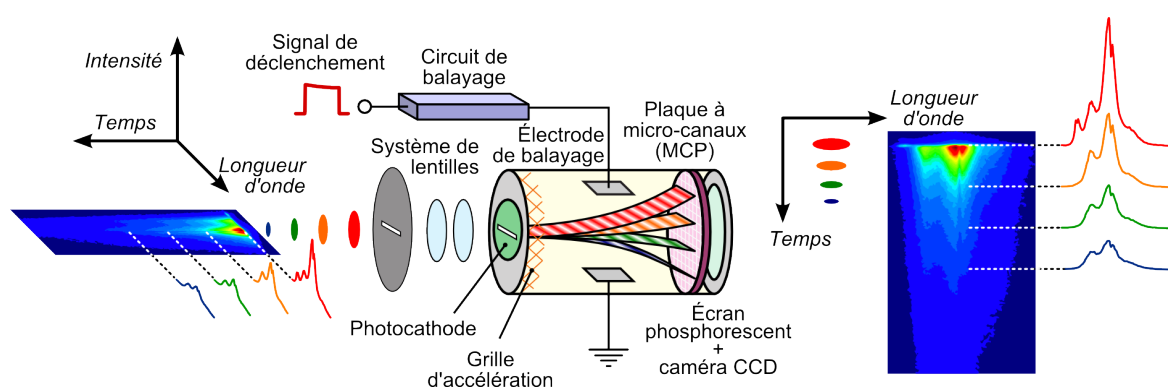


Figure 5.11 – Dispositif expérimental de l'expérience de photolyse laser femtoseconde où la luminescence ou l'absorption est enregistré sous forme d'une matrice 2D à l'aide d'une streak caméra qui représente l'intensité en fonction de la longueur d'onde et du temps.

Scintillateur	Dimensions	Dégazage
BC-501A	Cellule spectroscopique d'épaisseur 1 mm	Dégazé à l'Argon
EJ-200	$\varnothing 25,4 \text{ mm} \times \text{h } 5 \text{ mm}$	-
T1-B17-P10	$\varnothing 25,4 \text{ mm} \times \text{h } 5 \text{ mm}$	-
T1-B17-P20	$\varnothing 25,4 \text{ mm} \times \text{h } 5 \text{ mm}$	-
T0	$\varnothing 25,4 \text{ mm} \times \text{h } 5 \text{ mm}$	-
T1-B5	$\varnothing 25,4 \text{ mm} \times \text{h } 5 \text{ mm}$	-
T1-B9	$\varnothing 25,4 \text{ mm} \times \text{h } 5 \text{ mm}$	-
T1-B17	$\varnothing 25,4 \text{ mm} \times \text{h } 5 \text{ mm}$	-
Tolu-Nap	Cellule spectroscopique d'épaisseur 1 mm	Dégazé à l'Argon

Table 5.3 – Conditions expérimentales de mesure de luminescence et/ou d'absorption de scintillateurs (sans enrobage) par excitation laser femtoseconde récupérée par une streak caméra.

### 5.4.2 Résultats en luminescence sur les scintillateurs BC-501A, EJ-200, T1-B17-P10 et le T1-B17-P20

Nous avons d'abord étudié les matériaux utilisés pour les expériences réalisées à l'aide du laser femtoseconde mais où la luminescence était récupérée par un PMT (Section 5.3.1) pour identifier les signatures pertinentes.

#### Liquide BC-501A

L'échantillon liquide est mesuré en rotation. Le BC-501A a été illuminé à  $50 \mu\text{J}$ ,  $10 \mu\text{J}$  et  $2 \mu\text{J}$  sur 10 ns. Nous présentons sur les Figures 5.12 et 5.13 les images enregistrées à  $2 \mu\text{J}$  et  $50 \mu\text{J}$ . Nous avons à partir des déclins de l'émission identifié deux espèces centrées à 380 et 420 nm, cette dernière composante correspondant à celle observée au spectrofluorimètre (Section 2.5.1). Nous observons sur les Figures 5.14 et 5.15 les spectres obtenus à  $2 \mu\text{J}$  et  $50 \mu\text{J}$  à différents instants, les temps sur les étiquettes apposées sur les figures sont donnés dès 0 ns considéré comme le début de la fluorescence observée sur les images. La deuxième composante apparaît avant 1 ns après l'excitation quelle que soit l'énergie.

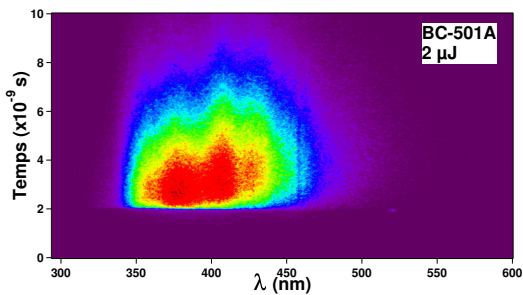


Figure 5.12 – Image enregistrée avec la streak caméra du liquide BC-501A à  $2 \mu\text{J}$  sur 10 ns.

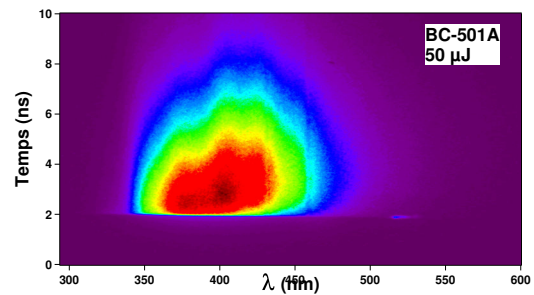


Figure 5.13 – Image enregistrée avec la streak caméra du liquide BC-501A à  $50 \mu\text{J}$  sur 10 ns.

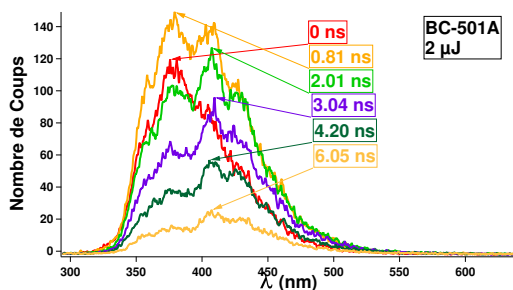


Figure 5.14 – Spectres obtenus par l'illumination à  $2 \mu\text{J}$  sur 10 ns du liquide BC-501A à différents instants.

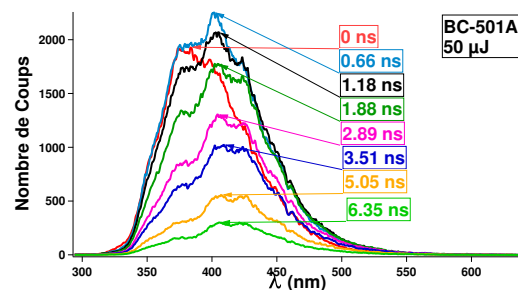


Figure 5.15 – Spectres obtenus par l'illumination à  $50 \mu\text{J}$  sur 10 ns du liquide BC-501A à différents instants.

En étudiant le comportement des déclins de luminescence à toutes les énergies aux longueurs

d'onde d'émission des deux espèces extraites, aucun effet de la puissance déposée n'est observé.

L'expérience précédente, où la luminescence était enregistrée avec un PMT (Section 5.3.2) sur le même échantillon, avait pourtant permis d'observer un ralentissement du déclin avec l'énergie déposée.

Une différence entre les deux expériences concerne l'utilisation d'une streak caméra dans le cas présent alors que dans le cas précédent un PMT est employé. Ce dernier a un temps de réponse plus long, mais cela ne permet pas d'expliquer les variations temporelles observées en fonction de l'énergie déposée. L'autre différence concerne le fait que le faisceau dans le cas présent est très focalisé conduisant à une densité d'énergie plus importante sur l'échantillon ce qui peut avoir une incidence sur les comportements observés. Ce point sera précisé avec les expériences suivantes.

### Plastique EJ-200

L'échantillon plastique EJ-200 est en rotation et le faisceau décentré. Il a été illuminé à  $50 \mu\text{J}$  et  $3 \mu\text{J}$ . Nous présentons sur la Figure 5.16 l'image enregistrée à  $3 \mu\text{J}$  où apparaissent visuellement 2 espèces centrées à 345 et 420 nm. Ce spectre correspond à celui obtenu au spectrofluorimètre (Section 2.5.1). Nous obtenons également 2 composantes en vérifiant le nombre de déclins différents obtenus, et ce à toutes les densités de puissance appliquées. Sur la Figure 5.17 l'évolution des spectres obtenus à  $3 \mu\text{J}$  est présentée. La contribution du fluorophore secondaire (420 nm) apparaît à partir d'approximativement 0,3 ns et les mêmes ordres de grandeurs temporels sont observés à  $50 \mu\text{J}$ .

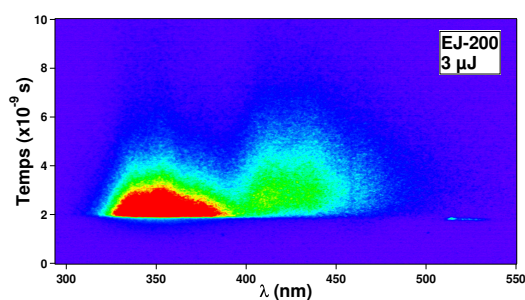


Figure 5.16 – Image enregistrée sur 10 ns avec la streak caméra du plastique EJ-200 suite à une excitation à  $3 \mu\text{J}$ .

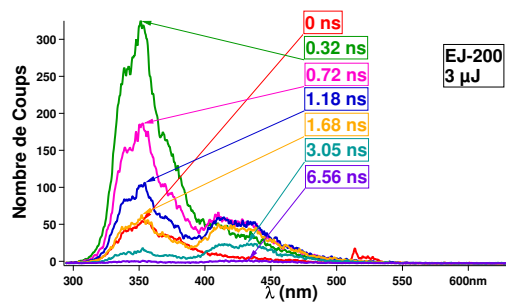


Figure 5.17 – Évolution des spectres du plastique EJ-200 obtenus suite à une excitation à  $3 \mu\text{J}$  enregistré sur une échelle de temps de 10 ns à différents instants.

Sur la Figure 5.18 nous observons les déclins de luminescence obtenus suite à une excitation à  $50 \mu\text{J}$  et  $3 \mu\text{J}$  enregistrés sur 10 ns. Une accélération du déclin de luminescence du fluorophore primaire à 345 nm est observée quand la densité de puissance augmente de  $3 \mu\text{J}$  à  $50 \mu\text{J}$ . Cette différence est visible aussi lorsque nous comparons les mêmes mesures sur la somme de toutes les longueurs d'onde, dont le comportement tend lui aussi vers une accélération à  $50 \mu\text{J}$ .

En revanche le déclin de luminescence du fluorophore secondaire à 420 nm ne varie pas. L'effet

de puissance tend à une accélération qu'à ce stade nous considérons comme attribuée à des effets liés à d'autres processus que de la fluorescence simple.

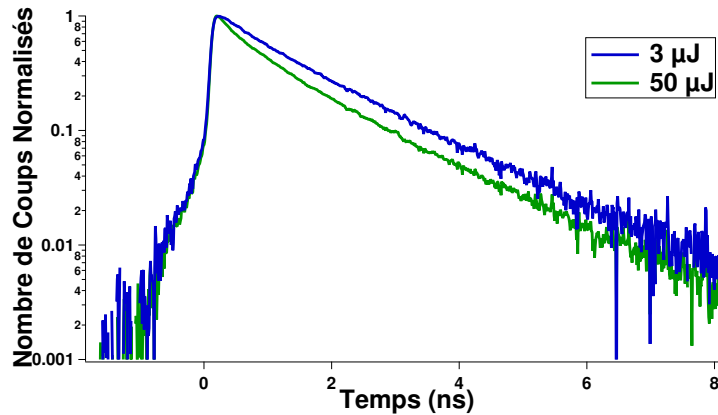


Figure 5.18 – Déclins de luminescence suite à une excitation à  $3 \mu\text{J}$  et  $50 \mu\text{J}$  sur 10 ns du plastique EJ-200 à 345 nm.

Ce déclin de la luminescence est plus rapide à haute densité de puissance déposée, alors qu'au vu des résultats de l'expérience précédente (Section 5.3.1) nous attendions un ralentissement. Ce raccourcissement de la luminescence peut avoir des causes multiples que nous tenterons de déterminer par la suite, mais l'utilisation d'une densité de puissance déposée beaucoup plus élevée comme suggéré avant peut expliquer ce phénomène. Par exemple un quenching d'ionisation s'il est présent peut accélérer le déclin de l'émission.

#### Plastique T1-B17-P10

L'échantillon plastique T1-B17-P10 est le même que celui où nous voyions des effets lors de l'expérience femtoseconde où la luminescence a été enregistrée à l'aide d'un PMT. Les émissions observées à l'aide de la streak caméra sont centrées sur 325 et 425 nm, tout comme son émission au spectrofluorimètre (Section 2.5.1).

L'échantillon a été illuminé à  $5 \mu\text{J}$  et  $46 \mu\text{J}$  sur 10 ns. Le spectre obtenu est présenté Figure 5.19 pour une excitation à  $46 \mu\text{J}$ , il est similaire à basse énergie ( $4 \mu\text{J}$ ).

La bande centrée sur 325 nm correspond au PS, celle sur 420 nm au POPOP. L'épaule sous 400 nm peut correspondre à la contribution du biphényle entre ces deux composantes. Aucun effet n'est observé sur les déclins de luminescence, de même les transferts d'énergie observés se déroulent aux mêmes temps quelle que soit la densité de puissance.

Nous avons comparé la même mesure en faisant tourner l'échantillon et sans le faire tourner, la réponse est strictement identique. Donc maintenir l'échantillon fixe n'impacte pas la mesure dans les conditions expérimentales présentes où la fréquence laser, fixée à 5 Hz, est plus faible d'un facteur 20 que lors de l'expérience précédente (Section 5.3).

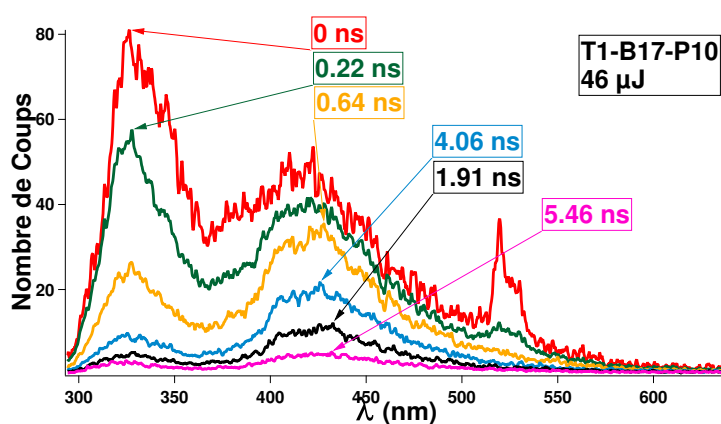


Figure 5.19 – Spectre du T1-B17-P10 obtenu suite à une excitation à  $46 \mu\text{J}$  sur  $10 \text{ ns}$  présenté à différents instants.

Nous pensons que l'échantillon a vieilli *via* son illumination femtoseconde répétée dans les expériences précédentes. Nous reproduisons ces expériences sur un échantillon présentant la même base mais tout récemment synthétisé et dont la concentration de fluorophore secondaire a doublé de  $0,1 \text{ wt}\%$  à  $0,2 \text{ wt}\%$ . Cet échantillon présentait également de bonnes efficacités de discrimination  $n/\gamma$ .

### Plastique T1-B17-P20

L'échantillon plastique T1-B17-P20 est mesuré en rotation avec un faisceau décentré. Le scintillateur a été illuminé à  $3, 5, 8, 11, 25$  et  $50 \mu\text{J}$ , pour définir un seuil auquel des effets peuvent être assimilés à la simulation de traces neutrons. Sur la Figure 5.20, l'image enregistrée avec une excitation de l'échantillon à  $11 \mu\text{J}$  est présentée. Nous observons à la streak caméra deux espèces avec une émission centrée à  $325 \text{ nm}$  et  $425 \text{ nm}$  à toutes les énergies, tout comme observé au spectrofluorimètre (Section 2.5.1).

Dans le cas présent, la contribution du biphényle n'est pas clairement visible alors que nous l'avons distinguée quand la concentration de POPOP est réduite à  $0,1 \text{ wt}\%$  (T1-B17-P10, Figure 5.19). Les deux bandes visibles sur les Figures 5.20, 5.21 et 5.22 correspondent aussi au polystyrène et au POPOP.

Nous observons sur les Figures 5.21 et 5.22 les transferts d'énergie qui se produisent suite à une excitation à  $50 \mu\text{J}$  et  $5 \mu\text{J}$ . Une diminution de l'amplitude relative du PS est révélatrice d'un transfert d'énergie dégradé à haute densité de puissance.

Sur les Figures 5.23 et 5.24, les déclins de luminescence obtenus pour plusieurs énergies et observés à une longueur d'onde fixée, respectivement,  $325 \text{ nm}$  et  $425 \text{ nm}$  sont présentés. Nous observons un net effet de la puissance à  $325 \text{ nm}$  avec un seuil situé entre  $5$  et  $8 \mu\text{J}$  et aucun effet de puissance n'est observé à  $425 \text{ nm}$ .

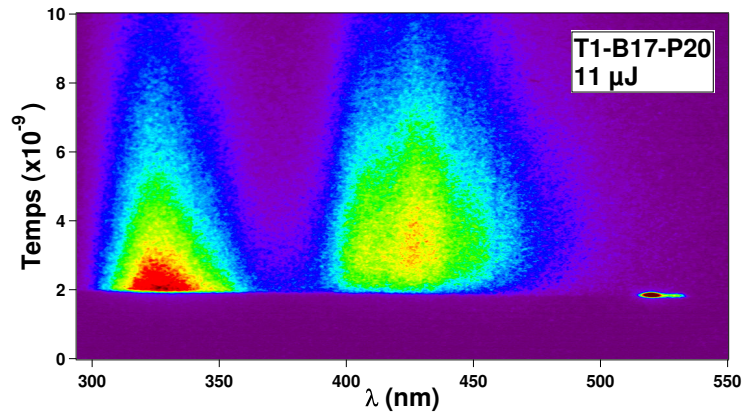


Figure 5.20 – Image enregistrée avec la streak caméra du plastique T1-B17-P20 à 11  $\mu\text{J}$  sur 10 ns.

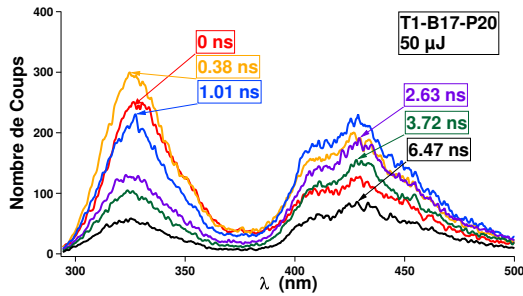


Figure 5.21 – Spectres obtenus par l'illumination à 50  $\mu\text{J}$  sur 10 ns du plastique T1-B17-P20 à différents instants.

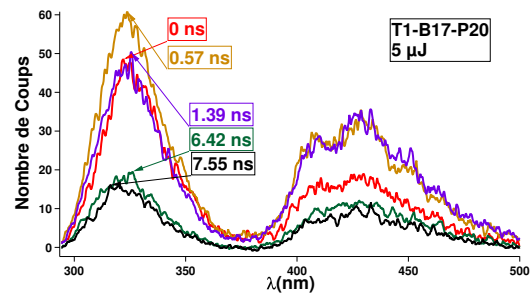


Figure 5.22 – Spectres obtenus par l'illumination à 5  $\mu\text{J}$  sur 10 ns du plastique T1-B17-P20 à différents instants.

Le déclin de luminescence à 325 nm (polystyrène) est raccourci avec la densité de puissance qui augmente. L'accélération observée est plus exarcebée qu'elle ne l'est pour l'EJ-200.

Aucun effet n'est observé, quand nous augmentons le densité de puissance sur le déclin de fluorescence du fluorophore secondaire, à 425 nm (POPOP).

Dans le cas du T1-B17-P20 la composante du biphényle n'a pas été observée, ce qui suggère un meilleur transfert de l'énergie au POPOP pour cette concentration (0,2 wt%).

L'augmentation de la densité de dépôt d'énergie se traduit par un raccourcissement de la durée de vie de la matrice (composante à 325 nm, Figure 5.23) (Figures 5.21 et 5.22). Pour savoir quel effet l'emporte, nous avons tracé la réponse sommée sur toutes les longueurs d'onde et avons conclu que le déclin du PS qui se raccourci domine l'émission.

L'enregistrement au PMT intègre toutes les longueurs d'onde, la durée de vie mesurée au PMT est la moyenne pondérée sur toutes les longueurs d'onde. De ce fait le raccourcissement de la durée de vie à 325 nm va se traduire par un raccourcissement de la réponse du PMT. Par ailleurs nous avons vérifié que la convolution par une Gaussienne (représentant la réponse du PMT de 0,55 ns) des spectres donnés par la streak ne changeait pas les conclusions.



Une hypothèse qui explique le fait qu'au PMT un allongement est observé contre un raccourcissement à la streak caméra est que dans cette série d'expériences le faisceau était focalisé, conduisant à une densité de puissance déposée plus importante (supérieure à un facteur 4). Ainsi la densité de puissance minimum utilisée pour ces expériences est déjà supérieure à l'énergie de seuil,  $10 \mu\text{J}$ , utilisée dans les expériences avec le PMT.

Une hypothèse pour expliquer l'accélération du déclin de la première composante dans le cas de l'EJ-200 et de la matrice dans le cas du T1-B17-P20 peut être dû un quenching d'ionisation ou la génération d'autres espèces transitoires conduisant à d'autres phénomènes de transferts d'énergie.

Nous pouvons également remarquer que les transferts d'énergie semblent plus efficaces dans le cas du BC-501A et du T1-B17-P20, où la deuxième composante augmente plus vite. Contrairement au cas du moins discriminant pour lequel la première composante est beaucoup plus marquée.

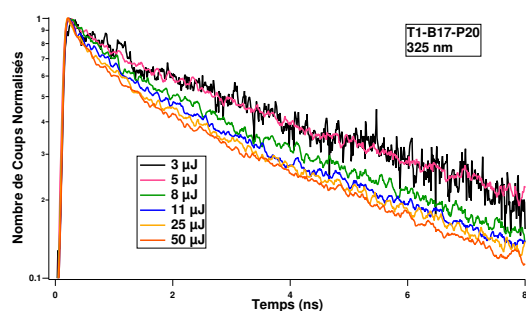


Figure 5.23 – Déclins de luminescence à plusieurs énergies sur 10 ns du plastique T1-B17-P20 à 325 nm.

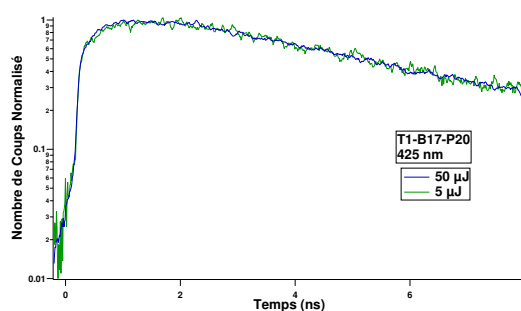


Figure 5.24 – Déclins de luminescence à 5 et 50  $\mu\text{J}$  sur 10 ns du plastique T1-B17-P20 à 425 nm.

### 5.4.3 Résultats en luminescence : Étude en fonction de la composition chimique d'un scintillateur plastique

Pour observer le détail des transferts des énergies nous avons décomposé ce scintillateur ternaire, dont la composition est connue, et avons étudié d'abord la matrice polymère polystyrène seule puis en présence du fluorophore primaire à différentes concentrations.

#### Polystyrène seul : T0

À partir de cette expérience les scintillateurs sont excités sans qu'ils ne soient mis en rotation. Nous mesurons l'impact de la densité de puissance sur les déclins de la luminescence issus de la matrice polymère. L'échantillon est fait de polystyrène non réticulé (T0), mais la réticulation ne devrait pas avoir d'impact sur la luminescence de l'espèce.

Sur la Figure 5.25 l'émission enregistrée à la streak caméra du polystyrène pur est présentée, elle est centrée sur 320 nm tout comme c'est le cas lorsqu'observée au spectrofluorimètre (Section 2.5.1).

Sur la Figure 5.26 nous observons les déclin de luminescence suivant l'excitation de la matrice polymère seule à deux énergies. Les déclin demeurent identiques quelle que soit l'énergie, et ce même à 52  $\mu\text{J}$ , énergie à laquelle, à la vue des résultats obtenus jusqu'à présent, nous sommes largement dans un régime de photoionisation. Les effets qui contribuent à la fluorescence retardée, dès 5  $\mu\text{J}$ , potentiellement les TTA, ont peut-être déjà atteint un palier.

Aucun effet de raccourcissement du temps de déclin de la matrice n'est donc observé en l'absence de fluorophore primaire et secondaire.

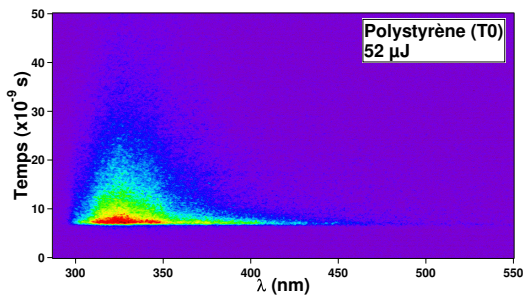


Figure 5.25 - Image enregistrée avec la streak caméra du polystyrène (T0) à 52  $\mu\text{J}$  sur 50 ns.

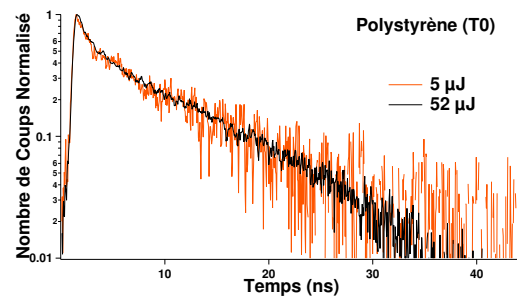


Figure 5.26 - Déclin de luminescence issu de l'illumination du polystyrène seul (T0) à 52  $\mu\text{J}$  et 5  $\mu\text{J}$  sur 50 ns.

### Effet de la concentration du fluorophore primaire sur la luminescence en plastique

**Étude des spectres transitoires** Sur les Figures 5.27 à 5.32 les images enregistrées pour trois plastiques dont la concentration de fluorophore primaire varie (5 wt%, 9 wt% et 17 wt%) dans une matrice de polystyrène réticulée sont présentées à 2 énergies (2  $\mu\text{J}$  et 42  $\mu\text{J}$ ) sur les 4 mesurées. Les 4 énergies mesurées sont 2, 4, 13, 42  $\mu\text{J}$ , ce sont donc les 2 extrêmes qui sont présentées.

Au spectrofluorimètre l'émission de ces trois plastiques (Section 2.5.1) présente un maximum à 311 nm correspondant au PS majoritairement et 3 bandes centrées à 340, 368 et 385 nm caractéristiques de l'émission du biphényle à moindre intensité.

Dans le cas des deux concentrations les plus basses (T1-B5 et T1-B9) c'est l'émission du polystyrène qui domine à toutes les énergies mesurées. En revanche, à la concentration la plus élevée (17 wt%), l'émission du fluorophore primaire domine vers 375 nm à 2  $\mu\text{J}$ . Aux plus hautes énergies, nous voyons la contribution du PS qui augmente relativement à la contribution du biphényle. À cette concentration les transferts d'énergie sont favorisés.

La composante à 315 nm correspond essentiellement au PS mais une mesure à 340 nm donnera un mélange de l'émission de la matrice polymère et de celle du fluorophore lorsque celui-ci est présent. Une mesure à 368 nm devrait correspondre principalement à l'émission du fluorophore primaire, cette longueur d'onde étant en bord de bande du PS, cependant dans le cas des basses concentrations la contribution du biphényle semble négligeable.



Nous étudierons donc les déclins aux longueurs d'onde 315, 340 et 368 nm pour tenter de séparer les contribution du PS et du fluorophore.

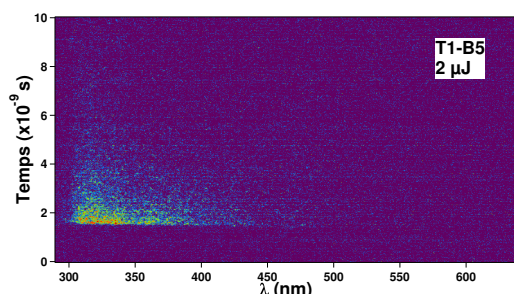


Figure 5.27 – Image enregistrée avec la streak caméra du plastique T1-B5 à 2  $\mu\text{J}$  sur 10 ns.

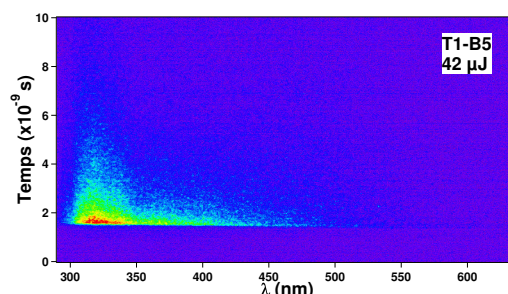


Figure 5.28 – Image enregistrée avec la streak caméra du plastique T1-B5 à 42  $\mu\text{J}$  sur 10 ns.

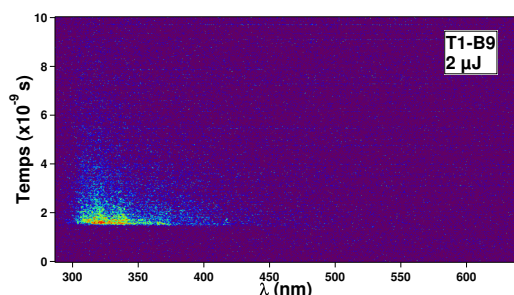


Figure 5.29 – Image enregistrée avec la streak caméra du plastique T1-B9 à 2  $\mu\text{J}$  sur 10 ns.

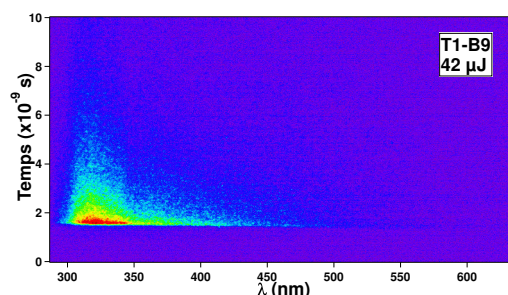


Figure 5.30 – Image enregistrée avec la streak caméra du plastique T1-B9 à 42  $\mu\text{J}$  sur 10 ns.

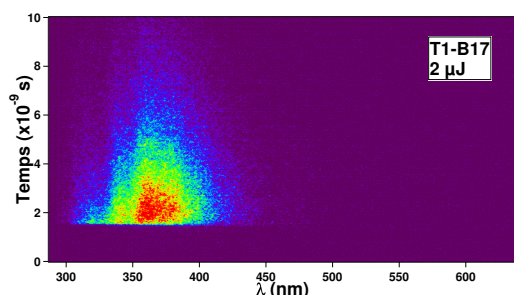


Figure 5.31 – Image enregistrée avec la streak caméra du plastique T1-B17 à 2  $\mu\text{J}$  sur 10 ns.

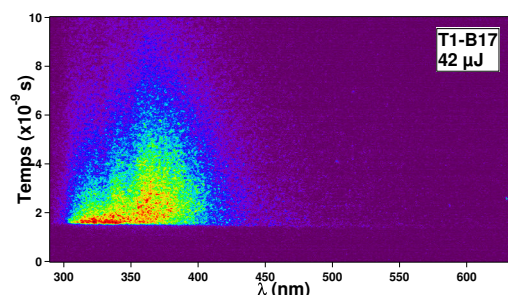


Figure 5.32 – Image enregistrée avec la streak caméra du plastique T1-B17 à 42  $\mu\text{J}$  sur 10 ns.

En étudiant les spectres obtenus pour les deux plus basses concentrations (5 et 9 wt%), nous observons que deux contributions atteignent leur maximum à 315 et 368 nm (Figure 5.36) où la composante à 315 nm domine à toutes les énergies mesurées.

À la plus haute concentration (17 wt%), nous remarquons que la quantité de fluorescence de la matrice augmente plus vite que la fluorescence du biphenyle avec la puissance laser.

En effet, à 2 et 4  $\mu\text{J}$ , la contribution du PS est faible par rapport à celle du fluorophore dans les premiers instants. En revanche à 13  $\mu\text{J}$  et d'autant plus à 42  $\mu\text{J}$ , la composante du PS est très marquée et équivalente à celle du fluorophore aux temps courts et le biphényle ne domine pas autant qu'à plus basse énergie, mais est relativement de contribution égale au polystyrène.

Comme le rapport de l'émission fluorophore primaire et de la matrice PS diminue avec l'énergie, cela est révélateur de transferts d'énergie dégradés à plus forte densité de puissance.

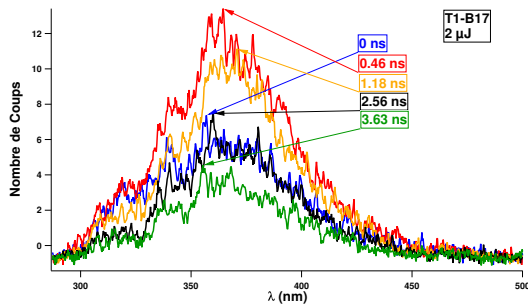


Figure 5.33 – Spectres obtenus par l'illumination à 2  $\mu\text{J}$  sur 10 ns du plastique T1-B17 à différents instants.

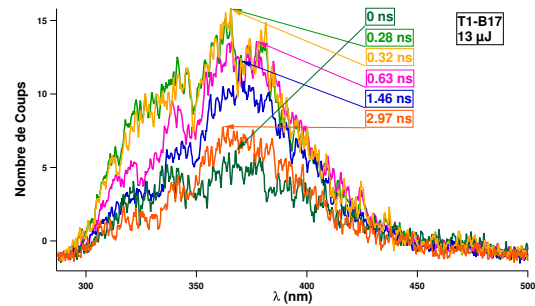


Figure 5.34 – Spectres obtenus par l'illumination à 13  $\mu\text{J}$  sur 10 ns du plastique T1-B17 à différents instants.

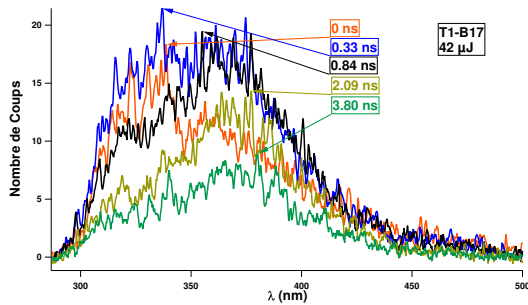


Figure 5.35 – Spectres obtenus par l'illumination à 42  $\mu\text{J}$  sur 10 ns du plastique T1-B17 à différents instants.

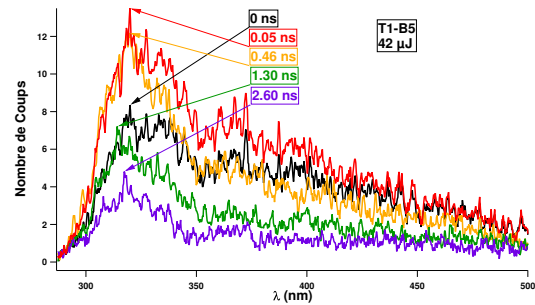


Figure 5.36 – Spectres obtenus par l'illumination à 42  $\mu\text{J}$  sur 10 ns du plastique T1-B5 à différents instants.

**Étude des déclins de luminescence à longueur d'onde d'émission constante** Sur les Figures 5.37, 5.38 et 5.39, les déclins de luminescence à longueur d'onde d'émission constante correspondant à la contribution du PS (315 nm) et à celle du fluorophore (368 nm), mais aussi à 340 nm sont présentés. Nous analysons les déclins de luminescence pour chacun des trois scintillateurs aux 3 énergies 2, 13 et 42  $\mu\text{J}$ .

Nous observons que la densité de puissance n'a pas d'effet ni sur le déclin du biphényle ni sur le déclin du polystyrène. En revanche à 340 nm nous observons une évolution de la cinétique avec la puissance qui est due à la variation de la proportion des deux espèces.

Aucun effet de la densité de puissance n'est observé à aucune énergie ni aucune longueur d'onde pour les plastiques à plus basse concentration, un exemple est donné sur la Figure 5.40. Cependant à ces concentrations l'émission est dominée par le PS (315 nm, 340 nm et 368 nm) et c'est principalement le comportement du PS qui est observé.

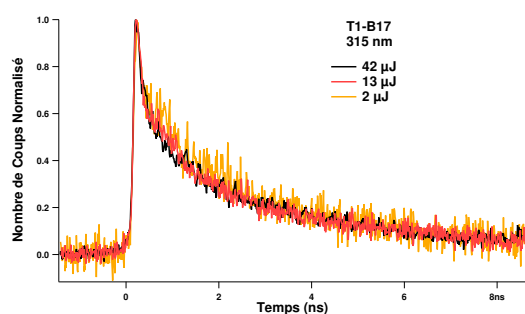


Figure 5.37 – Déclins de luminescence obtenus à longueur d'onde d'émission constante (315 nm) à différentes énergie sur 10 ns du plastique T1-B17.

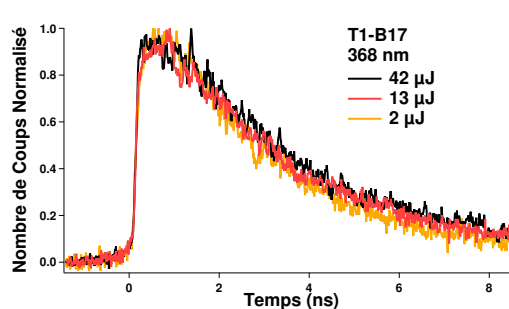


Figure 5.38 – Déclins de luminescence obtenus à longueur d'onde d'émission constante (368 nm) à différentes énergie sur 10 ns du plastique T1-B17.

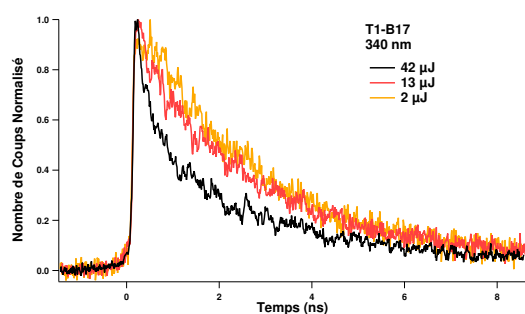


Figure 5.39 – Déclins de luminescence obtenus à longueur d'onde d'émission constante (340 nm) à différentes énergie sur 10 ns du plastique T1-B17.

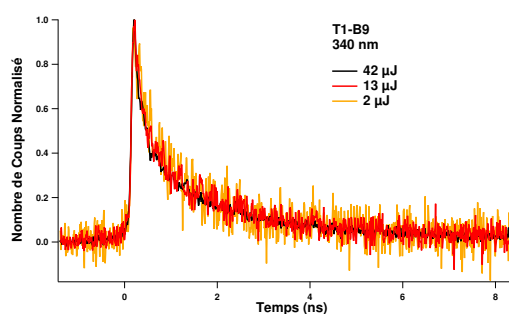


Figure 5.40 – Déclins de luminescence obtenus à longueur d'onde d'émission constante (340 nm) à différentes énergie sur 10 ns du plastique T1-B9.

### Étude des déclins de luminescence à longueur d'onde d'émission et densité de puissance constantes

Sur les Figures 5.41 et 5.42 les déclins de luminescence des scintillateurs aux trois concentrations à 315 nm (PS) et à toutes les longueurs d'onde sommées pour une densité de puissance constante fixée à 42 μJ sont présentés. Dans la mesure où le comportement est similaire quelle que soit l'énergie pour tous les scintillateurs (Figure 5.37 à 5.40) nous avons présenté les résultats à 42 μJ uniquement. À l'exception de 340 nm pour le T1-B17 où nous avons expliqué qu'une différence avec l'énergie qui varie n'était dû qu'à la contribution relative des composés qui varie avec l'énergie.

De plus nous avons comparé les déclins des différents scintillateurs à la longueur d'onde d'émission présumée du biphényle (368 nm). Cependant le PS domine pour les basses concentrations

donc comparer ces déclin à 368 nm revient à comparer le déclin du biphényle (T1-B17) et du PS (T1-B5 et T1-B9). Donc afin de comparer le déclin du biphényle en fonction de sa concentration nous avons cherché une longueur d'onde à laquelle nous sommes assuré que la contribution du polystyrène était nulle. Pour ce faire nous avons observé l'émission de la Figure 5.25 et à 500 nm elle apparaît nulle. Donc nous avons comparé le déclin du biphényle (500 nm) pour les trois concentrations et aucune différence n'est relevée.

Quelle que soit la concentration du biphényle, à 315 nm un allongement du déclin de la matrice est mis en évidence à la plus haute concentration (17 wt%), ce qui serait éventuellement révélateur d'un transfert d'énergie d'états excités à vie longue au niveau de la matrice polymère.

Lorsque toutes les longueurs d'onde sont sommées c'est un déclin lent qui domine à la concentration la plus élevée. Ceci est dû au fait que le PS domine totalement l'émission des scintillateurs T1-B5 et T1-B9 et qu'il faut atteindre une concentration de fluorophore suffisante (17 wt%) pour que le déclin du biphényle est une contribution significative.

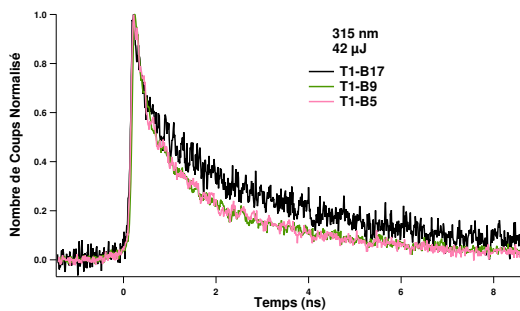


Figure 5.41 – Déclins de luminescence obtenus à longueur d'onde d'émission et énergie constante (315 nm, 42  $\mu$ J) des plastiques T1-B17, T1-B9 et T1-B5.

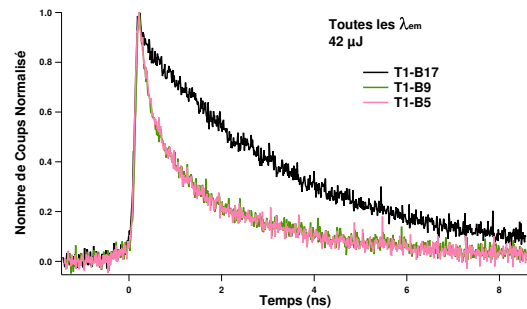


Figure 5.42 – Déclins de luminescence obtenus à longueur d'onde d'émission et énergie constante (somme de toutes les longueurs d'onde, 42  $\mu$ J) des plastiques T1-B17, T1-B9 et T1-B5.

Nous avons démontré que le déclin de luminescence du polystyrène seul ou accompagné de biphényle ne subit pas d'effet en fonction de la variation de la densité de puissance déposée. En revanche, en présence de POPOP, le déclin de la matrice est plus rapide à haute densité de puissance. Cela montre que le POPOP a un effet sur les transferts d'énergie qui se produisent en amont et qu'il ne se borne pas à simplement décaler la longueur d'onde d'émission. Cela est confirmé par les mesures de discrimination  $n/\gamma$  qui montrent que notre scintillateur ne discrimine pas en l'absence de fluorophore secondaire comme nous l'avons décrit dans la Section 4.8.2. Nous faisons un parallèle avec le scintillateur plastique (Zaitseva et al., 2012) composé de PVT, de PPO et de DPA. Qu'il soit ou non préparé avec le DPA, ses propriétés de discrimination  $n/\gamma$  ne sont pas affectées. Nous pouvons aussi l'observer sur les mesures que nous avons réalisées en se basant sur les travaux de Zaitseva *et al.* dans la Section 4.7 pour les scintillateurs Z et Z-DPA. De ces observations nous pouvons conclure

que le rôle du fluorophore secondaire dans les phénomènes de discrimination  $n/\gamma$  est dépendant de la composition.

Afin d'avoir un meilleur aperçu des états excités intervenant dans les processus et observer les espèces transitoires supposées, triplets et charges, nous avons entrepris des mesures en absorption transitoire.

#### **5.4.4 Résultats en luminescence et en absorption : Mise en évidence de la présence d'états triplets dans un liquide**

Des expériences d'absorption transitoire sur les plastiques ternaires, en présence d'un fluorophore secondaire (POPOP) n'ont pas pu être réalisées. Le montage expérimental est tel que la sonde arrive par la face opposée à l'excitation. Or l'absorption de l'état triplet du fluorophore primaire (biphényle) dans du PS se produit entre 370 et 385 nm (Carmichael et Hug, 1986) (Ho, Siegel et Schwarz, 1967), alors que ces plastiques ternaires sont absorbant jusqu'à 410 nm (Section 2.5.1). La sonde à la longueur d'onde appropriée est donc absorbée. L'état triplet du POPOP absorbe lui vers 500 nm en milieu solide (Carmichael et Hug, 1986) mais son absorption est décrite comme très faible et étendue.

De même les expériences sur les plastiques binaires n'ont pas abouties. Ils absorbent jusqu'à environ 350 nm et diffusent au-delà (Section 2.5.1). Nous avons aussi tenté de réduire l'épaisseur des plastiques à 1 mm, mais aucune sorte d'absorption transitoire n'a été enregistrée même à cette épaisseur, où de la diffusion d'autant plus importante due au polissage est observée.

C'est pourquoi nous avons utilisé le scintillateur liquide discriminant de notre laboratoire, Tolu-Nap, transparent à la longueur d'onde d'absorption de son état triplet d'intérêt. En plus de présenter une composition simple, nous contrôlons sa synthèse, à l'inverse des échantillons commerciaux dont nous ne connaissons pas la composition. Dans un premier temps nous avons regardé sa luminescence.

La solution utilisée est une solution de 1,8-naphtalimide (10 g/L) dans le toluène, Tolu-Nap, telle que testée en absorption transitoire lors des expériences nanosecondes (Section 5.2.3). Ces expériences avaient permis de mettre en évidence un spectre triplet allant de 425 à 650 nm atteignant un maximum à 525 nm. De plus, au spectrophotomètre l'échantillon liquide absorbe jusqu'à 400 nm (Section 2.5.1), donc la sonde est en mesure de localiser l'absorption d'un état transitoire qui absorbe au-delà de 400 nm.

##### **Tolu-Nap en luminescence**

Nous illuminons l'échantillon liquide 1,8-naphtalimide dans le toluène (Tolu-Nap) à 4, 13 et 42  $\mu$ J. Sur les Figures 5.43 et 5.44 les images enregistrées à 4 et 42  $\mu$ J sont présentées. La luminescence dure une dizaine de nanosecondes.



Au spectrofluorimètre, le solvant, à savoir le toluène, connaît un maximum d'émission à 300 nm avec une émission qui s'étend jusqu'à 400 nm présenté dans la Section 2.5.1. La solution de 1,8-naphtalimide dans le toluène donne un spectre où seule une émission est présente, attribuée au fluorophore qui s'étend de 380 à 500 nm avec un maximum à 420 nm. Sur les émissions enregistrées avec la streak caméra, présentées sur les Figures 5.43 et 5.44, aux 3 énergies testées, seule la contribution du fluorophore avec une émission dans la même gamme de longueurs d'onde que celle observée au spectrofluorimètre est obtenue.

Sur la Figure 5.45 les spectres obtenus à différents instants à 42  $\mu\text{J}$  sont présentés. Le comportement de ces spectres est le même à toutes les énergies mesurées.

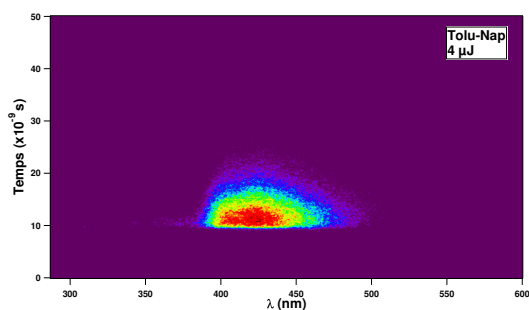


Figure 5.43 – Image enregistrée avec la streak caméra du liquide 1,8-naphtalimide dans le toluène (Tolu-Nap) à 4  $\mu\text{J}$  sur 50 ns.

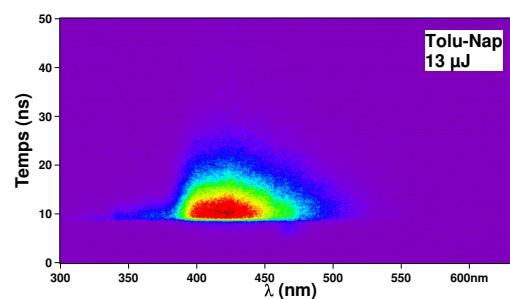


Figure 5.44 – Image enregistrée avec la streak caméra du liquide 1,8-naphtalimide dans le toluène (Tolu-Nap) à 13  $\mu\text{J}$  sur 50 ns.

Les déclinés de luminescence pour plusieurs longueurs d'onde à densité de puissance déposée constante ont montré que deux espèces uniquement était présentes, le toluène à 320 nm et le fluorophore à 420 nm et ce quelle que soit l'énergie. La composante qui domine toujours l'émission est due au fluorophore (1,8-naphtalimide).

Les déclinés de luminescence à longueur d'onde d'émission à 420 nm (fluorophore) ont montré qu'aucun effet de la puissance n'était observé, ce qui rejoint ce qui a été obtenu pour les autres

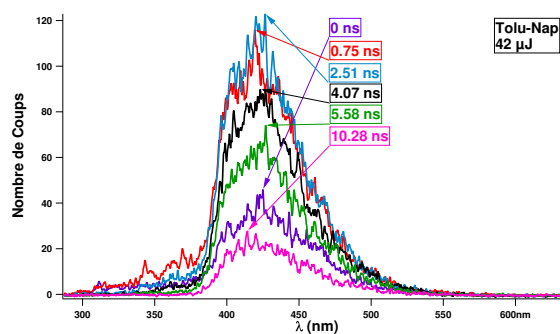


Figure 5.45 – Spectres obtenus par l'illumination à 42  $\mu\text{J}$  sur 50 ns du liquide 1,8-naphtalimide dans le toluène (Tolu-Nap) à différents instants.

scintillateurs.

### Tolu-Nap en absorption

Le scintillateur Tolu-Nap a été illuminé à 75, 24, 8, 5 et 4  $\mu\text{J}$ . L'absorption est déterminée par trois mesures consécutives. Tout d'abord, en illuminant l'échantillon avec la sonde (de 380 nm à l'IR) ce qui nous permet de mesurer l'absorption propre à l'échantillon dans l'état fondamental. Puis nous illuminons l'échantillon à l'aide de cette même sonde en ajoutant l'excitation laser, nous mesurons ainsi l'absorption de l'échantillon et celles des espèces transitoires générées par le laser. Et enfin, nous mesurons l'émission de l'échantillon en présence du laser seul afin de la déduire des mesures d'absorption. Les mesures sont faites sur 50  $\mu\text{s}$ .

Sur la Figure 5.46 le spectre d'absorption des 1,8-naphtalimides dans le toluène 5  $\mu\text{s}$  après l'excitation est présenté. Nous observons que l'absorption des espèces transitoires générées semblent se produire à toutes les longueurs d'onde d'observation de 420 à 750 nm où nous distinguons entre 420 et 600 nm une première bande d'absorption avec un maximum autour de 550 nm qui rappelle l'absorption triplet-triplet pour le 1,8-naphtalimide en photolyse nanoseconde et une deuxième bande entre 620 nm et 750 nm avec un maximum autour de 700 nm.

Par ailleurs, l'évolution de l'absorption transitoire au cours du temps à 550 nm à toutes les énergies testées sont présentées sur la Figure 5.47.

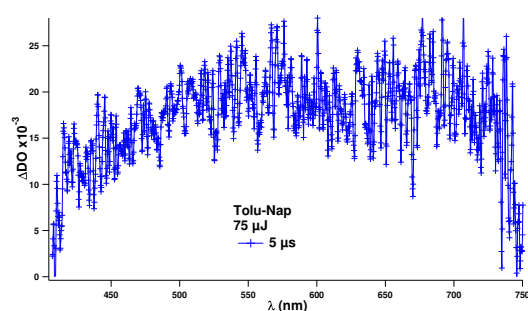


Figure 5.46 – Spectre d'absorption triplet triplet des 1,8-naphtalimides dans le toluène (Tolu-Nap) à 75  $\mu\text{J}$  à 5  $\mu\text{s}$ .

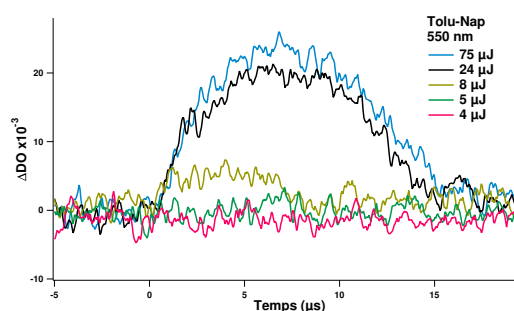


Figure 5.47 – Absorption triplet triplet des 1,8-naphtalimides dans le toluène (Tolu-Nap) à 550 nm en fonction du temps.

La dynamique de ces spectres confirme la génération d'espèces à durée de vie longue pour les intensités les plus élevées. La nature de cette espèce transitoire n'est pas l'anion du 1,8-naphtalimide, qui est mesurée dans le toluène à 420 nm dans les travaux de Cho (Cho et al., 2006). Les deux bandes extraites sont peut-être liées au triplet du 1,8-naphtalimide ou au cation mais nous n'avons pas trouvé cette information dans la littérature.

## 5.5 Conclusion

Ce chapitre porte sur des études de photolyse laser dans des scintillateurs plastiques et a donné lieu à une publication (Blanc et al., 2014a).

L'expérience de photolyse nanoseconde ne nous a pas permis d'observer de la fluorescence retardée dans les conditions expérimentales proposées. En revanche nous avons mis en évidence le spectre d'absorption triplet-triplet des 1,8-naphtalimides (10 g/L) dans le toluène.

Nous avons donc entrepris des expériences de photolyse femtoseconde, dans un premier temps en utilisant un photomultiplicateur pour récupérer la luminescence. Les conditions expérimentales ont permis de mettre en évidence de la fluorescence retardée dans des scintillateurs discriminants, un liquide et un plastique, et aucune dans un scintillateur plastique non discriminant. Donc nous avons réussi à simuler optiquement des traces ionisantes dans les matériaux organiques.

Nous avons alors, à l'aide du même laser mais dans des conditions d'illumination différentes, entrepris des expériences de photolyse laser femtoseconde où la luminescence était récupérée par une streak caméra permettant de construire des spectres 2D résolus en temps et en longueur d'onde.

Lors de ces expériences nous ne sommes plus parvenus à mettre en évidence de la fluorescence retardée. Néanmoins comme nous l'avons proposé plus tôt, dans les conditions expérimentales présentes nous aurions déjà atteint un seuil d'énergie élevé dès la plus basse énergie déposée qui conduirait à une saturation du taux de TTA et qui expliquerait que nous ne les voyions pas augmenter avec la densité de puissance. Ces expériences devraient être reproduites dans des conditions optimisées

Nous avons rassemblé un ensemble de données dans un espace multidimensionnel où nous avons fait varier la longueur d'onde de fluorescence, la durée de la fluorescence, la concentration en fluorophore primaire et l'énergie laser déposée.

Sur des scintillateurs dont la composition chimique est complexe, ternaire ou inconnue, nous observons le transfert d'excitons de la matrice vers le fluorophore. À forte densité de dépôt de l'énergie laser, un raccourcissement des durées de fluorescence est attribué à un quenching par les espèces transitoires co-produites. Ces réactions multicorps peuvent être de l'annihilation singulet-singulet, de l'annihilation triplet-singulet ou du quenching par les ions.

Pour le scintillateur ternaire dont nous connaissons la composition, T1-B17-P20, nous avons attribué ce raccourcissement à la matrice. Le comportement du biphényle en faisant varier l'énergie n'avait pas pu être mis en évidence, sa contribution n'ayant pu être extraite des spectres, ce qui suggère un transfert de son énergie très rapide au POPOP. En revanche nous avons pu conclure qu'aucun effet de la puissance sur le POPOP (fluorophore secondaire) n'a été observé.

Nous avons alors considéré le cas d'un système binaire constitué de la matrice et du fluorophore primaire présent dans le T1-B17-P20. Nous avons fait varier la concentration de fluorophore à 0 wt%,



5 wt%, 9 wt% et 17 wt%. L'étude en longueur d'onde se résume à la présence de deux fluorescences : celle de la matrice et celle du fluorophore. La fluorescence du fluorophore apparaissant après celle de la matrice. L'effet de concentration du fluorophore se résume à l'existence d'un seuil entre 9 % et 17 % pour lequel la fluorescence du biphényle devient significative.

L'hypothèse concernant la présence de super radiance aux fortes densités d'excitation utilisées peut être exclue, car nous n'observons pas un affinement des spectres de luminescence à ces puissances et un seul temps de déclin est observé par signature spectrale. L'hypothèse concernant la présence de dimères aux fortes concentrations de biphényle peut être exclue car nous n'observons que les fluorescences de la matrice et du biphényle.

Nous avons étudié le comportement du déclin du polystyrène seul, aucun effet n'a été observé en l'absence de biphényle et de POPOP.

À la plus forte concentration le ratio de l'émission primaire/matrice du T1-B17 diminue avec l'énergie alors que la cinétique de fluorescence de la matrice est inchangée ce qui indique le primaire n'est pas uniquement formé à partir des états singulets de la matrice. À plus faible concentration le polystyrène domine l'émission, et la contribution du biphényle étant faible à ces concentrations.

Sans POPOP aucune accélération du déclin du PS n'a pu être observée sur les scintillateurs binaires ni sur le PS seul, ce qui montre que le POPOP joue un rôle autre que simple décaleur de longueurs d'onde dans les processus de transferts d'énergie.

Nous observons donc que la combinaison d'espèces aura un impact sur les déclins d'un composé donné en fonction de l'énergie et de la concentration. À ce propos la présence d'états triplets, et des mécanismes de transferts associés tels que les transferts d'énergie Dexter qui évoluent avec la concentration de l'accepteur et de TTA qui sont elles dépendantes de l'énergie déposée jouent un rôle important (Monguzzi, Tubino et Meinardi, 2008). En effet nous avons confirmé la création d'états triplets des 1,8-naphtalimides (10 g/L) dans le toluène à forte densité de puissance dès  $8 \mu\text{J}$  dans un liquide discriminant.

L'observation de ces états excités à durée de vie longue est un point important car ils sont indispensables à l'existence des TTA supposées être à l'origine de la discrimination  $n/\gamma$ .

Ces expériences sont préliminaires et doivent être complétées par des expériences en optimisant les conditions d'excitation et où diverses compositions seraient étudiées de manière systématique en faisant varier la densité de puissance et la concentration des différents accepteurs.

# Conclusion et Perspectives

L'objectif de ces travaux était de comprendre les phénomènes photophysiques à l'origine de la discrimination  $n/\gamma$  dans les scintillateurs organiques, le plus souvent des systèmes complexes, afin de composer des matériaux plastiques optimisés.

Le contexte économique et industriel impose que les détecteurs de neutrons les plus largement utilisés, les compteurs proportionnels à gaz Hélium-3, soient remplacés par des alternatives crédibles. Les scintillateurs plastiques sont considérés comme une alternative prometteuse à condition que ceux-ci conservent une stabilité chimique dans le temps et atteignent des séparations  $n/\gamma$  avec des seuils énergétiques les plus bas possibles. Beaucoup d'applications détectent des neutrons à partir de 1 MeV mais certaines applications particulières nécessiteraient de descendre plus bas. L'intérêt des scintillateurs plastiques en comparaison aux détecteurs à gaz Hélium-3 est qu'ils permettent de détecter les neutrons sans avoir à les thermaliser avant leur détection.

En dessous d'une énergie d'environ 600 keV aucun scintillateur plastique n'est aujourd'hui capable de reconnaître un signal gamma d'un signal neutron.

La démarche entreprise au cours de ce travail a consisté en la caractérisation d'une large gamme de scintillateurs plastiques dont nous avons fait varier les compositions chimiques, et mis en regard leurs propriétés de détection  $n/\gamma$  à leurs propriétés photophysiques et à leur structure chimique. Ces travaux ont donné lieu à des publications et un brevet (Blanc et al., 2014b ; Blanc et al., 2014a ; Hamel et al., 2013a).

Une première partie a permis de reconstituer les différentes avancées dans le domaine des plastiques discriminants. Une attention particulière concerne la compréhension des processus photophysiques qui pourraient être à l'origine de la fluorescence retardée permettant de réaliser la discrimination  $n/\gamma$ .

La méthode de discrimination la plus répandue se base sur la comparaison du déclin de la luminescence issue d'un signal neutron ou gamma. En effet, un signal neutron donne naissance à une composante lente de luminescence après interaction avec le milieu organique, tandis qu'un gamma donne naissance à une composante prompte.

Dans le cas des neutrons la fluorescence est retardée par des processus de transferts d'énergie que nous cherchons à déterminer. Dans la littérature ils sont attribués à des annihilations triplet-

triplet sans jamais avoir été mis en évidence expérimentalement. Plus le taux de ces réactions serait favorisé plus la composante lente se démarquerait et plus la séparation  $n/\gamma$  serait efficace.

Les trois familles de scintillateurs plastiques que nous avons étudiées utilisent une composition quaternaire issue des travaux de Brooks. Celle-ci est peu discriminante. La composition à la base du scintillateur le plus discriminant récemment commercialisé (EJ-299-33), issue des travaux de Zaitseva (Z-DPA), est très efficace. Une série de scintillateurs discriminants synthétisés au sein de notre laboratoire (T1-B17-P20 par exemple) a été également testée.

Les scintillateurs de référence sont le liquide BC-501A (une FOM de 1,73 à 600 keV neutron), le plastique très discriminant EJ-299-33 (0,54 à 600 keV neutron) et le plastique non discriminant EJ-200 (0,1 à 2 MeV neutron).

Nous avons corrélé l'efficacité de discrimination  $n/\gamma$  d'une série de scintillateurs plastiques à leur composition chimique et à leur efficacité de rendement lumineux. Nos méthodes de détermination de leurs efficacités ont été validées par des mesures réalisées en parallèle au NCBJ en Pologne.

Les résultats obtenus sont les suivants : Réticuler la matrice polystyrène de la composition de Brooks et de celle de notre laboratoire a permis d'atteindre de bonnes efficacités tant de discrimination  $n/\gamma$  que de rendements lumineux, ce qui a conduit au dépôt d'un brevet.

Une composition issue de notre laboratoire à base de polystyrène réticulé (type T1), de biphényle à forte concentration (17 wt%) et de POPOP à faible concentration (0,2 wt%) montre une bonne efficacité de discrimination  $n/\gamma$  (une FOM de 1,0 à 2,25 MeV contre 1,5 pour le EJ-299-33) pour un volume important ( $\varnothing$  50 mm  $\times$  50 mm). Il pourrait rendre, avec un dispositif expérimental adapté, une efficacité conservée voire améliorée à plus gros volume car le rendement lumineux de cette composition ( $\varnothing$  75 mm  $\times$  75 mm) semble augmenter avec la taille d'après nos premiers résultats. Un rendement lumineux efficace est essentiel pour obtenir des statistiques de comptage suffisante à l'enregistrement de la discrimination  $n/\gamma$  dans le cas de scintillateurs discriminants. En augmentant la concentration du fluorophore primaire (29 wt%) nous avons démontré que ce paramètre participe à améliorer l'efficacité de discrimination  $n/\gamma$ , ce qui confirme ce qui avait été relaté dans les travaux de Zaitseva à la base d'un scintillateur très discriminant à forte concentration de fluorophore primaire (30 wt%)

Par ailleurs nous avons synthétisé un échantillon dont la matrice a été réticulée de type T2, une excellente discrimination a été obtenue, supérieure à l'EJ-299-33 ( $\varnothing$  50 mm  $\times$  50 mm) mais pour une dimension moindre ( $\varnothing$  30 mm  $\times$  5 mm). Pour cette composition le rendement lumineux diminue avec le volume et une perte de discrimination est observée. D'autre part, en remplaçant la matrice polymère PS par du PMMA, la discrimination est perdue. La matrice polymère joue donc un rôle sur l'efficacité des transferts à l'origine de la discrimination  $n/\gamma$ .

Par ailleurs, nous avons tenté de retirer le deuxième fluorophore primaire du scintillateur quaternaire de Brooks, une perte totale de discrimination est observée, alors qu'à l'inverse en ajoutant un deuxième fluorophore primaire à notre scintillateur ternaire discriminant, la discrimination est

conservée, et surtout, il ne nécessite pas de deuxième fluorophore primaire.

La discrimination  $n/\gamma$  est donc tout à fait dépendante des processus se déroulant au niveau de chacune des molécules et non seulement au niveau uniquement du fluorophore primaire à forte concentration.

Nous pensons que le premier fluorophore primaire à forte concentration était seul responsable des phénomènes photophysiques à l'origine de la discrimination  $n/\gamma$  et que les autres fluorophores n'étaient que de simples décaleurs de longueurs d'onde, et que la matrice polymère ne jouait aucun rôle. Il semblerait en fait que l'ensemble des composés et leur combinaison, soient impliqués dans les processus de transferts d'énergie responsables de la naissance d'une luminescence retardée.

Les études optiques ont été entreprises afin de simuler des traces ionisantes denses (scenario d'une interaction rayonnement/matière issue d'un neutron) à l'aide d'un laser pulsé.

Un dispositif adapté constitué d'un laser femtoseconde et d'un PMT pour récupérer la luminescence, a permis de mettre en évidence de la fluorescence retardée dans le cas d'une forte densité de puissance déposée pour des scintillateurs discriminants. Pour le plastique non discriminant aucune luminescence retardée n'a été observée.

Réussir à simuler des interactions neutrons à partir de  $10 \mu\text{J}$  à l'aide d'un laser femtoseconde sur le BC-501A, le T1-B17-P10 de notre laboratoire (discriminant) et l'EJ-200, nous a permis de confirmer qu'il était possible d'être dans des conditions appropriées à l'étude détaillée des processus photophysiques.

Nous avons ensuite récupéré la luminescence à l'aide d'une streak caméra à balayage de fentes résolue en temps et en longueurs d'onde et non plus à l'aide d'un PMT, pour accéder à la dynamique des transferts d'énergie. Les conditions expérimentales étaient différentes bien que le laser soit commun, le faisceau était notamment plus focalisé et les densités de puissance plus élevées.

D'abord, nous avons mesuré dans ces nouvelles conditions les scintillateurs complexes et de composition inconnue le BC-501A et l'EJ-200 et un scintillateur ternaire de composition connue de notre laboratoire. Nous n'avons pas réussi à observer de fluorescence retardée mais un raccourcissement du déclin lié à la première espèce fluorescente dans le cas de l'EJ-200 et à la matrice polymère dans le cas du scintillateur ternaire à forte densité de puissance. Ceci est attribué à la présence d'états transitoires qui quenchent la luminescence. Les effets de la puissance laser sur le fluorophore primaire n'ont pas pu être déterminées au sein d'un scintillateur ternaire. Il transfère son énergie trop rapidement au fluorophore secondaire sans que nous puissions l'isoler et étudier sa contribution en présence de fluorophore secondaire au sein d'un scintillateur ternaire.

Aucun effet de la puissance n'a été observé sur les déclins du fluorophore secondaire.

Cependant, en étudiant un système binaire en l'absence de fluorophore secondaire, aucun effet de puissance n'est observé sur le déclin du fluorophore primaire. Néanmoins un léger ralentissement du déclin de fluorescence de la matrice dans un système binaire a été mis en évidence pour une forte concentration (17 wt%) suggérant la présence de transferts impliquant des espèces à durée de

vie longue. Le rôle du fluorophore primaire dans ces phénomènes reste à être identifié.

La présence d'espèces à durée de vie longue a été confirmée par une dernière étude en absorption transitoire dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées lors de l'expérience avec la streak caméra. Appliquées à un scintillateur liquide discriminant, elle a permis de mettre en évidence des états transitoires à durée de vie longue de l'ordre de plusieurs microsecondes que nous attribuons à des triplets.

La complexité des phénomènes générés par le fluorophore primaire est due au fait qu'ils soient dépendants de la composition chimique du matériau. À titre d'exemple, une matrice [PVT, PPO, DPA] discrimine même en l'absence de DPA alors que notre préparation [PS, Biphényle, POPOP] ne discrimine plus en l'absence de POPOP. Nous avons étudié les phénomènes de transfert d'énergie pour notre préparation, une perspective intéressante serait d'étudier aussi une composition telle que le [PVT, PPO, DPA] où le fluorophore secondaire semble être un simple décaleur de longueur d'onde alors que le POPOP semble être nécessaire aux transferts d'énergie conduisant à la discrimination  $n/\gamma$ . Si le POPOP ne joue en fait aucun rôle dans la discrimination  $n/\gamma$ , alors la perte de discrimination observée en son absence serait simplement liée au rendement lumineux faible du biphényle.

La prochaine étude consistera à optimiser le dispositif expérimental pour permettre d'identifier la nature des espèces excitées générées dans des plastiques et mieux résoudre les phénomènes de transferts d'énergie. Le premier élément de réponse obtenu en liquide, où des triplets ont été identifiés, permet de s'orienter vers des phénomènes qui impliquent ces états excités à vie longue.

Enfin une comparaison expérimentale visant en l'évaluation des capacités industrielles des scintillateurs organiques entre un scintillateur plastique discriminant et un compteur à gaz  $^3\text{He}$  est une perspective qui apporterait des informations tangibles sur le nombre de neutrons isolés dans le cas d'un compteur et d'un scintillateur plastique, associé à seuil énergétique neutron le plus faible possible.

Nous avons cherché à comprendre les phénomènes de discrimination  $n/\gamma$  pour mener à la préparation d'un scintillateur plastique compétitif, l'avancée des travaux nous permet déjà de multiples axes d'optimisation de nos matériaux plastiques.

## Annexe A

# Rendements Lumineux

Les moyennes de rendements lumineux sont arrondies à la centaine pour faciliter la lecture, d'autant plus que l'erreur sur les résultats étant grande, les résultats arrondis restent valides.

Les résultats des rendements lumineux relatifs et absolus du BC-501A, NE-213 et EJ-200 sont présentés dans les Tables A.1 et A.2.

Les résultats des rendements lumineux relatifs et absolus obtenus au NCBJ et au CEA pour les scintillateurs T1-B29-P5, T1-B17-P20, T1-B13 et TFluor-PPO3-P10 sont présentés dans les Tables A.3, A.4, A.5 et A.6.

Energie (keVee)	Abs LO NCBJ	Abs LO CEA	LO NCBJ	LO CEA	LO Fiche Technique	Erreur Relative (RSD %)
60	1968	n.d.	5623	n.d.	n.d.	±20
341	n.d.	1643	n.d.	6573	n.d.	±20
477	2487	n.d.	7105	n.d.	n.d.	±20
963	2590	n.d.	7401	n.d.	n.d.	±20
1000	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	12 200	±20
1061	n.d.	1778	n.d.	7111	n.d.	±20
1118	2536	n.d.	7245	n.d.	n.d.	±20
<b>Average (&lt;&gt;)</b>	<b>2400 phe<sup>-</sup>/MeVee</b>	<b>1700 phe<sup>-</sup>/MeVee</b>	<b>6800 ph/MeVee</b>	<b>6800 ph/MeVee</b>	<b>12200 ph/MeVee</b>	<b>±20</b>

Table A.1 – Résultats de rendements lumineux des scintillateurs commerciaux NE-213 et BC-501A.

Les résultats des rendements lumineux obtenus au CEA des scintillateurs T1-B17-P5, T1-B29-P5 et T2-B29-P5 sont présentés Table A.7.

Les résultats des rendements lumineux obtenus au CEA des scintillateurs T1-B17-P20 à 3 dimensions sont présentés Table A.8.

Les résultats des rendements lumineux obtenus au CEA des scintillateurs T1-B17-P10 à 3 di-

Energie (keVee)	Abs LO NCBJ	Abs LO CEA	LO NCBJ	LO CEA	LO Fiche Technique	Erreur Relative (RSD %)
60	1788	n.d.	5109	n.d.	n.d.	±20
341	2066	1081	5903	4324	n.d.	±20
477	2131	n.d.	6088	n.d.	n.d.	±20
1000	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10 000	±20
1061	2187	1168	6249.	4671	n.d.	±20
<>	<b>2000 phe<sup>-</sup>/MeVee</b>	<b>1100 phe<sup>-</sup>/MeVee</b>	<b>5800 ph/MeVee</b>	<b>4500 ph/MeVee</b>	<b>10000 ph/MeVee</b>	±20

Table A.2 – Résultats de rendements lumineux du scintillateur commercial EJ-200  $\varnothing$  30 mm  $\times$  h 30 mm. Un EJ-200 avec une dimension plus importante ( $\varnothing$  42 mm  $\times$  h 78 mm) rend en moyenne 4300 ph/MeVee (au CEA).

Energie (keVee)	Abs LO NCBJ	Abs LO CEA	LO NCBJ	LO CEA	Erreur Relative (RSD %)
60	555	n.d.	1587	n.d.	±20
341	681	483	1945	1932	±20
477	689	n.d.	1969	n.d.	±20
1061	724	523	2068	2094	±20
<>	<b>700 phe<sup>-</sup>/MeVee</b>	<b>500 phe<sup>-</sup>/MeVee</b>	<b>1900 ph/MeVee</b>	<b>2000 ph/MeVee</b>	±20

Table A.3 – Résultats de rendements lumineux du scintillateur T1-B29-P5 au NCBJ et CEA.

Energie (keVee)	Abs LO NCBJ	Abs LO CEA	LO NCBJ	LO CEA	Erreur Relative (RSD %)
341	n.d.	340	n.d.	1648	±20
477	727	n.d.	2077	n.d.	±20
1061	n.d.	302	n.d.	2107	±20
<>	<b>700 phe<sup>-</sup>/MeVee</b>	<b>300 phe<sup>-</sup>/MeVee</b>	<b>2100 ph/MeVee</b>	<b>1900 ph/MeVee</b>	±20

Table A.4 – Résultats de rendements lumineux au NCBJ et CEA du scintillateur T1-B17-P20 ( $\varnothing$  48 mm  $\times$  h 50 mm).

mensions sont présentés Table A.9. Le second front Compton  $^{22}\text{Na}$  du T1-B17-P10 de dimensions  $\varnothing$  42 mm  $\times$  h 81 mm (Figure 2.34) n'est pas exploitable, nous avons plus tard réalisé que les conditions d'acquisition avaient écrasé la fin du spectre qui aurait du s'étendre à de plus grand canaux. C'est

Energie (keVee)	Abs LO NCBJ	Abs LO CEA	LO NCBJ	LO CEA	Erreur Relative (RSD %)
477	139	n.d.	396	n.d.	±20
<>	<b>100 phe<sup>-</sup>/MeVee</b>	<b>n.d.</b>	<b>400 ph/MeVee</b>	<b>n.d.</b>	±20

Table A.5 – Résultats de rendements lumineux au NCBJ et CEA du scintillateur T1-B13. Au CEA la mesure n'a pas permis la localisation des CEs.

Energie (keVee)	Abs LO NCBJ	Abs LO CEA	LO NCBJ	LO CEA	Erreur Relative (RSD %)
341	n.d.	405	n.d.	1618	±20
477	1000	n.d.	2857	n.d.	±20
1061	n.d.	520	n.d.	2079	±20
<>	<b>1000 ph/MeVee</b>	<b>500 ph/MeVee</b>	<b>2900 ph/MeVee</b>	<b>1800 ph/MeVee</b>	±20

Table A.6 – Résultats de rendements lumineux mesurés au CEA et au NCBJ du scintillateur fluoré TFluor-PPO3-P10.

Energie (keVee)	LO T1-B17-P5	LO T1-B29-P5	LO T2-B29-P5	Erreur Relative (RSD %)
341	1959	1932	1346	±20
1061	2282	2094	1460	±20
<>	<b>2100 ph/MeVee</b>	<b>2000 ph/MeVee</b>	<b>1400 ph/MeVee</b>	±20

Table A.7 – Résultats de rendements lumineux mesurés au CEA des scintillateurs T1-B17-P5, T1-B29-P5 et T2-B29-P5.

pourquoi sa valeur à 1061 keVee n'est pas reportée et nous nous baserons sur la valeur de son LO à 341 keVee.

Les résultats des rendements lumineux obtenus au CEA des scintillateurs EJ-200, T2-B29-P20 à deux dimensions ( $\varnothing$  30 × h 5 mm et  $\varnothing$  38 × h 38 mm) et T2-B29-P5 sont donnés Table A.10.

Les résultats des rendements lumineux obtenus au CEA des scintillateurs basés sur la composition de Brooks, T1-iP10-pT-P, T0-iP10-pT-P, T0-iP10-P et T0-Vi10-pT-P mais où la composition chimique ou le mode de préparation a été modifié ou/et optimisé sont présentés Table A.11. Le second front Compton <sup>22</sup>Na du T1-iP10-pT-P (Figure 2.32) n'est pas exploitable, nous avons plus tard réalisé que



Energie (keVee)	LO $\varnothing 25,4 \times h 5 \text{ mm}^2$	LO $\varnothing 48 \times h 50 \text{ mm}^2$	LO $\varnothing 75 \times h 75 \text{ mm}^2$	Erreur Relative (RSD %)
341	1414	1648	1164	$\pm 20$
1061	1641	2107	1301	$\pm 20$
<>	<b>1500 ph/MeVee</b>	<b>1900 ph/MeVee</b>	<b>1200 ph/MeVee</b>	$\pm 20$

Table A.8 – Résultats de rendements lumineux mesurés au CEA des scintillateurs T1-B17-P20 à 3 dimensions.

Energie (keVee)	LO $\varnothing 42 \times h 81 \text{ mm}^2$	LO $\varnothing 42 \times h 41.5 \text{ mm}^2$	LO $\varnothing 25,4 \times h 5 \text{ mm}^2$	Erreur Relative (RSD %)
341	3156	1420	844	$\pm 20$
1061	n.d.	1536	996	$\pm 20$
<>	<b>3200 ph/MeVee</b>	<b>1500 ph/MeVee</b>	<b>900 ph/MeVee</b>	$\pm 20$

Table A.9 – Résultats de rendements lumineux mesurés au CEA des scintillateurs T1-B17-P10 à 3 dimensions.

Energie (keVee)	LO EJ-200 $\varnothing 30 \times h 30 \text{ mm}^2$	LO T2-B29-P20 $\varnothing 30 \times h 5 \text{ mm}^2$	LO T2-B29-P20 $\varnothing 38 \times h 38 \text{ mm}^2$	LO T2-B29-P5 $\varnothing 38 \times h 38 \text{ mm}^2$	Erreur Relative (RSD %)
341	4324	2694	1751	1346	$\pm 20$
1061	4671	3547	1903	1460	$\pm 20$
<>	<b>4500 ph/MeVee</b>	<b>3100 ph/MeVee</b>	<b>1800 ph/MeVee</b>	<b>1400 ph/MeVee</b>	$\pm 20$

Table A.10 – Résultats de rendements lumineux mesurés au CEA des scintillateurs EJ-200, T2-B29-P20 à 2 dimensions et T2-B29-P5.

les conditions d'acquisition avaient écrasé la fin du spectre qui aurait dû s'étendre à de plus grand canaux. C'est pourquoi sa valeur à 1061 keVee n'est pas reportée et nous nous baserons sur la valeur de sa LO à 341 keVee.

Les résultats des rendements lumineux obtenus au CEA des scintillateurs Z et Z-DPA, basés sur les travaux de Zaitseva avec et sans fluorophore secondaire sont présentés Table A.12. Leur second front Compton (Figure 2.36) n'est pas exploitable pour les mêmes raisons que pour T1-iP10-pT-P. Nous nous baserons sur leur LO mesurée à 341 keVee.

Energie (keVee)	LO T1-iP10-pT-P ∅ 30 × h 9 mm <sup>2</sup>	LO TO-iP10-pT-P ∅ 49 × h 8 mm <sup>2</sup>	LO TO-iP10-P ∅ 30 × h 13 mm <sup>2</sup>	LO TO-Vi10-pT-P ∅ 30 × h 5 mm <sup>2</sup>	Erreur Relative (RSD %)
341	5592	2377	2092	1517	±20
1061	n.d.	2396	2229	1846	±20
<>	<b>5600 ph/MeVee</b>	<b>2400 ph/MeVee</b>	<b>2200 ph/MeVee</b>	<b>1700 ph/MeVee</b>	±20

Table A.11 – Résultats de rendements lumineux mesurés au CEA des scintillateurs basés sur les travaux de Brooks, T1-iP10-pT-P, TO-iP10-pT-P, TO-iP10-P et TO-Vi10-pT-P.

Energie (keVee)	LO – Z	LO – Z-DPA	Erreur Relative (RSD %)
341	2642	3090	±20
1061	n.d.	n.d.	±20
<>	<b>2600 ph/MeVee</b>	<b>3100 ph/MeVee</b>	±20

Table A.12 – Résultats de rendements lumineux mesurés au CEA des scintillateurs Z et Z-DPA basés sur les travaux de Zaitseva.



# Remerciements – Acknowledgements

Durant cette thèse je me suis fait quelques amis précieux et qui méritent chacun un hommage tout particulier. Je commencerai par Karim Boudergui qui m'a énormément apportée d'un point de vue vision ingénieuse des projets et m'a inspirée par sa force de travail de motivation mais aussi et surtout par son goût et sa passion pour ses projets. J'espère vivre ma vie professionnelle avec le même sourire, la même vie et donc par conséquent la même motivation et le même plaisir. Il a toujours été prêt à discuter, à m'aider, à me motiver et à me faire sourire dans les moments plus difficiles. Au-delà de ses qualités professionnelles, il est tout simplement devenu un ami, quelqu'un sur qui je sais que je pourrai toujours compter, avec qui je serais plus que ravie de collaborer. J'espère à l'avenir pouvoir lui rendre la pareille de tout ce qu'il m'a apporté humainement et professionnellement.

Je continuerai avec Vincent Schoepff qui a été mon tout premier ami au sens le plus fondamental du terme à mon arrivée au CEA, il m'a accueilli à bras ouverts, m'a prise par la main quand trop timide je voulais me rendre à l'incontournable (si déjà sur site !) pause café de 9h mais n'osais pas, moi la grande sociable terrorisée par ce regroupement de personnalités colorées et fortes. À force de nombreuses " pauses clopes " j'ai découvert un homme sensible fort brillant solide et déterminé, c'est donc un ami que j'ai trouvé en lui. Tout comme avec Karim je souhaite que nous collaborions pendant longtemps et que nos chemins se recroisent tant que possible.

Je poursuivrai avec mon co-bureau, co-thésard, co-padawane, ennemi juré ou encore mon aide technique Latex. Solliciter son opinion ou lui poser une question revient à vous exposer à un très probable *Just fucking google it* balancer avec dédain... Je nomme bien entendu Dr. Maugan Michel. C'est un être un peu particulier à mes yeux car nos cheminements intellectuels sont au bas mot différents, et pourtant c'est avec passion que j'ai toujours eu plaisir à rentrer dans des débats enflammés accompagnés d'un verre lors de voyages professionnels en Allemagne ou aux USA, ou d'une cigarette lors d'une plus classique " pause clope ". Nous étions le *perfect match* dans un bureau, beaucoup de respect, un brin d'épice et de la complicité, résultats de mois d'adaptation qui ont démarrés par une ligne verte continue (scotch Bovis) pour nous séparer au sein du même bureau, Stéphane était réellement inquiet mais nous avons su nous découvrir et nous apprécier. Aujourd'hui je le considère comme un ami avec qui je souhaite collaborer pendant longtemps et revoir lors de mon potentiel passage par La Hague en 2015.

Adrien Sari, aussi thésard de l'équipe, nous avons vécu cette expérience en se serrant les coudes, en partageant nos doutes et nos angoisses. J'ai admiré sa constance, son perfectionnisme, son sérieux, sa droiture, tout l'inverse de moi et pourtant nous nous sommes appréciés et je m'en suis inspirée. Nous sommes allés en Pologne dans le cadre d'une collaboration Européenne, ce voyage s'est avéré être tout autant une exploration personnelle que professionnelle. Une expérience pour le moins unique qui nous aura valu quelques fous-rires, souvenirs et de se connaître bien mieux, quelques verres de Vodka Frédéric Chopin en rédigeant des bêtises à nos supérieurs (Fred, Matthieu et Stéphane) aidant grandement (!) à se lier d'amitié. Je souhaite collaborer avec lui pour longtemps et le retrouver éventuellement à La Hague.

Je tiens à remercier sa chère et tendre Jennifer Hamoniaux qui a marqué le début de ma thèse, lors de son alternance, par sa joie de vivre son "peps" et surtout sa personnalité de feu. Un petit bout de femme déterminée, un exemple pour nous toutes, qu'il vaut mieux garder en amie qu'en ennemie.

Pour continuer sur le thème des co-thésards, ceux des moments heureux ou difficiles, ceux du soutien quotidien, et bien je vais nommer tout d'abord Yoann Moline. Il est arrivé après moi mais nous avons eu le temps de nous connaître, pas immédiatement mais après quelques temps, nous nous sommes rapprochés, il est devenu mon ami le plus proche au cours de pauses clopes toujours plus philosophiques. Nous sommes de ceux qui n'acceptent d'avoir tort qu'à force de débats étayés de preuves scientifiques inéluctables, des gens justes et passionnés en somme. Je suis sûre qu'il sera ravie de lire que je pose noir sur blanc le fait que nous soyons similaires, proches d'une de nos idoles, Jon Snow (Game of Thrones), bien sûr il dira toujours que j'ai triché en faisant ce test de personnalité car il souhaiterait être le seul assimilé à ce personnage pur et déterminé. Toujours est-il qu'il est une personne exceptionnelle que j'apprécie énormément. À de nombreuses années d'amitié et de collaboration.

Un personnage hors du commun, encore, à croire que le LCAE en est peuplé, merci encore à Stéphane pour sa sélection hors pair d'êtres extraordinaires, moi inclus (évidemment !), Thomas Peyret. J'ai découvert un garçon à mourir de rire sous des airs plus "premier de classe". En effet sa droiture, sa justesse, son calme et sa pédagogie, sans oublier l'encyclopédie humaine qu'il constitue pour nous tous, ne laisse pas apparaître immédiatement le garçon plein d'humour, de compassion, de douceur et d'écoute qu'il est. J'ai toujours eu beaucoup de plaisir à discuter avec lui des heures, il a été une oreille attentive et un grand soutien psychologique, il venait aux nouvelles, même sans que je le sollicite, pour mon plus grand bonheur je sortais toujours de ses *pep talk* plus détendue et motivée. J'espère lui avoir rendu un peu de ce soutien pendant sa rédaction. Il a été aussi un soutien scientifique lors d'un chapitre de ma thèse que j'ai pu terminer grâce à son aide et notamment à celle de Jonathan Dumazert. Ces quelques heures de réflexion tous les trois ont été des moments privilégiés.

C'est ainsi que j'en viens à rendre un hommage tout particulier à Jonathan Dumazert. Ce jeune

thésard arrivé à la toute fin de ma thèse nous est à tous apparu tel une Ferrari de la science et de la recherche, plus cultivé que tout le laboratoire réuni, plus brillant que nous tous, à l'exception de quelques grands esprits du laboratoire bien sûr, il nous a tous séduit. Parce qu'en dehors d'être un garçon d'une grande qualité intellectuelle, il a une douceur et une joie de vivre qui le rendent exceptionnel et sa présence tout à fait délicieuse. Je suis ravie d'avoir eu la chance de le croiser au sein du laboratoire. Comme je le disais il a sauvé un chapitre de ma thèse, alors que tout juste arrivé, nous avons ensemble planché sur un problème scientifique et remis en cause la formule de Bethe et Block telle que définie dans la bible de l'instrumentation nucléaire, le Knoll. Il manquait une constante. Mais ces quelques heures avec lui étaient un moment très agréable de réflexion scientifique et j'aurais souhaité en connaître davantage. J'espère que l'avenir nous mènera à collaborer tant scientifiquement qu'amicalement autour de quelques verres dans le cinquième pour qu'il me fasse éventuellement découvrir avec sa sensibilité littéraire et historique mon propre quartier qu'il chérit.

Par ailleurs nous nous sommes amusés à partager une stagiaire Eva Montbarbon, qui prendra la suite de ma thèse sous la direction de mon cher directeur de thèse Dr. Robert L. Pansu, je lui souhaite bien des réussites et du courage, j'ai toute confiance en elle, sa curiosité, sa motivation et sa joie d'intégrer ce laboratoire sont apparents et seront de puissants moteurs pour la suite.

La suite logique est de remercier Emmanuel Rohée, cet ex-stagiaire tant apprécié qu'il a été intégré avec ferveur à l'équipe pour une thèse, il est aussi le co-bureau de Jonathan. Emmanuel est un être très constant, nuancé, intelligent et drôle. Son attitude désinvolte mais concernée font de lui quelqu'un de profondément bon et brillant, ce qui rendra ses travaux de thèse d'une grande qualité. Ils forment une équipe de choc, ces deux personnalités très complémentaires prennent parfaitement la relève de notre bureau chéri que Maugan et moi avons eu beaucoup de mal à quitter tout à fait.

Je remercie aussi l'autre thésarde du laboratoire, Hermine Lemaire, la deuxième femme thésarde à intégrer le LCAE, une solidarité naturelle s'est instaurée entre nous. Sa constance et son choix toujours excellent du mot juste font d'elle une personne de grande qualité dont je me suis inspirée pendant ces quelques années et qui fera d'elle une *manager* hors pair. J'espère collaborer avec elle pour de longues années.

Je tiens à remercier Guillaume Sannié pour sa joie de vivre qu'il apporte chaque jour dans ce laboratoire, sa passion pour entrer dans n'importe quelle discussion sur la vie, l'analyse des rapports humains, la voile mais aussi pour son écoute son intérêt pour l'autre. Son humour est parfait, il prend toujours bien les petites vanes que je m'amuse à lui lancer de temps à autres. Sa sagesse, du haut de son très jeune âge, lui qui vivait au temps du télégramme, m'a inspirée au quotidien. Par ailleurs son immense qualité scientifique et notamment de physicien nucléaire expérimentateur m'a inspirée de nombreuses fois et j'ai appris énormément à ses côtés. Je le remercie d'avoir bien voulu devenir aussi un ami avec qui je souhaite grandement collaborer ou partager quelques margaritas.

Je salue par ailleurs Dr. Guillaume Bertrand ce jeune homme du MIT, brillant chimiste passionné,

il s'est tout de suite intéressé et impliqué dans mes travaux de thèse. Il a intégré le laboratoire tel un vent de bonne humeur et de motivation. Il est naturellement *LCAE compatible* et d'une grande douceur et générosité. Il m'a toujours épaulée et s'est toujours assuré que tout allait bien. Je suis très heureuse d'avoir croisé son chemin et lui souhaite le meilleur pour la suite.

Je continue avec son co-bureau Dr. Fabien Sguerra, ou devrais-je dire *Bébé Doc Hamel*, en effet Matthieu l'a embauché telle une révélation, il avait trouvé son double, il se ressemble en bien des points de leur personnalité, c'est troublant. Mieux vaut deux Dr. Hamel qu'un seul et vis et versa.. donc cela n'a été que du bonheur d'interagir avec lui au quotidien. Plein d'humour et de générosité, c'est une personne exceptionnelle que je suis ravie d'avoir rencontrée et qui a été d'un grand soutien à des moments clefs.

Je tiens à remercier l'équipe de la pièce 18, Dr. Hassen Hamrita, Dr. Gwénolé Core, Vladimir Kondrasov et Jean-Michel Bourbotte. Ma salle de manip principale étant dans leur espace ils ont eu la joie et le bonheur de me voir et m'entendre aller et venir en chanson au rythme d'un pas élégant mais surtout léger et discret. Globalement la joie de vivre et la passion pour la science qui habite cette espace m'emplissait toujours d'une grande sérénité, comme un bien-être de travailler dans cet environnement brillant studieux et actif.

Dr. Hassen Hamrita est un personnage haut en couleur avec une personnalité de feu et toujours prêt à me rassurer me motiver m'aider ou à rigoler de bon cœur. Il peut aussi être contrarié, concentré, agacé, pressé, un vrai caractère méditerranéen reflétant la passion qu'il met dans chacune de ses actions avec la patience du chercheur érudit. Je me suis amusée à travailler, discuter et interagir avec lui au quotidien, et j'espère collaborer pour longtemps avec ce brillant ingénieur physicien nucléaire que j'apprécie énormément et qui m'a beaucoup appris et assagi.

J'en profite pour saluer Mounir Bakkali, qui, avec Hassen, forment une équipe de choc pleine de passion d'énergie de vie, d'expressions visibles et audibles des sentiments et du partage d'idée. Leurs débats enflammés font vibrer le laboratoire et mènent à des solutions toujours plus brillantes. Je suis très heureuse d'avoir rencontré Mounir pendant ma thèse, sa vision un brin plus pragmatique de la vie m'a énormément apportée.

Dr. Gwénolé Core, ce breton au cœur tendre qui paraît doux comme un agneau mais peut très ponctuellement s'énerver quand on en vient à dire une " bêtise scientifique ", peut alors venir contrer débattre ou rejeter l'argument à l'aide d'une phrase bien choisie et choc, je me souviendrai d'un " on est pas là pour te dire que t'es génial !! ", qui remet les idées en place. En dehors de cela il est le plus souvent agréable et toujours prêt à m'écouter " blablater " des heures sur mes angoisses, mes stressés, mes dernières vacances et ce avec une grande bienveillance qui font de lui pour moi un ami aujourd'hui et un collaborateur d'une grande qualité avec qui j'espère travailler à l'avenir.

Vladimir Kondrasov, un paragraphe ne suffira pas à décrire ce personnage exceptionnel qu'il incarne. Il est l'élément clef de ce laboratoire, il est le début le commencement la fin le tout. Je dirais que ce qui le caractérise le plus est son esprit mathématique et ingénieux très aiguisé et fin, et c'est

un euphémisme. Il comprend toujours à une vitesse éclairée la problématique et la résout en un coup d'équation bien choisie. Il aime la science et ne s'embarrasse pas de détails futiles pour se concentrer sur l'essentiel, cette philosophie m'inspire énormément. J'ai eu un réel plaisir à échanger avec lui scientifiquement et amicalement. À de longues années de collaboration s'il ne part pas chercher des trésors en Sibérie.

Son compagnon le plus proche est Jean-Michel Bourbotte, ce père d'une grande famille est un exemple de tranquillité face à toutes ses responsabilités, la clef semble être son goût pour la vie en toutes circonstances. Il est aussi un ingénieur électronique qui fait preuve d'une dextérité impressionnante lors de la conception de cartes électroniques toujours plus complexes, j'ai souvent été hypnotisée en l'observant travailler si méticuleusement. J'ai eu énormément de plaisir à interagir avec lui au quotidien.

Dr. Frédéric Carrel, bien qu'apparaissant loin dans la chronologie des remerciements, prend une place très fondamentale dans cette expérience qu'a été ma thèse au LCAE. Son sérieux, sa détermination et son dur labeur sont des qualités que j'admire énormément et dont je m'inspire fortement tant bien que mal. Sa passion pour la recherche est une chose que j'ai énormément appréciée et dont j'ai pu profiter pendant ces 3 ans, il a toujours, bien que très occupé, pris le temps pour m'orienter ou réfléchir avec moi, son soutien scientifique mais aussi humain m'a donné toute la force nécessaire pour avancer avec confiance. Sa joie de vivre en toutes circonstances, même sous haute pression, font de lui un exemple. Il restera un ami, uniquement grâce à sa connaissance pointue des grands vins, et un collaborateur pour longtemps je l'espère.

Dr. Romain Coulomb, ex-thésard de Stéphane a réintégré le LCAE après mon arrivée, il était en effet indispensable à l'équilibre général. Sa personnalité s'assimilerait à l'eau qui dort, mais en réalité très épicée et capable de démonter un propos en quelques mots choisis, toujours de manière nuancée et juste. Ses qualités scientifiques de physiciens nucléaires, d'ami qui m'a donné confiance pour la suite, et d'humoriste hors pair font de lui quelqu'un que j'espère côtoyer pour de longues années. Petite dédicace à un soir d'anthologie sur un quai de métro à Marseille avec tout le LCAE...

Romuald Woo personnage d'anthologie dans ce laboratoire. Il est l'homme de tous les projets, il maîtrise un atelier rempli de toutes sortes de machines complexes et de robots avec énormément de plaisir. Il m'a appris à manipuler certaines d'entre elles, je me suis beaucoup amusée à passer du temps avec lui à régler toutes sortes de problèmes liés à l'avancée de ma thèse ou encore à la réparation d'une des roues ou d'un rétroviseur de ma voiture, *la soudure est la clef de tout problème pratique*. Il m'a consacré son temps sans compter quand aussi j'avais des problèmes de programmation, domaine dans lequel il excelle. Je le remercie vivement pour son soutien généreux.

Jordan Gameiro, plus jeune, a d'abord intégré l'équipe timide et en observation, puis a succombé à notre charme infini pour être comme un poisson dans l'eau dans ce groupe dont il est désormais indissociable. Son calme, sa constance et sa joie de vivre font de lui quelqu'un d'exceptionnel qui ira loin professionnellement et humainement. Sous ses airs réservés ce fin analyste a été capable, avec



énormément de finesse, de me faire mon procès, en arrivant même à me flatter, mais le message était clair : "je dois être moins têtue et plus douce".. merci de m'avoir tenu tête et remise en place (!).

Je tiens à remercier Nicolas Chung, la première personne que j'ai eu à encadrer dans ma vie, mon premier stagiaire. Il a donc subi toute mon incompétence de *management*, mes réactions peut-être trop passionnées mais pleines de bonnes intentions de lui transmettre le maximum. Il a fait preuve de beaucoup de respect et de douceur vis-à-vis de mon tempérament pour le moins plus enflammé. J'ai eu beaucoup de plaisir à interagir avec lui et je suivrai son évolution future.

Je remercie Frédéric Lainé pour sa joie de vivre et son talent de *story teller* qui font que l'on ne s'ennuie jamais en sa présence et que c'est un grand plaisir d'interagir avec lui au quotidien.

Je remercie Marion Ledieu, co-bureau de Frédéric Lainé et qui lui ressemble sur le point de sa joie de vivre, en effet Marion est rayonnante et solaire, toujours curieuse et envieuse d'apprendre et d'aller plus loin dans sa carrière professionnelle. Je suis sûre que sa détermination et sa force de caractère l'emmèneront là où elle désirera se rendre.

Je remercie Mathieu Trocmé, physicien nucléaire brillant et précis qui prend toujours le temps de transmettre son savoir et d'aider de manière approfondie. Il a été un conseiller de taille pendant ces quelques années au LCAE, toujours souriant et ouvert j'espère collaborer avec lui à l'avenir.

Je tiens à remercier Mathieu Thévenin, qui a, malgré nos personnalités très différentes, marqué ma thèse. Il a toujours été d'un grand soutien à venir me voir, me poser des questions, curieux de savoir si je m'en sortais et à me soutenir si le besoin s'en faisait ressentir. Bien que ma susceptibilité ait souvent été réveillée par ses petites réflexions piquantes, c'est quelqu'un que j'apprécie énormément, extrêmement généreux, avec qui j'espère nous collaborerons mais aussi pour qui j'espère le meilleur tant dans sa vie professionnelle que personnelle.

Hamid Makil, l'essence même de l'*homme heureux*, apprécié de tous il est l'un des piliers de ce laboratoire. Il est toujours là pour faire un compliment, une blague, faire sourire et discuter. C'est une vraie joie de l'avoir croisé au quotidien. Il est toujours prêt à se mobiliser pour l'autre au moindre problème. Je suis ravie de l'avoir rencontré.

Je remercie tout particulièrement Dr. Juan-Carlos Garcia Hernandez qui m'a donné tout son temps par pure générosité pour m'aider à mettre en forme ce document complexe qui est la thèse. Évidemment je l'ai mobilisé dans la dernière ligne droite en particulier, avant le rendu du manuscrit, il a accepté de supporter mes humeurs et m'a transmis la patience et le respect de l'autre dont il fait preuve naturellement. Sa joie de vivre et ses musiques salsa m'ont permis de me détendre dans des moments cruciaux. J'ai eu beaucoup de plaisir à interagir avec lui à cette occasion.

Je tiens à remercier Dr. Vesna Simic dont la douceur, le sourire et la générosité ont toujours constitués une énergie extrêmement positive dans les couloirs du LCAE, un élément essentiel à l'équilibre de ce laboratoire si masculin.

Je remercie profondément Florence Chedaute qui m'a si bien accueillie comme si je faisais déjà partie de la famille et que je méritais le même respect que quiconque dans cette nouvelle fonction

que j'intégrais en 2011. Elle m'a considérée, aidée, supportée et a toujours été très présente pour m'aider dans toutes sortes de démarches. J'ai par ailleurs eu énormément de plaisir à passer quelques moments de discussions sur les choses de la vie avec cette femme que j'apprécie énormément.

Je continue avec celle qui a passé un temps significatif au LCAE, le bras droit de Florence pour un temps malheureusement restreint, Caroline Gauthier. Une personnalité de feu avec qui je me suis liée d'une grande amitié et qui a amené un vent de bonheur et de joie dans le laboratoire, tout le monde est tombé éperdument sous son charme. Elle nous a énormément manqué en partant et toujours aujourd'hui son absence est ressentie. J'espère que nos chemins se recroiseront un jour.

Et à la suite de son départ c'est Nathalie Feiguel qui est arrivée à son poste, c'est avec un grand soulagement que nous avons découvert que nous avons une personne tout aussi extraordinaire qui entraine dans nos vies. Nathalie, avec son teint halé toute l'année, son sourire constant, son intérêt pour l'autre, sa générosité et son dynamisme est un élément indispensable dans le laboratoire. J'ai eu énormément de plaisir à la côtoyer et j'espère recroiser son chemin souvent.

Je tiens aussi à remercier Sylvain Vaubillon pour les heures de manips passées ensemble où il a dû supporter ma présence des jours durant. D'autant que les manips faisaient preuve d'un degré de complexité auquel nous ne nous attendions pas et qui a donc rendu ma présence dans son installation plus fréquente qu'il ne s'y attendait initialement. Cependant nous avons tous deux eu beaucoup de plaisir à travailler ensemble dans la mesure où trouver des solutions et atteindre notre but *trouver des protons* constituer un réel challenge que nous étions très heureux de relever dans la bonne ambiance.

Je tiens à remercier Arnaud Brosseau pour le temps qu'il m'a consacré pour des expériences à l'ENS Cachan. Il a passé des heures à m'aider tant à maîtriser le dispositif expérimental qu'à analyser les données. J'ai eu beaucoup de plaisir à interagir avec lui, technicien brillant, qui, si j'ai bien compris, et sans surprise, figure sur plus de publications que la plupart des ingénieurs de recherche.

Je remercie tout particulièrement le Professeur Isabelle Lampre, Fabrice Gobert et le Docteur Jean-Louis Marignier. Quand nous avons découvert qu'un LASER femtoseconde était disponible au LCP à l'université d'Orsay et que nous avons commencé à collaborer avec Isabelle et Fabrice pour ce qui allait devenir la clef de la partie de la compréhension fondamentale de la thèse, elle s'est immédiatement investie dans ce sujet de recherche et m'a donné des sources d'inspirations diverses et variées pour mettre en place des expériences dans son installation qui ont rendues beaucoup de choses possibles. J'ai donc entamé une campagne d'expérience d'abord avec Fabrice, qui a fait preuve d'énormément de patience et de finesse pour trouver des solutions aux problèmes quotidiens rencontrés, il était passionné par le sujet et c'est avec beaucoup de plaisir que j'ai travaillé avec lui. Puis j'ai continué dans la même installation sur une autre expérience maîtrisée par Jean-Louis Marignier, qui m'a donné énormément de son temps, je l'y ai un brin forcé de temps à autres. Cependant il a tout de suite été passionné par mon sujet de recherche et a mis beaucoup de cœur à l'œuvre. Nous nous sommes obstinés avec passion malgré les aléas expérimentaux à obtenir des

résultats satisfaisants. C'était une expérience unique de pouvoir travailler avec Jean-Louis que je considère comme un chercheur brillant. Isabelle Lampre a chaperonné mes recherches et a toujours fait preuve d'ouverture et donné du temps. Elle a été un élément clef de cette thèse qui a d'ailleurs été présidente du jury lors de ma soutenance, un honneur.

Pour continuer sur mon jury de thèse constitué d'un de mes rapporteurs, le Professeur Gilles Ban, il m'a fait l'honneur de juger mes travaux de thèse et m'orienter vers des améliorations essentielles. Ce physicien nucléaire de renom est quelqu'un dont le regard m'importait tout particulièrement. Le Professeur Stefan Haacke, second rapporteur, m'a lui aussi fait le grand honneur de bien vouloir prendre tout le temps nécessaire pour estimer mes travaux. Par ailleurs lors de la soutenance il a posé des questions majeures qui ont permis d'introduire une discussion et une analyse approfondie des données et donc de permettre une avancée importante pour la suite des travaux d'un point de vue des processus photophysiques mis en jeu. J'ai eu beaucoup de plaisir à rencontrer ces deux membres de mon jury lors de ma soutenance.

I would like to go on with my acknowledgements in English, since I have spent 2 years in the USA previous to my PhD. I have first done a 6-months-internship at CANBERRA/Areva in Meriden, Connecticut in 2009. That experience has been the first in the nuclear instrumentation field and gave me the passion for the issues this area involves. Then I had the opportunity to spend 1 year and a half as a post-master student at Los Alamos National Laboratory (LANL) in New Mexico. Therefore I will start with that most recent experience.

I will indeed start with my very best friend, roommate, collaborator and much more, Chantell L. Murphy. We both arrived at the same time in that desert state, New Mexico, from big cosmopolitan cities, Washington DC and Paris. For both of us it was kind of a shock but also the beginning of an amazing journey. We moved in together, worked together, shared many scientific debates and were often working late and hard at home too. We were a support for each other to succeed at work, it was exciting and motivating to both be in the same dynamic. But we also made it fun on a daily basis and travelled together, road tripped to Colorado California Utah, flired to Baltimore, NYC and Hawaii, we were inseparable and on the very same wavelength, her, my baby Brock Samson alias *Mimosa* (her dog, a Shiba inu) and I. This unique experience of freedom and hard work changed our lives and she is the one who made it so memorable and priceless to me. She is brilliant, generous, very humorous and the very best writer I know.

Dr. Steve Tobin, head of the non-proliferation division, gave me a very unique opportunity to work at LANL. It is not an easy place to integrate, especially for a young French scientist. But his desire to see young people grow and prove themselves made that he was eager to help me being hired and very enthusiastic about my arrival. Thanks to him I learned so much and from the most brilliant minds.

That takes me to thanking Dr. John Hendricks, or the MCNPX *god*. We worked in very close collaboration on a project I was on. Those moments of thinking and building the right input deck

together were unique and I keep a very vivid memory of those privileged moments with that very happy person and more than enthusiastic to teach. We also became friends and with his wife Margaret I discovered amazing people with whom I always have a lot of pleasure to share dinner or a coffee at Starbucks.

On that same topic I have been trained in my very first MCNPX steps by Dr. Mike Fensin, who himself is the future Dr. Hendricks. He was very helping and amazing teacher. Apart from his teaching skills and brilliant mind, Mike is Saryu's husband. Dr. Saryu Fensin, this brilliant materials engineer, became a great friend and we had an amazing time in New Mexico altogether.

I'd like to thank Dr. Karen Miller, this very amazing and strong woman. Brilliant nuclear physicist she is also a *badass* mountain biker and skier, I admire this woman who achieves a thousand things a minute with no fear and confidence, she is more than inspiring to me. I was very lucky working and being friend with her.

Dr. Adrienne Lafleur, this woman who has the name of an Harry Potter character, is as magic as her name inspires, she is a brilliant nuclear physicist and a passionate woman that always have an unbelievable story to share and I admire this very complete and unique personality. I always enjoy meeting her at a given conference. To a long life of collaboration!

A very special mention has to be expressed to Dr. Vladimir Mozin. He was my dear office mate, we were working in the basement of a nuclear reactor building (never in operation indeed!). He was the perfect office mate, funny, good advises giver, wise, peaceful, hard worker and inspiring. We had a very good time working together and became friends. I hope to collaborate with Dr. Mozin in the future.

To start my previous to LANL internship, at Canberra Inc., I first had to convince Dr. Massimo Morichi, at the time head of the physics group, to hire me. Indeed with the USA regulations on VISAs and the timing we were in, it was not straight forward. However I didn't let it go and called him many times, he always have had the patience to listen to the new arguments I was presenting. He has been incredibly helping and collaborative. When I arrived he was very welcoming, eager to introduce me to the team, and very happy to see a young intern having this amazing opportunity thanks to him. I will eternally be grateful to Massimo Morichi, today head of Areva R&D at La Defense, without his motivation to see young people grow, I wouldn't be in the lucky place I consider to be in today.

In addition I more recently met Roger Abou Khalil who is a very enthusiastic and brilliant personality. I feel very lucky to have met him and hope that we'll get to work in collaboration in the future.

In Canberra's physics team I have met my forever advisor and friend, Stephen Croft, he should be in the very first part of these acknowledgements, however I have chosen to process chronologically. At the time head of the research team, appreciated by everyone and eager to train young investigators, he was an amazing chief. His general knowledge in any fields and in particular in nuclear instrumentation was the power that made this group that strong and going forward efficiently. His

amazing gift for training and explaining made everyone eager to learn from him, he always had a brilliant answer to give or inspiration to provide. When I met him, he took me under his wing and gave me a daily guidance to achieve various experiments in order to give me the full picture of Non Destructive Assay (NDA) measurements, it gave me strong basis to start up on and find out what my interests were and that is how my passion for that thorough work started. His talent for managing gave me an amazing example for how I wanted to lead my future professional life. Just so he knows he is forever my advisor. Today, even miles away from each other, he is always available and happy to help me.

The rest of the group includes especially Dante Nakazawa. He became a friend that I value a lot and will keep forever I hope. We spent our days working together, talking about science in any circumstances, debating passionately I learned a lot from him, he was always eager to share his large knowledge on nuclear detection. Also our social life in Connecticut was very exciting thanks to the fact that his house was always open and warm, he would cook everyday with passion also to make us all feel at home. He made my stay in Connecticut delicious.

I'd like to thank also Kara Morris with whom I was working as well and who spent time and was very patient explaining me how to use and characterize her beloved HPGe detectors, she is passionate in what she does and I was happy to share also my social life with her.

I'd like to give a very special mention to Dr. Nabil Mena. He was, together with Dr. Stephen Croft, my advisor and friend. He was patient and eager to teach me mathematical approaches to treat my nuclear data. He gave thorough advises that I value very much and still use in my present work. Nabil is a person that I highly appreciate and since he was then working at Canberra still but in Montigny, he ended up being my industrial advisor during my PhD. Therefore we stayed in collaboration which, I hope, will remain ongoing for a very long time.

Dr. Ram Venkataraman was one of my advisor at Canberra as well. He was the very first one to introduce me to nuclear detection. He was very welcoming and made my stay and internship a memorable experience thanks to his great and constant mood and his very wise advises. His passion to see young people grow is unique and I am very happy to have had the chance to be trained by him and hope that we'll stay in collaboration in the future.

I met Dr. Louise Evans during that same internship, she was doing her PhD in the UK with as an advisor Dr. Stephen Croft, therefore her various stays in Connecticut gave me the pleasure to meet her. I discovered a very sweet and generous person, but also very humorous and a great scientist. Her British accent gives to her thorough work a very impressive tone when she gives amazing talk at conferences. I enjoyed all our social time and life in Connecticut and New Mexico where she moved at the same time as I did. I hope to keep in touch with her more often and keep collaborating.

Indeed the physics group was filled with amazing personalities that I have been very lucky to evolve with. Frazier Bronson, deputy VP of the R&D at Canberra, was a very strong and inspiring figure, I am very lucky to have interacted with him during my internship. Dr. Bob Mc Elroy also a very

strong and brilliant figure, hard worker and great team engine, I feel privileged to have had such good interaction with him. Dr. William Russ, Dr. Brian Young, Dr. Andrey Bosko and Dr. Tim Spillane also were amazing people to work with and I keep a very vivid memory of these various personalities. I keep meeting them at conferences and hope that our collaboration will remain strong in the future.

Je vais finir en remerciant ma famille et mes amis, ils méritent d'autant plus leur place dans ces remerciements, qu'ils me supportent, dans tous les sens du terme, depuis l'origine.

Je vais commencer par mon père, Michel Blanc, ce héros. Il m'a toujours donné tout ce qu'il avait, tant son soutien, que son temps, que sa patience, sa douceur, son humour, ses gros yeux, ses conseils, sa connaissance (tant bien que mal). Il est l'homme sur qui je peux compter en toutes circonstances et à toutes heures; il fait d'une situation, si inconfortable soit elle, un moment privilégié. Son immense générosité, et sa joie de vivre ne sont pas les moindres qualités de cet homme brillant dont la carrière est admirable. J'ai pu aller au bout de chaque chose entreprise grâce à lui. Un exemple parmi une infinité, cette veille de mon départ aux USA, sans permis et sans expérience de la vie à l'étranger, où devant ma détresse il a compris qu'il devait m'accompagner. Il est mon ange gardien, je l'aime et le remercie tout simplement d'être lui, et ce n'est pas rien.

Je continuerai avec ma mère, Dr. Monique Blanc, tout aussi généreuse, elle placera toujours sa famille avant elle-même, elle rayonne par sa beauté et son intelligence, cette chercheuse en histoire de l'art est une éternelle étudiante érudite et passionnée. Son intelligence fine et exigeante rend ses conseils souvent durs à entendre mais justes, une force qui fait d'elle une inspiration exceptionnelle.

Je poursuivrai naturellement avec mon frère, Frédéric Blanc, juriste star de l'UFC Que Choisir, de 7 ans mon aîné ce garçon passionné, brillant et original a surtout été pour moi le Grand Frère, une figure, un être à part que j'admire et respecte. Il m'a donné ce côté garçon manqué qui m'a permis d'évoluer dans le monde très masculin de l'instrumentation nucléaire.

Je continue avec ma cousine, Mathilde Ortolan, femme accomplie, sportive, mère de famille et brillante est un exemple. La Grèce, notre berceau, notre terrain de jeu, notre ouverture sur le monde, nous a offert des expériences toutes aussi enrichissantes les unes que les autres et un lien infrangible.

Je remercie ma soeur de coeur, Emmanuelle Goujon, celle qui m'a accompagnée depuis l'origine. Elle sait se réjouir de la réussite des gens qu'elle aime, autant qu'elle sait soutenir sans limite dans les moments d'échecs. C'est une véritable amie et "La véritable amitié sait être lucide quand il faut, aveugle quand elle doit." (Francis Blanche).

Je remercie Charlotte Palladino, une de mes meilleures amies, notre histoire a commencé un soir d'hiver dans l'appartement que nous partagions pour une période bien trop courte à Paris. Alors je l'ai suivie quand elle est partie vivre à NYC sous prétexte d'un stage dans le Connecticut. Nous ne nous sommes jamais quittées depuis cette période transitoire de nos vies, qui a été pour nous exceptionnelle. Je ne pouvais pas rêver de me faire une amie d'une telle qualité, aujourd'hui brillante avocate, dont les élans philosophiques rendent nos échanges infinis, et qui est un soutien immense

au quotidien dans ma vie.

Je tiens à remercier très sincèrement Thomas de Montille, cet homme pour le moins charismatique et brillant, il m'a accompagnée tout au long de ma thèse, il a supporté mes sautes d'humeur, mes joies, mes réussites et mes moments de doute. Il est l'épaule la plus solide dont on puisse rêver. J'ai rarement rencontré une personne tant à l'écoute et c'est avec justesse et sérénité qu'il conseille et rassure.

Je remercie Philippine Scheidecker pour le grain de folie qu'elle a apporté à ma vie, pour sa fidélité et son sens de l'aventure qui font d'elle la plus belle *citizen of the world* que j'ai rencontrée.

Je remercie ma tante adorée Dominique Ortolan et mon oncle Bernard Ortolan pour l'amour qu'ils m'ont toujours apporté. Je remercie pour leur immense générosité les Moati, amis fidèles de mes parents que je considère comme une partie de ma famille. Je remercie mon parrain et ma marraine adorés, Francis Faye et Christine Lataste pour tout l'amour et la joie de vivre qu'ils m'ont transmis. Tous deux ont un rôle préminent dans ma vie scientifique. Francis m'a transmis sa passion pour les problématiques liées au nucléaire et est à l'origine de mon choix de carrière.

Je remercie aussi les absents, mes grands-mères, Raymonde Ortolan et Louise Blanc qui m'ont comblée de bonheur. Mes grands-pères Charles Blanc et Paul Ortolan des figures fortes dans ma vie, bien que je ne les ai que peu ou pas connus. Je remercie très sincèrement et avec beaucoup de nostalgie, Philippe Kalfleche, pour son humour et sa joie de vivre.

Je remercie Christelle Arquié pour sa bonne humeur, son caractère, et son originalité qui font d'elle une personne exceptionnelle que je suis infiniment heureuse de côtoyer. Je remercie Romain Archier pour l'être tellement positif et drôle qu'il incarne et que j'admire par sa force de vie. Je remercie Grégoire Ciais, brillant chirurgien, pour son pragmatisme et sa détermination qui sont très inspirants. Je remercie Clara Garcia pour son charisme et sa force de caractère qui donnent le sentiment que rien est impossible.

# Bibliographie

- Agena, M., M. Chiozotto et R. Querzoli (1950). "Atti Acad. Naz. Lincei (RC Cl. Sci. Fis. Mat. Nat.) 6 626 (1949); Reynolds GT, Harrison FB, Salvini G". In : *Phys. Rev* 78, p. 488.
- Arbogast, James W. et al. (1991). "Photophysical properties of sixty atom carbon molecule (C60)". In : *The Journal of Physical Chemistry* 95.1, p. 11–12. doi : 10.1021/j100154a006. eprint : <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j100154a006>. url : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100154a006>.
- Azumi, T. et S.P. McGlynn (1963). "Delayed Fluorescence of Solid Solutions of Polyacenes. II. Kinetic Considerations". In : *The Journal of Chemical Physics* 39, p. 1186.
- Bachilo, Sergei M. et R. Bruce Weisman (2000). "Determination of Triplet Quantum Yields from Triplet-Triplet Annihilation Fluorescence". In : *The Journal of Physical Chemistry A* 104.33, p. 7711–7714. doi : 10.1021/jp001877n. eprint : <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp001877n>. url : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp001877n>.
- Balushev, S. et al. (2005). "Upconversion photoluminescence in poly(ladder-type-pentaphenylene) doped with metal (II)-octaethyl porphyrins". In : *Applied Physics Letters* 86.6, p. 061904–061904–3. issn : 0003-6951. doi : 10.1063/1.1857073.
- Balushev, S. et al. (2006). "Up-Conversion Fluorescence : Noncoherent Excitation by Sunlight". In : *Phys. Rev. Lett.* 97 (14), p. 143903. doi : 10.1103/PhysRevLett.97.143903. url : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.143903>.
- Balushev, S. et al. (2007a). "Blue-Green Up-Conversion : Noncoherent Excitation by NIR Light". In : *Angewandte Chemie International Edition* 46.40, p. 7693–7696.
- Balushev, S. et al. (2007b). "Two pathways for photon upconversion in model organic compound systems". In : *Journal of applied physics* 101, p. 023101.
- Balushev, S. et al. (2007c). "Upconversion with ultrabroad excitation band : Simultaneous use of two sensitizers". In : *Applied physics letters* 90, p. 181103.
- Barillon, R. et al. (2010). *Polycyclic molecules discriminating neutron and gamma radiation*. Patent WO/2010/004,228.
- (2013). *Discriminating molecule family for neutron and gamma radiation*. US Patent 8,389,940. url : <http://www.google.com/patents/US8389940>.



- Bauleo, P. et al. (2004). "TANGO Array. :1. The instrument". In : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 516, p. 414 –424. issn : 0168-9002. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2003.07.050>. url : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168900203024288>.
- Beiser, Arthur (1952). "Nuclear Emulsion Technique". In : *Rev. Mod. Phys.* 24 (4), p. 273–311. doi : 10.1103/RevModPhys.24.273. url : <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.24.273>.
- Beljonne, D. et al. (2001). "Spin-orbit coupling and intersystem crossing in conjugated polymers : A configuration interaction description". In : *The Journal of Physical Chemistry A* 105.15, p. 3899–3907. doi : 10.1021/jp010187w. eprint : <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp010187w>. url : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp010187w>.
- Bell, C.G. et F.N. Hayes (1958). *Liquid scintillation counting: proceedings*. Pergamon Press.
- Bell, PR (1948). "The use of anthracene as a scintillation counter". In : *Physical Review* 73.11, p. 1405–1406.
- Bensasson, R. et E. J. Land (1971). "Triplet-triplet extinction coefficients via energy transfer". In : *Trans. Faraday Soc.* 67, p. 1904–1915. doi : 10.1039/TF9716701904. url : <http://dx.doi.org/10.1039/TF9716701904>.
- Bertolaccini, M, S Cova et C Bussolatti (1968). "A technique for absolute measurement of the effective photoelectron per keV yield in scintillation counters". In : *Proc. Nuclear Electronics Symp., Société Francaise des Electroniciens et des Radioelectriciens*. Versailles, France.
- Bethe, H.A. et E.E. Salpeter (1957). *Quantum mechanics of one-and two-electron atoms*. T. 63. Springer Berlin.
- Birks, JB (1950). "Scintillations from Naphthalene-Anthracene Crystals". In : *Proceedings of the Physical Society. Section A* 63, p. 1044.
- Birks, JB (1951). "Scintillations from organic crystals : specific fluorescence and relative response to different radiations". In : *Proceedings of the Physical Society. Section A* 64, p. 874.
- (1960). "The Scintillation Process in Organic Systems". In : *Nuclear Science, IRE Transactions on* 7.2, p. 2–11.
- Birks, J.B. (1964). *The theory and practice of scintillation counting*. Pergamon Press. isbn : B0007DX4FS (ASIN).
- Birks, J.B. (1970). "Photophysics of Aromatic Molecules". In : *Berichte der Bunsengesellschaft fur physikalische Chemie* 74.12, p. 1294–1295. issn : 0005-9021. doi : 10.1002/bbpc.19700741223. url : <http://dx.doi.org/10.1002/bbpc.19700741223>.
- Birks, J.B. et S. Georghiou (1967). "Fluorescence decay and energy transfer in viscous solutions". In : *Chemical Physics Letters* 1.9, p. 355 –356. issn : 0009-2614. doi : 10.1016/0009-2614(67)80033-2. url : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261467800332>.
- Birks, JB et S. Georghiou (1968). "Energy transfer in organic systems VII. Effect of diffusion on fluorescence decay". In : *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* 1, p. 958.

- Blanc, P. et al. (2012). "Study and understanding of neutron/gamma discrimination in organic plastic scintillators". In : *Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC), 2012 IEEE*, p. 1978–1982. doi : 10.1109/NSSMIC.2012.6551457.
- Blanc, P. et al. (2014a). "Intrinsic evaluation of neutron/gamma discrimination in organic plastic scintillators". In : *Nuclear Science, IEEE Transactions on* 61, p. 1995–2005. issn : 0018-9499. doi : 10.1109/TNS.2014.2327292.
- Blanc, Pauline et al. (2014b). "Neutron/gamma pulse shape discrimination in plastic scintillators : Preparation and characterization of various compositions". In : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 750, p. 1–11. issn : 0168-9002. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2014.02.053>. url : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168900214002691>.
- Bohr, N. (1913a). "I. On the constitution of atoms and molecules". In : *Philosophical Magazine Series* 6 26.151, p. 1–25. doi : 10.1080/14786441308634955. eprint : <http://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/14786441308634955>. url : <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/14786441308634955>.
- (1913b). "II. On the theory of the decrease of velocity of moving electrified particles on passing through matter". In : *Philosophical Magazine Series* 6 25.145, p. 10–31. doi : 10.1080/14786440108634305. eprint : <http://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/14786440108634305>. url : <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/14786440108634305>.
- Bollinger, L. M. et G. E. Thomas (1961). "Measurement of the Time Dependence of Scintillation Intensity by a Delayed-Coincidence Method". In : *Review of Scientific Instruments* 32, p. 1044–1050. doi : 10.1063/1.1717610.
- Bondi, A. (1964). "van der Waals Volumes and Radii". In : *The Journal of Physical Chemistry* 68.3, p. 441–451.
- Bonneau, R., J. Faure et J. Jousot-Dubien (1968). "Singlet-singlet absorption and intersystem crossing from the  $^1B_{3u}$  state of naphthalene". In : *Chemical Physics Letters* 2.2, p. 65–67. issn : 0009-2614. doi : [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(68\)80048-X](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(68)80048-X). url : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000926146880048X>.
- Brooks, F. D., R. W. Pringle et B. L. Funt (1960). "Pulse Shape Discrimination in a Plastic Scintillator". In : *Nuclear Science, IRE Transactions on* 7, p. 35–38. issn : 0096-2015. doi : 10.1109/TNS2.1960.4315733.
- Brooks, F.D. (1959). "A scintillation counter with neutron and gamma-ray discriminators". In : *Nuclear Instruments and Methods* 4.3, p. 151–163. issn : 0029-554X. doi : 10.1016/0029-554X(59)90067-9. url : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0029554X59900679>.
- (1979). "Development of organic scintillators". In : *Nuclear Instruments and Methods* 162.1-3, p. 477–505. issn : 0029-554X. doi : DOI : 10.1016/0029-554X(79)90729-8. url : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0029554X79907298>.

- Carmichael, I. et G.L. Hug (1986). "Triplet-triplet absorption spectra of organic molecules in condensed phases". In : *Journal of physical and chemical reference data* 15, p. 1.
- Carturan, S. et al. (2011). "Novel polysiloxane-based scintillators for neutron detection". In : *Radiation Protection Dosimetry* 143.2-4, p. 471-476. doi : 10.1093/rpd/ncq403. eprint : <http://rpd.oxfordjournals.org/content/143/2-4/471.full.pdf+html>. url : <http://rpd.oxfordjournals.org/content/143/2-4/471.abstract>.
- Cester, D. et al. (2014). "Experimental tests of the new plastic scintillator with pulse shape discrimination capabilities EJ-299-33". In : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 735.0, p. 202 – 206. issn : 0168-9002. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2013.09.031>. url : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168900213012655>.
- Charlton, James L., Reza Dabestani et Jack Saltiel (1983). "Role of triplet-triplet annihilation in anthracene dimerization". In : *Journal of the American Chemical Society* 105.11, p. 3473-3476. doi : 10.1021/ja00349a017. eprint : <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00349a017>. url : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00349a017>.
- Chen, Hung-Cheng et al. (2009). "White-light emission from an upconverted emission with an organic triplet sensitizer". In : *Chem. Commun.* 27 (27), p. 4064-4066. doi : 10.1039/B905572J. url : <http://dx.doi.org/10.1039/B905572J>.
- Cheng, Yuen Yap et al. (2010a). "On the efficiency limit of triplet-triplet annihilation for photochemical upconversion". In : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (1), p. 66-71. doi : 10.1039/B913243K. url : <http://dx.doi.org/10.1039/B913243K>.
- Cheng, Y.Y. et al. (2010b). "Kinetic analysis of photochemical upconversion by triplet-triplet annihilation : beyond any spin statistical limit". In : *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1.12, p. 1795-1799.
- Cho, Dae Won et al. (2006). "Photoinduced Electron Transfer Processes in 1,8-Naphthalimide-Linker-Phenothiazine Dyads". In : *The Journal of Physical Chemistry B* 110.23, p. 11062-11068. doi : 10.1021/jp057557r. eprint : <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp057557r>. url : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp057557r>.
- Chu, Wei-Kan, James W Mayer et Marc-A Nicolet (1978). *Backscattering spectroscopy*.
- Clapp, Aaron R., Igor L. Medintz et Hedi Mattoussi (2006). "Förster Resonance Energy Transfer Investigations Using Quantum-Dot Fluorophores". In : *ChemPhysChem* 7.1, p. 47-57. issn : 1439-7641. doi : 10.1002/cphc.200500217. url : <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.200500217>.
- Cohen, R.M. (1993). *Cohen and Mercer (1993) DNAPL site evaluation*. SK Smoley (Boca Raton, Fla.)
- Collins, G.B. (1948). "Decay times of scintillations". In : *Physical Review* 74.10, p. 1543.
- Compton, R.H., K.T.V. Grattan et T. Morrow (1980). "Extinction coefficients and quantum yields for triplet-triplet absorption using laser flash photolysis". In : *Journal of Photochemistry* 14.1,

- p. 61–66. issn : 0047-2670. doi : [http://dx.doi.org/10.1016/0047-2670\(80\)85068-4](http://dx.doi.org/10.1016/0047-2670(80)85068-4). url : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0047267080850684>.
- Corre, G., V. Kondrasovs et S. Normand (2009). Brev. FR2947344.
- Dalla Palma, M. et al. (2013). “Red Emitting Phenyl-Polysiloxane Based Scintillators for Neutron Detection”. In : *ANIMMA Third International Conference Advancements in Nuclear Instrumentation Measurement Methods and their Applications*.
- Detoeuf, J.F., D. Blanc et P. Maignan (1952). “La détection des particules par scintillations. II. Scintillateurs”. In : *J. Phys. Radium* 13.11, p. 573–578. doi : 10.1051/jphysrad:019520013011057300.
- Dexter, D.L. (1953). “A theory of sensitized luminescence in solids”. In : *The Journal of Chemical Physics* 21, p. 836.
- Evans, R.D. (1955). *The atomic nucleus*. T. 112. McGraw-Hill New York.
- Favalli, A. et al. (2013). “Pulse Shape Discrimination Properties of Neutron-Sensitive Organic Scintillators”. In : *Nuclear Science, IEEE Transactions on* 60.2, p. 1053–1056. issn : 0018-9499. doi : 10.1109/TNS.2013.2251900.
- Feng, P.L. et al. (2012). “Spectral- and Pulse-Shape Discrimination in Triplet-Harvesting Plastic Scintillators”. In : *Nuclear Science, IEEE Transactions on* 59, p. 3312–3319. issn : 0018-9499. doi : 10.1109/TNS.2012.2213609.
- Fleming, G. (1986). *Chemical applications of ultrafast spectroscopy*. url : <http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/6037887>.
- Förster, T. (1948). “Intermolecular energy migration and fluorescence”. In : *Ann. Phys* 2, p. 55–75.
- (1949). “Experimental and theoretical investigation of the intermolecular transfer of electronic excitation energy”. In : *Z. Naturforsch. a* 4.7.
- (1951). “Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck u”. In : *Ruprecht, Göttingen*.
- (1960). “Transfer mechanisms of electronic excitation energy”. In : *Radiation Research Supplement*, p. 326–339.
- Fragneaud, Benjamin et al. (2006). “Efficient coating of N-doped carbon nanotubes with polystyrene using atomic transfer radical polymerization”. In : *Chemical Physics Letters* 419.4, p. 567–573. issn : 0009-2614. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.cpllett.2005.12.011>. url : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261405018798>.
- Galunov, N.Z. et al. (2009). “Development of New Composite Scintillation Materials Based on Organic Crystalline Grains”. In : *Nuclear Science, IEEE Transactions on* 56.3, p. 904–910. issn : 0018-9499. doi : 10.1109/TNS.2009.2015761.
- Gamage, K.A.A., M.J. Joyce et N.P. Hawkes (2011). “A comparison of four different digital algorithms for pulse-shape discrimination in fast scintillators”. In : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 642.1, p. 78–83. issn : 0168-9002. doi : 10.1016/j.nima.2011.03.065. url : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168900211007078>.

- Gilmore, G. et J. D. Hemingway (1995). *Practical gamma-ray spectrometry*. T. 322. Wiley Chichester, p. 314. isbn : 0471951501.
- Golubov, S. I. et Yu. V. Konobeev (1975). "Theory of Energy Migration in Doped Molecular Crystals". In : *physica status solidi (b)* 70.1, p. 373–383. issn : 1521-3951. doi : 10.1002/pssb.2220700140. url : <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.2220700140>.
- Guerrero, C. et al. (2008). "Analysis of the BC-501A neutron detector signals using the true pulse shape". In : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 597.2–3, p. 212 –218. issn : 0168-9002. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2008.09.017>. url : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168900208014113>.
- Gustavsson, T. et J.C. Mialocq (2007). "Spectroscopie de fluorescence résolue en temps". In : Gösele, U. et al. (1975). "Diffusion and long-range energy transfer". In : *Chemical Physics Letters* 34.3, p. 519 –522. issn : 0009-2614. doi : 10.1016/0009-2614(75)85553-9. url : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261475855539>.
- Hamel, M. et al. (2013a). In : *French Patent Application* FR1352072.
- Hamel, Matthieu et al. (2013b). *Study and understanding of n/? discrimination processes in organic plastic scintillators*. doi : 10.1117/12.2011330. url : <http://dx.doi.org/10.1117/12.2011330>.
- Hamel M. Simic, V. et S. Normand (2008). "Fluorescent 1,8-naphthalimides-containing polymers as plastic scintillators. An attempt for neutron/gamma discrimination". In : *Reactive and Functional Polymers* 68.12, p. 1671 –1681. issn : 1381-5148. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2008.09.005>. url : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381514808001594>.
- Hansen, R.R. et al. (2000). "Neutron-gamma discrimination in plastic scintillators". In : *Nuclear Science, IEEE Transactions on* 47.6, p. 2024 –2028. issn : 0018-9499. doi : 10.1109/23.903840.
- Hartwig, Zachary S. et Peter Gumplinger (2014). "Simulating response functions and pulse shape discrimination for organic scintillation detectors with Geant4". In : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 737, p. 155–162. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2013.11.027>.
- Ho, S. K., Seymour Siegel et Harold A. Schwarz (1967). "Pulse radiolysis of polystyrene". In : *The Journal of Physical Chemistry* 71.13, p. 4527–4533. doi : 10.1021/j100872a060. eprint : <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j100872a060>. url : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100872a060>.
- Hoekstra, A., P. Meertens et A. Vos (1975). "Refinement of the crystal structure of *trans*-stilbene (TSB). The molecular structure in the crystalline and gaseous phases". In : *Acta Crystallographica Section B* 31.12, p. 2813–2817. doi : 10.1107/S0567740875008953. url : <http://dx.doi.org/10.1107/S0567740875008953>.

- Horrocks, D.L. et al. (1976). "Liquid Scintillation Science and Technology". In : *Academic Press, New York*, p. 185–198.
- Horrocks, Donald L. (1963). "Interaction of Fission Fragments with Organic Scintillators". In : *Review of Scientific Instruments* 34.9, p. 1035–1040. doi : <http://dx.doi.org/10.1063/1.1718650>. url : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/rsi/34/9/10.1063/1.1718650>.
- Hull, G. et al. (2009). "New Organic Crystals for Pulse Shape Discrimination". In : *Nuclear Science, IEEE Transactions on* 56.3, p. 899 –903. issn : 0018-9499. doi : 10.1109/TNS.2009.2015944.
- Hund, F. (1927). "Zur Deutung der Molekelspektren. III." In : *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 43.11, p. 805–826.
- Inokuti, Mitio et Fumio Hirayama (1965). "Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence". In : *The Journal of Chemical Physics* 43.6, p. 1978–1989. doi : <http://dx.doi.org/10.1063/1.1697063>. url : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/43/6/10.1063/1.1697063>.
- Islangulov, Radiy R., Denis V. Kozlov et Felix N. Castellano (2005). "Low power upconversion using MLCT sensitizers". In : *Chem. Commun.* (30), p. 3776–3778. doi : 10.1039/B506575E. url : <http://dx.doi.org/10.1039/B506575E>.
- Iwanowska, J, L Swiderski et M Moszynski (2012). "Liquid scintillators and composites in fast neutron detection". In : *Journal of Instrumentation* 7.04, p. C04004. url : <http://stacks.iop.org/1748-0221/7/i=04/a=C04004>.
- Iwanowska, J. et al. (2009). "Composite scintillators as detectors for fast neutrons and gamma-radiation detection in the border monitoring". In : *Nuclear Science Symposium Conference Record (NSS/MIC), 2009 IEEE*, p. 1437 –1440. doi : 10.1109/NSSMIC.2009.5402320.
- Iwanowska, J et al. (2011). "Neutron/gamma discrimination properties of composite scintillation detectors". In : *Journal of Instrumentation* 6, P07007. url : <http://stacks.iop.org/1748-0221/6/i=07/a=P07007>.
- Jortner, J. et al. (1965). "Triplet excitons in crystals of aromatic molecules". In : *The Journal of Chemical Physics* 42, p. 309.
- Jortner, Joshua et al. (1963). "Triplet Energy Transfer and Triplet-Triplet Interaction in Aromatic Crystals". In : *Phys. Rev. Lett.* 11 (7), p. 323–326. doi : 10.1103/PhysRevLett.11.323. url : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.11.323>.
- Kallman, H. et I. Broser (1947). "Measurements of Alpha particle energies with the crystal fluorescence counter". In : *Nature* 163, p. 20–26.
- Kallmann, H. et M. Furst (1950). "Fluorescence of solutions bombarded with high energy radiation (energy transport in liquids)". In : *Physical review* 79.5, p. 857.
- Karavaeva, N.L. et O.A. Tarasenko (2009). "Development of new composite scintillators based on organic single crystal grains". In : *Functional materials* 16.1, p. 92–96.

- Kasha, M. (1950). "Characterization of electronic transitions in complex molecules". In : *Discuss. Faraday Soc.* 9, p. 14–19.
- (1963). "Energy transfer mechanisms and the molecular exciton model for molecular aggregates". In : *Radiation Research* 20.1, p. 55–70.
- Keller, Richard A. et Steven G. Hadley (1965). "Extinction Coefficients of Triplet Triplet Transitions in Aromatic Compounds". In : *The Journal of Chemical Physics* 42.7, p. 2382–2387. doi : <http://dx.doi.org/10.1063/1.1696304>. url : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/42/7/10.1063/1.1696304>.
- King, TA et R. Voltz (1966). "The time dependence of scintillation intensity in aromatic materials". In : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 289.1418, p. 424.
- Kinoshita, M., K. Stolzle et S. P. McGlynn (1968). "Delayed Luminescence of Organic Mixed Crystals. VII. Intermolecular Triplet Decay Processes". In : *The Journal of Chemical Physics* 48.3, p. 1191–1195. doi : <http://dx.doi.org/10.1063/1.1668781>. url : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/48/3/10.1063/1.1668781>.
- Knoll, Glenn F (1989). "Radiation detection and measurement". In : *Edition John Wiley & Sons USA*.
- Kobayashi, Shunsuke, Koichi Kikuchi et Hiroshi Kokubun (1976). "Fluorescence of the anthracenes following Tn to T1 excitation studied by a double excitation method". In : *Chemical Physics Letters* 42.3, p. 494–497. issn : 0009-2614. doi : 10.1016/0009-2614(76)80660-4. url : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261476806604>.
- Koski, W. S. et C. O. Thomas (1951). "Scintillations in the Diphenylpolyenes and Related Compounds". In : *The Journal of Chemical Physics* 19, p. 1286–1290. doi : 10.1063/1.1748015.
- Koski, WS (1951). "Scintillations in some phosphor-plastic systems". In : *Physical Review* 82.2, p. 230.
- Koski, WS et C.O. Thomas (1949). "Scintillations Produced by  $\alpha$ -Particles in a Series of Structurally Related Organic Crystals". In : *Physical Review* 76.2, p. 308.
- Kouzes, Richard T. et al. (2008). "Passive neutron detection for interdiction of nuclear material at borders". In : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 584.2, p. 383–400. issn : 0168-9002. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2007.10.026>. url : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168900207022085>.
- Kouzes, R.T. (2009). *The 3He supply problem*. Rapp. tech. Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), Richland, WA (US).
- Kouzes, R.T. et al. (2009). *Neutron Detector Gamma Insensitivity Criteria*. Rapp. tech. Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), Richland, WA (US).
- Kovash, M.A. et al. (2011). "Detecting sub-MeV neutrons in solid plastic scintillator with gamma-ray discrimination". In : *Advancements in Nuclear Instrumentation Measurement Methods and*

- their Applications (ANIMMA), 2011 2nd International Conference on*, p. 1–3. doi : 10 . 1109 / ANIMMA . 2011 . 6172833.
- Kozlov, D.V. et F.N. Castellano (2004). “Anti-Stokes delayed fluorescence from metal–organic bichromophores”. In : *Chem. Commun.* 024, p. 2860–2861.
- Krebs, AT (1952). *Scintillation Counters*. Rapp. tech. DTIC Document.
- Kresse, G. et J. Hafner (1993). “*Ab initio* molecular dynamics for liquid metals”. In : *Phys. Rev. B* 47 (1), p. 558–561. doi : 10 . 1103 / PhysRevB . 47 . 558. url : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.47.558>.
- Lakowicz, Joseph R. et Gregorio Weber (1973). “Quenching of fluorescence by oxygen. Probe for structural fluctuations in macromolecules”. In : *Biochemistry* 12.21, p. 4161–4170. doi : 10 . 1021 / bi00745a020. eprint : <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/bi00745a020>. url : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bi00745a020>.
- Lakowicz, Joseph R. (1999). “Introduction to Fluorescence”. English. In : *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer US, p. 1–23. isbn : 978-1-4757-3063-0. doi : 10 . 1007 / 978 - 1 - 4757 - 3061 - 6\_1. url : [http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4757-3061-6\\_1](http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4757-3061-6_1).
- Laquai, F. et al. (2005). “Efficient upconversion fluorescence in a blue-emitting spirobifluorene-anthracene copolymer doped with low concentrations of Pt (II) octaethylporphyrin”. In : *The Journal of chemical physics* 123, p. 074902.
- Lauck, R. et al. (2009). “Low-Afterglow, High-Refractive-Index Liquid Scintillators for Fast-Neutron Spectrometry and Imaging Applications”. In : *Nuclear Science, IEEE Transactions on* 56.3, p. 989–993. issn : 0018-9499. doi : 10 . 1109 / TNS . 2008 . 2009449.
- Leach, S. et E. Migirdicyan (1966). *Actions Chimiques et Biologiques des Radiations 9*.
- Leo, William R (1994). *Techniques for nuclear and particle physics experiments: a how-to approach; 2nd ed*. Berlin : Springer.
- Lesclaux, R., S. Ohayon et J. Jousset-Dubien (1970). “Contribution à l’Étude de la Luminescence Différée de Colorants en Milieu Rigide. Photoionisation de la Fluoresceine dans l’Acide Borique par un Processus à Deux Photons”. In : *Photochemistry and Photobiology* 11.6, p. 401–406. issn : 1751-1097. doi : 10 . 1111 / j . 1751 - 1097 . 1970 . tb06012 . x. url : <http://dx.doi.org/10.1111/j.1751-1097.1970.tb06012.x>.
- Levin, Peter P. et al. (2003). “Kinetics of Triplet-Triplet Annihilation of Tetraphenylporphyrin in Liquid and Frozen Films of Decanol on the External Surface of Zeolite. Fast Probe Diffusion in Monolayers and Polycrystals”. In : *The Journal of Physical Chemistry A* 107.3, p. 328–336. doi : 10 . 1021 / jp021635i. eprint : <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp021635i>. url : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp021635i>.
- Lewis, G.N. et M. Kasha (1944). “Phosphorescence and the triplet state”. In : *Journal of the American Chemical Society* 66.12, p. 2100–2116.



- Lewitzka, F. et H.G. Löhmannsröben (1986). "Investigation of Triplet Tetracene and Triplet Rubrene in Solution". In : *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 150.1, p. 69–86.
- Lintereur, A.T. et al. (2009). *Boron-Lined Neutron Detector Measurements*. Pacific Northwest National Laboratory.
- Liu, Guofu et al. (2010). "A Digital Method for the Discrimination of Neutrons and Gamma Rays With Organic Scintillation Detectors Using Frequency Gradient Analysis". In : *Nuclear Science, IEEE Transactions on* 57.3, p. 1682–1691. issn : 0018-9499. doi : 10.1109/TNS.2010.2044246.
- Lucas, L. et al. (2005). "Gamma-ray emitting test sources for Portal Monitors used for homeland security". In : *Radiation Protection Dosimetry* 113.1, p. 108–111. doi : 10.1093/rpd/nch422. eprint : <http://rpd.oxfordjournals.org/content/113/1/108.full.pdf+html>. url : <http://rpd.oxfordjournals.org/content/113/1/108.abstract>.
- Malval, Jean-Pierre et al. (2008). "Photochemistry of Naphthalimide Photoacid Generators". In : *The Journal of Physical Chemistry A* 112. PMID : 18373363, p. 3879–3885. doi : 10.1021/jp0771926. eprint : <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp0771926>. url : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0771926>.
- Marseguerra, M., E. Padovani et S.A. Pozzi (2003). "Use of the MCNP-polimi code for time-correlation safeguards measurements". In : *Progress in Nuclear Energy* 43.1, p. 305–311. issn : 0149-1970. doi : [http://dx.doi.org/10.1016/S0149-1970\(03\)00041-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0149-1970(03)00041-6). url : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0149197003000416>.
- McBeth, G.W., J.E. Lutkin et R.A. Winyard (1971). "A simple zero crossing pulse shape discrimination system". In : *Nuclear Instruments and Methods* 93.1, p. 99–102. issn : 0029-554X. doi : [http://dx.doi.org/10.1016/0029-554X\(71\)90144-3](http://dx.doi.org/10.1016/0029-554X(71)90144-3). url : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0029554X71901443>.
- McLean, Andrew J. et T. George Truscott (1990). "Faraday communications. Efficiency of triplet-photosensitised singlet oxygen generation in benzene". In : *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 86 (14), p. 2671–2672. doi : 10.1039/FT9908602671. url : <http://dx.doi.org/10.1039/FT9908602671>.
- Meyer, Axel et R. B. Murray (1962). "Effect of Energetic Secondary Electrons on the Scintillation Process in Alkali Halide Crystals". In : *Phys. Rev.* 128 (1), p. 98–105. doi : 10.1103/PhysRev.128.98. url : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.128.98>.
- Mizuochi, N., Y. Ohba et S. Yamauchi (1999). "First observation of the photoexcited quintet state in fullerene linked with two nitroxide radicals". In : *The Journal of Physical Chemistry A* 103.39, p. 7749–7752.
- Monguzzi, A., R. Tubino et F. Meinardi (2008). "Upconversion-induced delayed fluorescence in multicomponent organic systems : Role of Dexter energy transfer". In : *Phys. Rev. B* 77 (15), p. 155122. doi : 10.1103/PhysRevB.77.155122. url : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.155122>.

- (2009). “Multicomponent Polymeric Film for Red to Green Low Power Sensitized Up-Conversion”. In : *The Journal of Physical Chemistry A* 113.7, p. 1171–1174.
- Moszynski, M. et al. (1994). “Study of neutron-gamma discrimination with NE213 and BC501A liquid scintillators of different size”. In : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 350, p. 226 –234. issn : 0168-9002. doi : 10.1016/0168-9002(94)91169-X. url : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016890029491169X>.
- Mozumder, A. (1999). *Fundamentals of radiation chemistry*. Academic Pr.
- Munier, M. (2012). “Nouvelles molécules organiques scintillantes à base de liquides ioniques pour la détection et la discrimination des rayonnements nucléaires”. Thèse de doct. University Strasbourg.
- Murphy, C.B. et al. (2004). “Probing Förster and Dexter energy-transfer mechanisms in fluorescent conjugated polymer chemosensors”. In : *The Journal of Physical Chemistry B* 108.5, p. 1537–1543.
- Nakhostin, M. (2012). “Recursive algorithms for digital implementation of neutron/gamma discrimination in liquid scintillation detectors”. In : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 672.0, p. 1 –5. issn : 0168-9002. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2011.12.113>. url : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016890021200006X>.
- Newman, E., A. M. Smith et F. E. Steigert (1961). “Fluorescent Response of Scintillation Crystals to Heavy Ions”. In : *Phys. Rev.* 122 (5), p. 1520–1524. doi : 10.1103/PhysRev.122.1520. url : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.122.1520>.
- Niese, S. (1999). “The discovery of organic solid and liquid scintillators by H. Kallmann and L. Herforth 50 years ago”. In : *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry* 241.3, p. 499–501.
- Normand, S. (2001). “Conception, réalisation et caractérisation d’un dispositif de détection neutronique basé sur l’utilisation de scintillateurs plastiques dopés au Bore”. Thèse de doct. École doctorale Structure, Information, Matière et Matériaux.
- Normand, S. et al. (2002). “Study of a new boron loaded plastic scintillator”. In : *Nuclear Science, IEEE Transactions on* 49.2, p. 577–582. issn : 0018-9499. doi : 10.1109/TNS.2002.1003676.
- Nyibule, S. et al. (2013). “Radioluminescent characteristics of the EJ-299-33 plastic scintillator”. In : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 728.0, p. 36 –39. issn : 0168-9002. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2013.06.020>. url : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168900213008401>.
- Owen, R. B. (1958). “The Decay Times of Organic Scintillators and Their Application to the Discrimination between Particles of Differing Specific Ionization”. In : *Nuclear Science, IRE Transactions on* 5.3, p. 198 –201. issn : 0096-2015. doi : 10.1109/TNS2.1958.4315657.

- Partee, J. et al. (1999). "Delayed Fluorescence and Triplet-Triplet Annihilation in  $\pi$ -Conjugated Polymers". In : *Phys. Rev. Lett.* 82 (18), p. 3673–3676. doi : 10.1103/PhysRevLett.82.3673. url : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.82.3673>.
- Pauli, W. (1925). "Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren". In : *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 31.1, p. 765–783.
- Peerani, Paolo et al. (2012). "Testing on novel neutron detectors as alternative to  $^3\text{He}$  for security applications". In : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 696, p. 110–120. issn : 0168-9002. doi : 10.1016/j.nima.2012.07.025. url : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168900212007929>.
- Perrin, F. (1924). "Compte Rend., 178, 1978". In : *Ann Chem. Phys* 17, p. 283.
- Phillips, H. Bruce et Robert K. Swank (1953). "Measurements of Scintillation Lifetimes". In : *Review of Scientific Instruments* 24.8, p. 611–616. issn : 0034-6748. doi : 10.1063/1.1770800.
- Porter, G. et F. Wilkinson (1961). "Energy Transfer from the Triplet State". In : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 264.1316, p. 1–18. doi : 10.1098/rspa.1961.0182. eprint : <http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/264/1316/1.full.pdf+html>. url : <http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/264/1316/1.abstract>.
- Powell, R. C. et R. G. Kepler (1969). "Evidence for Long-Range Exciton-Impurity Interaction in Tetracene-Doped Anthracene Crystals". In : *Phys. Rev. Lett.* 22 (13), p. 636–639. doi : 10.1103/PhysRevLett.22.636. url : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.22.636>.
- Pozzi, S.A., M.M. Bourne et S.D. Clarke (2013). "Pulse shape discrimination in the plastic scintillator EJ-299-33". In : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 723.0, p. 19–23. issn : 0168-9002. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2013.04.085>. url : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016890021300524X>.
- Pozzi, Sara A., James A. Mullens et John T. Mihalczko (2004). "Analysis of neutron and photon detection position for the calibration of plastic (BC-420) and liquid (BC-501) scintillators". In : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 524.1–3, p. 92–101. issn : 0168-9002. doi : 10.1016/j.nima.2003.12.036. url : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168900204001342>.
- Ravilious, C. F., J. O. Elliot et S. H. Liebson (1950). "Gamma-Scintillations in Diphenylacetylene". In : *Physical Review* 77, p. 851–851. doi : 10.1103/PhysRev.77.851.
- Reilly, Doug et al. (1991). *Passive nondestructive assay of nuclear materials*.

- Reineke, S. et al. (2009). "White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency". In : *Nature* 459.7244, p. 234–238.
- Reynolds, G.T., F.B. Harrison et G. Salvini (1950). "Liquid scintillation counters". In : *Physical Review* 78.4, p. 488.
- Robinson, GW et RP Frosch (1963). "Electronic excitation transfer and relaxation". In : *The Journal of Chemical Physics* 38, p. 1187.
- Rutherford, E. (1911). "The Scattering of  $\alpha$  and  $\beta$  Particles by Matter and the Structure of the Atom". In : *Phil. Mag* 21.669, p. 4.
- Saleh, H. et al. (2012). "Pulse Shape Discrimination Techniques Based on Cross-Correlation and Principal Component Analysis". In : *International Journal of Computer Applications* 38.5, p. 050000–11. doi : 10.5120/4602-6804.
- Saltiel, Jack et Beauford W. Atwater (2007). "Spin-statistical factors in diffusion-controlled reactions". In : *Advances in Photochemistry*. John Wiley & Sons, Inc., p. 1–90. isbn : 9780470133446. doi : 10.1002/9780470133446.ch1. url : <http://dx.doi.org/10.1002/9780470133446.ch1>.
- Sandler, SR et al. (1960). "Dimethyl styrene yields more efficient scintillators". In : *Nucleonics (US)* 18, p. 102–103.
- Sangster, R. C. et J. W. Irvine Jr. (1956). "Study of Organic Scintillators". In : *The Journal of Chemical Physics* 24, p. 670–715. doi : 10.1063/1.1742595.
- Scher, H. et R. Zallen (1970). "Critical Density in Percolation Processes". In : *The Journal of Chemical Physics* 53, p. 3759–3761. doi : 10.1063/1.1674565.
- Schorr, M.G. et F.L. Torney (1950). "Solid non-crystalline scintillation phosphors". In : *Physical Review* 80.3, p. 474.
- Schött, Wolfram (1964). "Die Szintillationslichtausbeute energiereicher Deuteronen und  $\alpha$ -Teilchen in organischen Kristallen". In : *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 179 (4). 10.1007/BF01380725, p. 428–438. issn : 0939-7922. url : <http://dx.doi.org/10.1007/BF01380725>.
- Shen, Y. R. (1984). *The principles of nonlinear optics*. Sous la dir. de Measures, R. M.
- Siddavatam, A.P.I. (2014). "Methods of Pulse Shape Discrimination (PSD)". In : *International Journal of Application or Innovation in Engineering and Management (IJAEM)*. Vivekanand Education Society's Institute of Technology (VESIT), International Technological Conference (I-TechCON).
- Singh-Rachford, T.N. et F.N. Castellano (2008). "Pd (II) phthalocyanine-sensitized triplet-triplet annihilation from rubrene". In : *The Journal of Physical Chemistry A* 112.16, p. 3550–3556.
- (2009a). "Low Power Visible-to-UV Upconversion". In : *The Journal of Physical Chemistry A* 113.20, p. 5912–5917.
- (2009b). "Triplet Sensitized Red-to-Blue Photon Upconversion". In : *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1.1, p. 195–200.

- Singh-Rachford, T.N. et al. (2008). "Boron Dipyrromethene Chromophores : Next Generation Triplet Acceptors/Annihilators for Low Power Upconversion Schemes". In : *Journal of the American Chemical Society* 130.48, p. 16164–16165.
- Skeppstedt, O. et al. (1999). "The EUROBALL neutron wall - design and performance tests of neutron detectors". In : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 421.3, p. 531 –541. issn : 0168-9002. doi : [http://dx.doi.org/10.1016/S0168-9002\(98\)01208-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-9002(98)01208-X). url : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016890029801208X>.
- Stauffer, D. et A. Aharony (1992). *Introduction in Percolation Theory*. Taylor & Francis Group.
- Stern, O. et M. Volmer (1919). "On the quenching-time of fluorescence". In : *Physik Zeitschr* 20, p. 183–188.
- Sternlicht, H., GC Nieman et GW Robinson (1963). "Triplet-Triplet Annihilation and delayed fluorescence in molecular aggregates". In : *The Journal of Chemical Physics* 38, p. 1326.
- Stromswold, David C. et al. (2003). "Comparison of plastic and NaI(Tl) scintillators for vehicle portal monitor applications". In : *Nuclear Science Symposium Conference Record, 2003 IEEE*. T. 2, 1065–1069 Vol.2. doi : 10.1109/NSSMIC.2003.1351876.
- Swiderski, L. et al. (2007). "Boron-10 loaded BC523A liquid scintillator for neutron detection in the border monitoring". In : *Nuclear Science Symposium Conference Record, 2007. NSS '07. IEEE*. T. 2, p. 1389–1395. doi : 10.1109/NSSMIC.2007.4437259.
- Swiderski, Lukasz et al. (2010). "Measurement of Compton edge position in low-Z scintillators". In : *Radiation Measurements* 45.3â??6. Proceedings of the 7th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2009 ), p. 605 –607. issn : 1350-4487. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.radmeas.2009.10.015>. url : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350448709001917>.
- Szczesniak, T. et al. (2010). "Light Pulse Shapes in Liquid Scintillators Originating From Gamma-Rays and Neutrons". In : *Nuclear Science, IEEE Transactions on* 57.6, p. 3846–3852. issn : 0018-9499. doi : 10.1109/TNS.2010.2068311.
- Sénoville, M et al. (2012). "Neutron and charged particle identification by means of various detectors". In : *EPJ Web of Conferences*. T. 31. 28. EPJ Web of Conferences, International workshop on Multifragmentation et Related Topics (IWM2011), p. 11. doi : <http://dx.doi.org/10.1051/epjconf/20123100028>.
- Taylor, C. J. et al. (1951). "Response of Some Scintillation Crystals to Charged Particles". In : *Phys. Rev.* 84 (5), p. 1034–1043. doi : 10.1103/PhysRev.84.1034. url : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.84.1034>.
- Trupke, T., MA Green et P. Würfel (2002). "Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons". In : *Journal of Applied Physics* 92, p. 1668.
- Valeur, B. (2004). *Invitation à la fluorescence moléculaire*. De Boeck Supérieur.

- Vance, Andrew L. et al. (2010). *Final LDRD report : advanced plastic scintillators for neutron detection*. doi : 10.2172/990072. url : <http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/990072>.
- Voltz, R. et G. Laustriat (1968). "Radioluminescence des milieux organiques I. Étude cinétique". In : *J. Phys. France* 29, p. 159–166. doi : 10.1051/jphys:01968002902-3015900. url : <http://dx.doi.org/10.1051/jphys:01968002902-3015900>.
- Voltz, R. et al. (1966). "Influence of the nature of ionizing particles on the specific luminescence of organic scintillators". In : *The Journal of Chemical Physics* 45, p. 3306.
- Winyard, R.A., J.E. Lutkin et G.W. McBeth (1971). "Pulse shape discrimination in inorganic and organic scintillators. I". In : *Nuclear Instruments and Methods* 95.1, p. 141–153. issn : 0029-554X. doi : 10.1016/0029-554X(71)90054-1. url : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0029554X71900541>.
- Wright, G. T. (1953). "Scintillation Response of Organic Phosphors". In : *Phys. Rev.* 91(5), p. 1282–1283. doi : 10.1103/PhysRev.91.1282.2. url : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.91.1282.2>.
- Wright, GT (1956). "Scintillation decay times of organic crystals". In : *Proceedings of the Physical Society. Section B* 69, p. 358.
- Xiaohui, Chen et al. (2013). "Analysis of three digital neutron/gamma discrimination algorithms for liquid scintillation neutron spectrometry". In : *Radiation Measurements* 49.0, p. 13–18. issn : 1350-4487. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.radmeas.2012.12.010>. url : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350448712003599>.
- Zaitseva, N. et al. (2011a). "Pulse Shape Discrimination in Impure and Mixed Single-Crystal Organic Scintillators". In : *Nuclear Science, IEEE Transactions on* 58.6, p. 3411–3420. issn : 0018-9499. doi : 10.1109/TNS.2011.2171363.
- Zaitseva, N. P. et al. (2009). "Neutron detection with single crystal organic scintillators". In : *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series*. T. 7449. Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series. doi : 10.1117/12.829870.
- Zaitseva, Natalia et al. (2011b). "Application of solution techniques for rapid growth of organic crystals". In : *Journal of Crystal Growth* 314.1, p. 163–170. issn : 0022-0248. doi : 10.1016/j.jcrysgro.2010.10.139. url : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024810008870>.
- Zaitseva, Natalia et al. (2012). "Plastic scintillators with efficient neutron/gamma pulse shape discrimination". In : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 668, p. 88–93. issn : 0168-9002. doi : 10.1016/j.nima.2011.11.071. url : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168900211021395>.
- Zhmurin, P.N. et al. (2014). "Plastic scintillator for pulse shape neutrons and gamma quanta discrimination". In : *Radiation Measurements* 62.0, p. 1–5. issn : 1350-4487. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.radmeas.2014.03.001>.

doi.org/10.1016/j.radmeas.2013.12.013. url : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350448713003946>.