



Etude des phénomènes photophysiques de la discrimination entre neutrons rapides et photons gamma dans les scintillateurs plastiques

Eva Montbarbon

► To cite this version:

Eva Montbarbon. Etude des phénomènes photophysiques de la discrimination entre neutrons rapides et photons gamma dans les scintillateurs plastiques. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Saclay (COmUE), 2017. Français. NNT : 2017SACLN040 . tel-01685285

HAL Id: tel-01685285

<https://theses.hal.science/tel-01685285>

Submitted on 16 Jan 2018

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.

Etude des phénomènes photophysiques de la discrimination entre neutrons rapides et photons gamma dans les scintillateurs plastiques

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée au CEA LIST

École doctorale n°573 : Interfaces
Spécialité de doctorat : Milieux denses et matériaux

Thèse présentée et soutenue à Gif-sur-Yvette, le 3 octobre 2017, par

Eva MONTBARBON

Composition du Jury :

Isabelle LAMPRE Professeur, Université Paris-Sud (LCP)	Président
Sébastien CHENAIS Maître de conférences, Université Paris 13 (LPL)	Rapporteur
Christophe DUJARDIN Professeur, Université Lyon 1 (ILM)	Rapporteur
Franck DELAUNAY Maître de conférences, ENSICAEN (LPC)	Examineur
Matthieu HAMEL Ingénieur, CEA Saclay (LCAE)	Examineur
Robert PANSU Directeur de recherche, ENS Paris-Saclay (PPSM)	Directeur de thèse

A Cocotte, Kiki, Moune, Papou et les “JRGR”

Remerciements

La thèse étant un lieu de rencontres foisonnantes, je tiens à remercier pléthore de personnes diverses et variées. Et je tiens, par la même, à m'excuser des longueurs qui vont suivre.

Je tiens d'abord à exprimer toute ma gratitude aux membres du jury Isabelle LAMPRE, Sébastien CHENAIS, Christophe DUJARDIN, Franck DELAUNAY d'avoir jugé ces travaux.

Je souhaite remercier chaleureusement mon directeur de thèse Robert PANSU pour sa bienveillance et sa patience, notamment quant à mon apprentissage de la photophysique. Merci pour le suivi et les échanges réguliers !

Matthieu HAMEL, respect pour ton encadrement pendant ces trois (voire plus !) années ! Nous avons rencontré quelques galères et ça n'a pas toujours été facile de jongler avec l'alignement des planètes pour faire discriminer des scintillateurs qui *a priori* ne le souhaitaient pas...Merci d'avoir voulu m'inculquer ton professionnalisme et ton soin à bien faire le travail. Merci de m'avoir poussée à me dépasser !

Un grand merci à Dominique TROMSON pour toutes les discussions scientifiques (ou non !). Je te souhaite bonne chance pour la suite des travaux sur les scintis ! Merci également à Marie-Noëlle AMIOT, Jean-Louis MARIGNIER et Thierry MONTAGU, qui, dans des domaines très différents, ont rendu cette thèse pluridisciplinaire très riche, que ce soit en réalisant de la RPE avec des REP, en faisant laser des scintis puis en grattant leur surface pour récupérer le signal, ou enfin en menant des calculs de 10 lignes avec des fonctions alambiquées !

Spéciale dédicace à Manu « Claudy » ROHEE, avec qui on n'a jamais mis toutes les frites dans le même sachet (ou l'inverse, on ne sait plus...). Merci pour le tuyau du stage de M2 et pour ta rassurante compagnie, au labo ou au bistro !

Big up à Amélie GRABOWSKI, co-bureau d'un jour, co-bureau de toujours ! Ça a été un régal de partager ce bureau des pleurs en pièce 8 avec toi, entourée de Josette, José, Josiane et les autres... Merci pour ton oreille attentive de chaque instant. Je crois que Matthieu n'avait pas imaginé à quel point le compagnonnage fonctionnerait bien... Je te souhaite plein de courage pour ton retour au labo. Ne t'inquiète pas, « les scintis, c'est exquis » : tu t'en sortiras très bien !

Un grand merci à Vincent SCHOEPPF pour ton humour décalé (que je n'ai pas compris tout de suite d'ailleurs) et ton amitié indéfectible !

Pour paraphraser Robert : bravo Romu, merci Romu (WOO) ! Tu as été le premier à croire en mes compétences transversales, à savoir le roller et le ski. Au plaisir de se retrouver sur les pistes avec toi, Matthieu TROCME et tous les autres compagnons ! Comme on dit, à plus sur la voie de bus ! Et « Troc », vielen Dank für unsere Diskussionen über das Schwimmen oder die Komplexität der deutsche Sprache.

Je remercie également Nathalie FEIGUEL, la pro de l'organisation, la spécialiste pour résoudre des situations administratives bouchées, l'experte du remontage de moral ! J'en profite pour adresser un petit clin d'œil à Caroline et Mélissa, toujours disponibles pour papoter !

Je fais un petit coucou aux deux stagiaires que j'ai eu la chance d'encadrer : Elodie MAGNIER et Clara GRIT. J'espère que l'expérience a été enrichissante pour vous ! Pour moi, elle l'a été, et pas seulement grâce à des ordinateurs qui lâchent, des karaokés à tout va, et des préamplis récalcitrants.

Je tiens à saluer les électroniciens Karim BOUDERGUI, Jean-Michel BOURBOTTE, Gwénolé CORRE, Hassen HAMRITA, Vladimir KONDRASOV, Yoann MOLINE sans qui je n'aurai jamais connu PGN (lire « multivoies »). Merci à Matthieu THEVENIN et Robert FRENCH, j'ai beaucoup apprécié travailler avec vous sur l'HDM !

Merci aussi aux physiciens, notamment Fred CARREL, Adrien SARI, ainsi que Romain COULON et Jonathan DUMAZERT pour l'encadrement du stage. Un grand merci à Clément LYNDE pour la géniale invention - et réalisation - de la Badbox ! Longue vie à elle !

Et merci enfin aux chimistes (ou physico-chimistes, ou chimico-physiciens) Camille FRANGVILLE (alias « opérateur 2 »), Guillaume BERTRAND (« opérateur 3 », si si !), Chrystèle DEHE-PITTANCE (« opérateur 4 » !), et Fabien SGUERRA. Les échanges quasi quotidiens entre physiciens et chimistes ont toujours été très « peace and love », probablement inspirés de la philosophie du cousin POPOP.

Mention spéciale aux amateurs de thé et/ou tisane ainsi qu'aux musiques hétéroclites !

Je conclus en remerciant vivement « les connards », ce groupe de faux Strasbourgeois venus à Paris pour le boulot. Votre soutien plein de bière, de fromage et de charcut' a été salvateur pendant ces trois années de dur labeur.

« Last but not least », des bisous à toute la « mifa » pour leur soutien sans faille !

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Bibliographie de l'introduction	5
I. THEORIE	7
I.1. Introduction.....	7
I.2. Les matériaux scintillants.....	7
I.2.1. Familles de scintillateurs.....	7
I.2.2. Avantages et inconvénients des scintillateurs plastiques	9
I.2.3. Composition d'un scintillateur plastique.....	11
I.2.4. Procédé de fabrication des scintillateurs plastiques	12
I.3. La photoluminescence	14
I.3.1. Les différentes luminescences.....	14
I.3.2. Description des phénomènes photophysiques.....	14
I.3.3. Différences entre la scintillation et la photoluminescence.....	26
I.4. Discrimination entre neutrons rapides et photons gamma	28
I.4.1. Interaction rayonnement/matière	28
I.4.2. Sources employées au laboratoire pour tester les scintillateurs plastiques	31
I.4.3. Théorie de la discrimination entre neutrons rapides et photons gamma.....	33
I.4.4. Etat de l'art des scintillateurs plastiques discriminant les neutrons rapides et les photons gamma.....	37
I.4.5. Comparaison des scintillateurs plastiques avec d'autres détecteurs.....	54
Bibliographie du chapitre I.....	55
II. CARACTERISATION DE SCINTILLATEURS PLASTIQUES.....	61
II.1. Introduction.....	61
II.2. Analyses photoluminescentes.....	61
II.2.1. Spectrométrie d'absorption.....	61
II.2.2. Spectrométrie de fluorescence.....	63
II.3. Analyse par rayonnements ionisants	65
II.3.1. Radioluminescence.....	65
II.3.2. Spectrométrie gamma	66
II.3.3. Mesures de discrimination neutron/gamma	74
II.4. Critères industriels de discrimination neutron/gamma.....	80

II.4.1. Le facteur de mérite.....	80
II.4.2. Sensibilité aux neutrons.....	82
II.4.3. Sélectivité vis-à-vis des photons gamma	83
Bibliographie du chapitre II.....	85
III. ALGORITHMIQUE	87
III.1. Introduction.....	87
III.2. Etat de l'art des algorithmes de discrimination neutron/gamma par PSD.....	88
III.2.1. Méthodes temporelles.....	88
III.2.2. Méthodes fréquentielles.....	95
III.2.3. Méthodes d'apprentissage.....	97
III.2.4. Conclusions	101
III.3. Implémentation de l'algorithme de comparaison de charges.....	104
III.3.1. Lien avec la photophysique	104
III.3.2. Description du code	104
III.3.3. Critères de discrimination neutron/gamma évalués par le code.....	109
Bibliographie du chapitre III	111
IV. INFLUENCE DES PARAMETRES INTRINSEQUES AUX SCINTILLATEURS PLASTIQUES SUR LA DISCRIMINATION NEUTRON/GAMMA.....	115
IV.1. Liste des paramètres influençant la discrimination n/γ.....	115
IV.2. Présentation des paramètres intrinsèques aux scintillateurs plastiques influençant la discrimination neutron/gamma	116
IV.2.1. Présentation et justification.....	116
IV.2.2. Fixation de paramètres	117
IV.3. Etude de l'influence de paramètres sur les propriétés discriminantes des scintillateurs plastiques.....	117
IV.3.1. Reproductibilité des matériaux	118
IV.3.2. Influences du volume et du fluorophore secondaire sur les propriétés discriminantes des scintillateurs plastiques	121
IV.3.3. Interprétation des résultats de discrimination n/γ.....	139
IV.3.4. Conclusions	144
Bibliographie du chapitre IV.....	145
V. UN SCINTILLATEUR UNITAIRE	147
V.1. Introduction	147
V.2. Scintillation d'un système unitaire liquide	147
V.2.1. Introduction.....	147
V.2.2. Etat de l'art des solvants.....	149
V.3. Scintillation d'un corps pur solide	154
V.4. Conclusions.....	157

Bibliographie du chapitre V.....	158
VI. INFLUENCE DE PARAMETRES EXTRINSEQUES AUX SCINTILLATEURS PLASTIQUES SUR LA DISCRIMINATION NEUTRON/GAMMA.....	159
VI.1. Présentation de ces paramètres.....	159
VI.2. Influence d'une irradiation sur les propriétés de discrimination neutron/gamma d'un scintillateur plastique.....	160
VI.2.1. Contexte	160
VI.2.2. Bibliographie	161
VI.2.3. Matériel et stratégie d'expérience.....	163
VI.2.4. Résultats.....	165
VI.2.5. Conclusions	176
Bibliographie du chapitre VI.....	177
VII. UNE NOUVELLE THEORIE PHOTOPHYSIQUE.....	181
VII.1. Introduction.....	181
VII.2. Bibliographie : photophysique de l'anthracène	184
VII.2.1. Introduction	184
VII.2.2. Fission d'états singulets	185
VII.2.3. Absorption de deux photons.....	186
VII.2.4. Annihilation singulet – singulet.....	186
VII.2.5. Annihilation triplet-triplet	187
VII.3. Observation des signaux de fluorescence	188
VII.3.1. Introduction	188
VII.3.2. Déclins de fluorescence de scintillateurs liquides.....	190
VII.3.3. Déclins de fluorescence de scintillateurs plastiques.....	194
VII.3.4. Interprétation des signaux de fluorescence	198
VII.3.5. Système ternaire.....	201
VII.4. Mesures d'absorption transitoire.....	202
VII.4.1. Solution de cyclohexane et biphényle.....	202
VII.4.2. Solution de cyclohexane et PPO	204
VII.4.3. Interprétation des signaux d'absorption transitoire	205
VII.4.4. Conclusions de l'expérience.....	207
VII.5. Conclusions et perspectives	208
Bibliographie du chapitre VII.....	209
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	211

Table des figures

Figure I.1 : Représentation topologique des matrices et solutés fluorescents composant les scintillateurs plastiques.....	12
Figure I.2 : Représentation topologique, HOMO et LUMO du formaldéhyde	16
Figure I.3 : Exemple d'un diagramme de Perrin-Jablonski.....	18
Figure I.4 : Diagramme de Perrin-Jablonski simplifié avec les constantes cinétiques.....	22
Figure I.5 : Illustration du transfert de Förster.....	23
Figure I.6 : Illustration du transfert de Dexter pour une transition singulet-triplet.....	24
Figure I.7 : Schéma résumant l'annihilation triplet-triplet.....	25
Figure I.8 : Schéma des spectres d'absorption et d'émission du fluorophore primaire et du fluorophore secondaire.....	27
Figure I.9 : Contributions des différents processus de l'interaction gamma/matériau en fonction du numéro atomique de l'absorbant	30
Figure I.10 : Sources gamma employées au laboratoire pour caractériser les scintillateurs plastiques	32
Figure I.11 : (Haut) Désintégrations de Cf-252 - (Bas) Spectres des sources artificielles de neutrons[25].....	33
Figure I.12 : Schéma représentant les différentes zones d'activation primaires après irradiation d'un scintillateur organique[27].....	34
Figure I.13 : Pouvoir d'arrêt sur les électrons atomiques du polystyrène irradié par des protons ou des électrons.....	36
Figure I.14 : (Gauche) Photographie du blanchiment du plastique 77. - (Droite) Diagramme bi-paramétrique du Plastique 77 préparé au LCAE (irradiation $^{241}\text{AmBe}$)[35].....	38
Figure I.15 : Photographie d'un scintillateur composite composé de cristaux de p-terphényle (crédit NCBJ).....	41
Figure I.16 :(Gauche) Structure chimique du liquide ionique OxImC ₁₆ -PF ₆ . - (Droite) Diagramme bi-paramétrique de ce liquide ionique (crédit IPHC).....	41
Figure I.17 : (Gauche) Influence de la concentration massique en PPO sur les capacités de discrimination neutron/gamma du scintillateur. - (Droite) Photographie du scintillateur préparé par Zaitseva et al.[54]	43

Figure I.18 : (Gauche) Photographie du scintillateur discriminant les neutrons rapides et photons gamma d'Hamel et al. (103 mm x 114 mm). - (Droite) Diagramme bi-paramétrique du scintillateur de même composition chimique, mais dans des dimensions plus faibles (75 mm x 75 mm). ...	45
Figure I.19 : Fluorophores primaires testés s'appuyant sur la formulation chimique du PPO.....	46
Figure I.20 : (Gauche): Dérivé du p-terphényle (mopPTP) discriminant le mieux les neutrons rapides des photons gamma[69] - (Droite) Structure topologique du DPA-DHS[71]	47
Figure I.21 : Diagramme de Perrin-Jablonski expliquant le transfert de l'énergie du triplet au complexe organométallique phosphorescent. Dans ces complexes, la plus basse transition est souvent de nature MLCT (« Metal-to-Ligand Charge Transfer »)[72]	48
Figure I.22 : (Gauche) Formulation topologique du complexe d'Iridium [Ir(ppy-F ₂) ₂ (F ₂ -pic)] - (Droite) Photographie de scintillateurs PVT dopés à ce complexe d'Iridium[72] - (Bas) Discrimination spectrale (SSD) du scintillateur PVK et [Ir(ppy) ₂ (acac)][72].....	49
Figure I.23 : Formules topologiques du DMDPA et de l'Eu(DBM) ₃ Phen[79].....	50
Figure II.1 : Spectres d'absorption du POPOP : en liquide (gauche) : 1,7.10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ , trajet optique 1 cm en plastique (droite) : 3,6.10 ⁻³ mol.L ⁻¹ , trajet optique 1,5 cm	63
Figure II.2 : (Haut) Schémas de positionnement de l'échantillon plastique en spectrométrie d'émission - (Bas) Absorbance et fluorescence du scintillateur REP	64
Figure II.3 : Schéma du montage de radioluminescence	66
Figure II.4 : Schéma de principe des deux chaînes d'acquisition	66
Figure II.5 : Rendement quantique en fonction de la longueur d'onde selon la nature de la photocathode (Hamamatsu)	68
Figure II.6 : Spectre gamma du BC-408 en présence de la source Cr-51 (en pointillés). La ligne pleine correspond au spectre obtenu après la projection des données de coïncidence à partir de 178 keV. [7].....	73
Figure II.7 : Montage de discrimination neutron/gamma analogique du LCAE[8].....	75
Figure II.8 : (Gauche) schéma du détecteur - (Droite) simulation d'une séquence d'évènements avec un compteur paralysable et un non-paralysable	77
Figure II.9 : Diagramme bi-paramétrique et coupe PSD pour évaluer la FoM	81
Figure III.1 : (Haut) Schéma descriptif du placement des bornes d'intégration pour la CCM - (Bas) FoM obtenue en fonction des positions des portes lente et totale d'intégration pour le scintillateur EJ-299-34 reproduit au laboratoire (Ø 42 mm x e 35 mm).....	90
Figure III.2 : Schéma de ZCO[2]	91
Figure III.3 : Schéma descriptif de la PGA.....	92
Figure III.4 : Schéma descriptif de l'IRT[12].....	92

Figure III.5 : Histogrammes 2D gamma et {neutron + gamma}	94
Figure III.6 : Fonction d'échelle appliquée aux impulsions neutron et gamma[16]	97
Figure III.7 : Schéma du fonctionnement d'un réseau de neurones	98
Figure III.8 : Schéma de fonctionnement d'un SVM	100
Figure III.9 : Exemple d'une impulsion de scintillation recueillie en sortie de PMT	105
Figure III.10 : Diagramme bi-paramétrique d'un scintillateur plastique discriminant	106
Figure III.11 : Exemple de coupe PSD d'un scintillateur plastique	106
Figure III.12 : Zonage d'un diagramme bi-paramétrique. A gauche, illustration d'une zone de confusion. A droite, placement des bornes Dis, Q_{ZC} et Q_{fin}	107
Figure III.13 : Ajustement bi-exponentiel de l'impulsion moyenne neutron d'un scintillateur plastique du laboratoire	108
Figure III.14 : Schéma résumant le travail de l'algorithme implémenté sur Matlab®	110
Figure IV.1 : Liste exhaustive des paramètres influençant les propriétés discriminantes des scintillateurs plastiques	116
Figure IV.2 : Spectres gamma des scintillateurs REP n°1 à 15 soumis à la source de ^{137}Cs ...	118
Figure IV.3 : (Haut) Diagrammes bi-paramétriques des scintillateurs n° 4 (gauche) et 15 (droite) - (Bas) FoM évaluée à toutes les énergies sauf la zone de confusion pour chaque scintillateur REP	119
Figure IV.4 : Diagrammes bi-paramétriques des nouveaux échantillons REP 16 (gauche) et 17 (droite)	120
Figure IV.5 : Concentration massique de POPOP incorporé dans le scintillateur plastique en fonction du trajet optique[6]	122
Figure IV.6 : (Gauche) Spectres d'absorption et d'émission normalisé du POPOP - (Droite) Spectres de radioluminescence des scintillateurs P0,02-V2,5 et P0,02-V88	125
Figure IV.7 : Schéma du montage servant à évaluer les déclins de fluorescence de barreaux plastiques	126
Figure IV.8 : Déclins de fluorescence du P0,02-V88 en fonction de la longueur de scintillateur excitée	126
Figure IV.9 : Colonne gauche : (Haut) Déclins de fluorescence enregistrés pour les 4 scintillateurs plastiques non-percés- (Bas) Schéma de la diffusion de photons dans le matériau. Colonne droite (Haut) Déclins de fluorescence du DPA0,1-V14I en fonction de la longueur de matériau percée – (Bas) Déclins de fluorescence du P0,1-V14I en fonction de la longueur du matériau percée...	128

Figure IV.10 : (Gauche) Schéma de la découpe - (Droite) FoM en fonction de la longueur du matériau pour les 2 scintillateurs DMP0,1-V14I (bleu) et DMP0,2-V14I (orange)	129
Figure IV.11 : Structure topologique de la 3-HF (gauche) et de la PMP420 (droite)	131
Figure IV.12 : FoM et intensité lente divisée par le temps de décroissance lent pour les barreaux plastiques dont le fluorophore secondaire change	133
Figure IV.13 : Diagrammes bi-paramétriques du MSB0,1-V14c (haut) et DPA0,2-V14c (bas) .	134
Figure IV.14 : Rendement lumineux relatif des scintillateurs de 414 cm ³ composés de DiMePOPOP à différentes concentrations massiques	135
Figure IV.15 : Spectres de radioluminescence des scintillateurs Per0,02-V14a et HF0,2-V14a	136
Figure IV.16 : (Gauche) Structure topologique du pérylène – ((Droite) Exemple d'impulsion du Per0,02-V14a en sortie du numériseur	137
Figure IV.17 : Spectres des scintillateurs BC-501A et PMP5-V8 (gauche) et PMP5-V8 et PMP5-V10 (droite).....	137
Figure IV.18 : Diagrammes bi-paramétriques de PMP5-V8 et PMP5-V10.....	138
Figure IV.19 : Diagramme bi-paramétrique du PMP20-V12,5I	138
Figure IV.20 : Spectres de fluorescence des scintillateurs liquides composés de 0,1 % m de : bis-MSB(haut – gauche), 9,10-DPA (haut – droite) et POPOP (bas)	140
Figure IV.21 : (Gauche) Spectre de fluorescence de la solution {biphényle + POPOP} comparé au spectre du POPOP connu - (Droite) Spectre de l'état triplet du POPOP obtenu grâce aux mesures d'absorption transitoire.....	142
Figure IV.22 : Signal de fluorescence de la solution {fluorophore primaire biphényle + POPOP} ajusté par l'équation de Bernoulli	142
Figure IV.23 : Déclins de fluorescence, d'absorption et du carré de l'absorption du POPOP dans la solution.....	143
Figure V.1 : Structure topologique de l'EHCz	148
Figure V.2 : Structures topologiques des solvants traditionnels en fluorescence (de gauche à droite) : xylène(s), pseudocumène, diisopropylnaphtalène, 4-isopropylbiphényle et 1-méthylnaphtalène	148
Figure V.3 : Spectres de radioluminescence des solvants.....	151
Figure V.4 : (Gauche) Spectre d'absorption de l'EHCz pur et spectres de fluorescence de l'EHCz à 3 concentrations molaires : Pur (bleu), 10 ⁻² mol/L (vert) et 10 ⁻⁴ mol/L (rouge) - (Droite) TCSPC de ces solutions d'EHCz aux mêmes concentrations molaires.....	152

Figure V.5 : Spectres de radioluminescence de solutions d'EHCz diluées à différents pourcentages volumiques dans du p-xylène.....	152
Figure V.6 : Spectres gamma du BC-501A, EHCz pur, 4-iPrBiph et 1-MeNapht	153
Figure V.7 : Diagrammes bi-paramétriques du BC-501A (haut) et de l'EHCz pur (bas) réalisée avec un protocole opératoire identique	154
Figure V.8 : Structure topologique du PVK.....	155
Figure V.9 : (Gauche) Spectres de fluorescence des scintillateurs plastiques contenant différentes concentrations massiques d'EHCz comme fluorophore primaire (1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30 et 40 % m).....	156
Figure VI.1 : Influence du fluorophore secondaire sur le rendement lumineux d'un scintillateur après irradiation : A) scintillateur binaire, i.e. sans fluorophore secondaire, B) scintillateur ternaire, avec fluorophore secondaire[10]	161
Figure VI.2 : Formules topologiques de la 3-hydroxyflavone et de la 2-([1,1'-biphényl]-4-yl)-3-hydroxy-4H-chromen-4-one	163
Figure VI.3 : Cartographie des isodoses (kerma dans l'air) reçues en différents points de la chambre d'irradiation de l'irradiateur Gammacell®	164
Figure VI.4 : Position du front Compton et largeur à mi-hauteur en fonction de la dose cumulée dans le scintillateur	166
Figure VI.5 : Diagrammes bi-paramétriques et coupes PSD associées du scintillateur 1 soumis à différentes valeurs de dose cumulées.....	167
Figure VI.6 : Photographies des scintillateurs REP 3 et 4 irradiés puis après un temps de recouvrement.....	168
Figure VI.7 : (Haut) FoM moyennée en fonction de la dose cumulée. - (Bas) FoM moyennée en fonction du temps de recouvrement.....	169
Figure VI.8 : Diagrammes bi-paramétriques de l'EJ-200 avant irradiation (haut) et après 10 kGy et 24 heures de recouvrement (bas).....	170
Figure VI.9 : Position du front Compton relative à la position du front Compton à dose nulle en fonction : de la dose cumulée (haut), du temps de recouvrement (bas)	171
Figure VI.10 : Spectres d'absorption avant et après irradiation d'un scintillateur REP.....	172
Figure VI.11 : Amplitude du spectre de RPE corrigée par la masse de l'échantillon. Echantillons 1, 2 et 3 irradiés à 1 kGy (gauche); échantillons 4, 5 et 6 irradiés à 10 kGy (droite).	172
Figure VI.12 : Spectres de radioluminescence d'un scintillateur REP avant et quelques jours après irradiation	173
Figure VI.13 : Illustration de la chromatographie sur couche mince réalisée sur le scintillateur REP broyé et filtré	174

Figure VI.14 : Schéma réactionnel proposé pour expliquer les fragments obtenus en spectrométrie de masse	175
Figure VII.1 : Schéma des éléments présents sur ELYSE	181
Figure VII.2 : (Haut) Schéma de la caméra à balayage de fentes utilisée à ELYSE[3] - (Bas) Spectre 3D du scintillateur liquide {xylène + 20 % m biphényle + 0,1 % m POPOP} obtenu avec la caméra à balayage de fentes	182
Figure VII.3 : Photographie du montage réalisé à ELYSE	188
Figure VII.4 : Energie du laser à l'échantillon en fonction de la densité neutre placée devant ..	190
Figure VII.5 : Spectres 3D de fluorescence des solutions 1, 2, 3, et 7	191
Figure VII.6 : (Haut) Déclins de fluorescence de la solution 2 aux longueurs d'onde 302 nm et 394 nm en fonction de la densité de puissance laser - (Bas) Déclins de fluorescence de la solution 4 à la longueur d'onde de 314 nm en fonction de la densité de puissance laser	192
Figure VII.7 : (Haut) Déclins de fluorescence des solutions 5 (gauche) et 6 (droite) à la longueur d'onde 316 nm en fonction de la densité de puissance laser - (Bas) Temps de décroissance et intensités relatives associées des solutions 5 (haut) et 6 (bas) obtenus par ajustement	193
Figure VII.8 : Déclins de fluorescence pour les scintillateurs B1, B2, B3 et B4 à la longueur d'onde 316 nm	195
Figure VII.9 : Déclins de fluorescence pour les scintillateurs P1, P2, P3 et P4 à la longueur d'onde du maximum du spectre à différentes puissances laser	196
Figure VII.10 : Spectrométries 3D réalisées successivement sur l'échantillon plastique B4 pour recouvrir son émission de fluorescence.....	198
Figure VII.11 : Coefficients d'ASS pour les familles de scintillateurs plastiques B et P en fonction de la densité neutre appliquée devant le laser	200
Figure VII.12 : Amplitude maximale des déclins de fluorescence des scintillateurs P2, P3 et P4 en fonction de l'énergie du laser	200
Figure VII.13 : Spectres 2D de la solution 7 pour différentes énergies délivrées par le laser (DN allant de 0 à 1,3).....	201
Figure VII.14 : Spectres 3D d'absorption transitoire de la solution 1 {cyclohexane + biphényle} : (Gauche) enregistrement sur 10 ns. (Droite) enregistrement sur 50 ns.....	203
Figure VII.15 : (Haut - gauche) spectres d'absorption des états singulets et triplets de la solution 1 {cyclohexane + biphényle} ; Signal d'absorption en fonction du temps à : (haut – droite) 302 nm ; (bas – gauche) 356 nm ; (bas – droite) 370 nm.....	204
Figure VII.16 : (Gauche) Spectre 3D d'absorption transitoire de la solution 2 {cyclohexane + PPO} - (Droite) Cinétiques d'absorption de la solution 2 à 443 et 530 nm avec le déclin de fluorescence de cette solution.....	205

Figure VII.17 : (Gauche) Distances de saut de l'excitation en fonction de la concentration massique de biphényle et PPO - (Droite) Coefficient de diffusion totale dans les solutions 1 (biphényle) et 2 (PPO) en fonction de la concentration massique de biphényle et PPO.....206

Figure 0.1 : Schéma des transferts photophysiques ayant lieu dans un scintillateur plastique après irradiation neutron et gamma216

Liste des tableaux

Tableau 0.1 : Réactions de capture neutronique et sections efficaces des absorbeurs de neutrons	2
Tableau I.1 : Tableau résumant les propriétés de scintillateurs organiques selon des critères économiques et de performance	10
Tableau I.2 : Distances de Förster entre deux molécules de fluorophores primaires ou entre un fluorophore primaire et un fluorophore secondaire.....	28
Tableau I.3 : Classification des neutrons selon leur énergie.....	31
Tableau I.4 : Efficacités de détection neutronique du Plastique 77 en comparaison avec le stilbène et le NE-213[5]	38
Tableau I.5 : Propriétés de discrimination neutron/gamma de la famille de l'EJ-299-33	44
Tableau I.6 : Propriétés scintillantes et discriminantes des scintillateurs plastiques de Zhmurin et al. [68].....	47
Tableau I.7 : Caractéristiques principales des scintillateurs plastiques développés par différentes équipes.....	53
Tableau II.1 : Principales caractéristiques des PMT utilisés au laboratoire.....	69
Tableau II.2 : Caractéristiques principales des numériseurs du laboratoire.....	78
Tableau III.1 : Liste des algorithmes de PSD les plus employés en scintillation organique avec leurs avantages et inconvénients.....	103
Tableau IV.1 : Liste des réflecteurs diffusants et spéculaires employés pour couvrir les scintillateurs	117
Tableau IV.2 : Position du front Compton (canal) pour chaque scintillateur REP relative à celle de REP-1	118
Tableau IV.3 : Liste des scintillateurs plastiques du laboratoire.....	123
Tableau IV.4 : Décalage de Stokes et rendement lumineux relatif à un scintillateur plastique composé de PMP420 pour les molécules suivantes : PMP420, PMP410 et 3-HF[9]	131
Tableau IV.5 : Critères évalués pour les barreaux plastiques dont seul le fluorophore secondaire varie : temps de décroissance rapide et lent, intensité relative lente et FoM.....	132

Tableau IV.6 : Valeurs de FoM pour les scintillateurs plastiques de volume 14 cm ³ et de géométrie compacte comparées aux FoM obtenues pour les scintillateurs de même volume mais de géométrie longue.....	133
Tableau IV.7 : FoM des scintillateurs de volume 414 cm ³ dont la concentration massique en DiMePOPOP varie.....	135
Tableau V.1 : Caractéristiques physico-chimiques principales des solvants utilisés en scintillation liquide	150
Tableau VI.1 : Liste des fragments possibles du scintillateur REP identifiés par spectrométrie de masse haute résolution.....	175
Tableau VII.1 : Liste des valeurs numériques permettant de calculer la densité d'énergie déposée par les photons laser et les neutrons de la source ²⁵² Cf dans un mm de scintillateur plastique	183
Tableau VII.2 : Liste des échantillons liquides testés en spectrométrie d'émission à ELYSE ...	189
Tableau VII.3 : Liste des scintillateurs plastiques binaires testés en spectrométrie de fluorescence 3D	194
Tableau VII.4 : Temps de décroissance et intensités relatives associées estimées par ajustement des déclins de fluorescence des scintillateurs B pour chaque densité neutre appliquée devant le laser.....	195
Tableau VII.5 : Temps de décroissance et intensités relatives associées estimées par ajustement des déclins de fluorescence des scintillateurs P pour chaque densité neutre appliquée devant le laser.....	197
Tableau VII.6 : Liste des scintillateurs liquides binaires testés en absorption transitoire	202

INTRODUCTION GENERALE

Par définition, la détection neutronique consiste à dépister des neutrons dans une ambiance radioactive grâce à un détecteur. La difficulté fondamentale tient à la nature électriquement neutre de cette particule. Ainsi, la détection neutronique repose sur deux étapes successives : la « conversion » des neutrons en une ou plusieurs particules chargées ou en un rayonnement électromagnétique (X , γ) puis la détection de ces produits[1]. La détection neutronique possède plusieurs champs d'application, pour lesquels le développement de systèmes est spécialement adapté[2]. La radioprotection figure parmi les premiers usages. En effet, 10 % des travailleurs confrontés aux rayonnements ionisants sont exposés aux neutrons. Ces employés travaillent essentiellement dans les installations du cycle de l'industrie nucléaire. Sont aussi concernés les personnels travaillant dans le domaine de l'instrumentation nucléaire, et ceux contrôlant des accélérateurs de particules utilisés en médecine, en recherche et en industrie. Avant l'année 2000, la dosimétrie neutron était complémentaire à celle des rayons X et γ , et était comptabilisée dans la dose « corps entier ». La réglementation a ensuite évolué vers un décompte des neutrons séparément de celui des γ . De même, la physique des particules à haute énergie sollicite l'usage de détecteurs de neutrons. A titre d'exemple, les neutrons solaires révèlent l'énergie maximale des protons produits lors d'une éruption solaire. Leur détection est donc capitale pour appréhender ces phénomènes physiques[3]. Le démantèlement d'infrastructures nécessite également des détecteurs de neutrons, car ces mesures nucléaires sont essentielles dans l'optimisation des coûts. Enfin, le dépistage de matériaux nucléaires spéciaux (« SNM » en anglais), *i.e.* l'Uranium-233, l'Uranium-235 ou le Plutonium-239, s'accomplit *via* la détection de neutrons. Ces radioéléments sont utilisés pour la fabrication d'explosifs nucléaires ou de bombes sales grâce à leur nature fissile. L'appellation bombe sale désigne plus généralement tout engin détonant disséminant un ou plusieurs produits nucléaires, radiologiques, biologiques, chimiques et/ou explosifs (« NRBC-E »). Ainsi, le contrôle de matières nucléaires devient essentiel pour réduire la menace terroriste. Afin de se prémunir de ces risques, des détecteurs, et notamment des portiques de contrôle (« Radiation Portal Monitors » en anglais), peuvent être placés aux frontières d'états. Dans ce cadre, des programmes de recherche et développement en lien avec les risques NRBC-E ont été financés. La stratégie française vise d'ailleurs à participer au renforcement actuel de la politique de sécurité de l'Europe[4].

La détection spécifique de neutrons s'effectue majoritairement grâce à un compteur proportionnel à Hélium-3. Le neutron interagit avec l'Hélium-3 et donne naissance à du Tritium (Hydrogène-3) et un proton (*cf.* Tableau 0.1). Son fonctionnement se fonde sur le processus d'ionisation gazeuse. En effet, si le tube d'Hélium-3 est mis à proximité d'une source neutronique, les protons produits par la capture des neutrons ioniseront les atomes de gaz adjacents. Ces charges accélérées par un champ électrique ioniseront à leur tour d'autres atomes du gaz : c'est le principe d'avalanche. Les charges collectées grâce au champ électrique appliqué au détecteur constituent le signal mesurable, dont l'amplitude est proportionnelle à l'énergie du neutron

incident[5]. La nature de ce gaz étant peu dense, cela le rend quasiment insensible aux photons gamma.

Deux problématiques distinctes sont intrinsèquement liées à la détection neutronique par un compteur à Hélium-3. Premièrement, l'annonce de la pénurie de ce gaz depuis plus d'une dizaine d'années exige d'élaborer des alternatives aussi fiables et performantes pour la détection de neutrons. L'unique méthode pour obtenir de l'Hélium-3 est la désintégration β du Tritium. Seuls la Russie, le Canada et les Etats-Unis en produisent grâce au démantèlement de leur réserve nucléaire. Suite aux attentats du 11 septembre 2001, les Etats-Unis ont restreint leur exportation d'Hélium-3, causant ainsi une nette augmentation du prix au litre. Pour illustration, le litre de ce gaz valait 40 à 85 \$ avant 2008, puis son prix a atteint 25000 \$ en 2012[6]. En outre, il faut différencier les neutrons selon leur énergie : ceux dont l'énergie est inférieure à 0,5 keV sont nommés *lents* tandis que les autres sont considérés comme *rapides*. La section efficace de l'Hélium-3 pour les neutrons lents, c'est-à-dire la probabilité de capture des neutrons lents par ce gaz, est l'une des plus élevées selon les absorbeurs de neutrons existants, justifiant ainsi l'hégémonie des compteurs proportionnels à Hélium-3 comme détecteurs neutroniques (cf. Tableau 0.1). En réalité, la probabilité de capture des neutrons par les noyaux évolue de façon inversement proportionnelle à l'énergie des neutrons incidents. Afin de maximiser l'efficacité de capture par le détecteur, il est préférable de ralentir les neutrons incidents par diffusion élastique. Les détecteurs sont alors munis d'un modérateur riche en atomes d'hydrogène, mais volumineux. En raison de la difficulté à approvisionner l'Hélium-3 en Europe, des compteurs proportionnels à dépôt de Bore ou employant du gaz BF₃, des chambres à fission, des semi-conducteurs et des scintillateurs (in)organiques dopés figurent parmi les technologies prépondérantes de remplacement[7]. Enfin, ces neutrons lents présentent un mouvement brownien, rendant impossible la localisation du flux émis. Par ailleurs, ils ont perdu leur énergie au fil de diffusions élastiques et inélastiques, l'identification de radionucléides émetteurs devient alors inaccessible.

Isotope	Réaction de capture neutronique	Section efficace neutrons thermiques (Barns – 10 ⁻²⁸ m ²)	Abondance isotopique (%)
³ He	${}^3\text{He} + n \rightarrow {}^3\text{H} + {}^1_0\text{p}$	5327	0,000137
⁶ Li	${}^6\text{Li} + n \rightarrow {}^3\text{H} + \alpha (4,78 \text{ MeV})$	950	7,5
¹⁰ B	${}^{10}\text{B} + n \rightarrow {}^7\text{Li}^* + \alpha + 2.8 \text{ MeV} \rightarrow {}^7\text{Li} + \alpha + \gamma (0,48 \text{ MeV})$	3840	19,9
¹¹³ Cd	${}^{113}\text{Cd} + n \rightarrow {}^{114}\text{Cd} + \gamma's (9 \text{ MeV})$	30000	12,2
¹⁵⁵ Gd	${}^{155,157}\text{Gd} + n \rightarrow {}^{156,158}\text{Gd}^* \rightarrow {}^{156,158}\text{Gd} + e^- + \gamma's (8 \text{ MeV})$	56000	14,7
¹⁵⁷ Gd		254000	15,7

Tableau 0.1 : Réactions de capture neutronique et sections efficaces des absorbeurs de neutrons

Dans ce contexte, la détection de neutrons *rapides* paraît plus alléchante, car elle répond exactement aux inconvénients techniques associés aux neutrons *thermiques*. L'une des technologies employée est la scintillation[8]. Deux catégories de scintillateurs se distinguent : les

scintillateurs organiques, comprenant les scintillateurs liquides, plastiques, ainsi que les monocristaux, et les scintillateurs inorganiques. Pour rappel, un scintillateur est un matériau émettant de la lumière suite à l'absorption d'un rayonnement ionisant. Ce flux de photons de scintillation, qu'il soit d'origine moléculaire (pour les scintillateurs organiques) ou cristalline (pour les scintillateurs inorganiques) est ensuite analysé, permettant ainsi de dépister une source radioactive. Le cristal inorganique le plus répandu est l'iodure de sodium dopé au thallium NaI(Tl). Le souci majeur des matériaux inorganiques est leur coût de fabrication élevé et la complexité de leur croissance. Au contraire, les scintillateurs organiques affirment leur compétitivité par la facilité de leur préparation et leur prix réduit[9]. Ils peuvent également être façonnés dans des géométries variables, particulièrement les scintillateurs plastiques. Ces arguments techniques leur ont valu de nombreux développements ainsi que des modifications chimiques importantes pour répondre aux besoins de la détection neutronique[10]. Pour l'heure, uniquement deux scintillateurs plastiques ont été commercialisés, par Eljen Technology[11] et Amcrys.

Une émission de neutrons par une source radioactive s'accompagne inmanquablement de photons γ . Or, ce flux photonique fluctue et il ne suffit pas de le retrancher au signal neutronique analysé. C'est alors que les détecteurs envisagés doivent séparer ces deux signaux : ce procédé consiste en la discrimination entre neutrons rapides et photons γ . Les scintillateurs organiques, notamment les plastiques, sont par essence des matériaux hydrogénés. La diffusion élastique sur des noyaux cible tel l'hydrogène est un processus dominant. Les protons de recul constituent, par leurs interactions dans le matériau, le signal détectable. De fait, les protons de recul livrent leur énergie aux molécules du milieu, plaçant celles-ci dans un état excité. De leur désexcitation peut alors naître un photon dit de scintillation. Par définition, la fluorescence, la phosphorescence et la fluorescence retardée se réfèrent à des interactions entre niveaux d'énergie discrets différents. L'expérience de la discrimination neutron rapide/photon gamma s'établit sur le principe suivant : la fluorescence retardée est synonyme d'une interaction entre un neutron et le matériau, tandis que le photon γ aura tendance à donner naissance à des photons prompts[12]. Ainsi, la discrimination neutron/gamma se fonde sur une différence temporelle entre deux émissions de photons de scintillation différentes. La technique de séparation consiste à analyser physiquement cette disparité temporelle : c'est le principe de la discrimination par forme d'impulsion (« Pulse Shape Discrimination », en anglais)[13].

Les enjeux liés à la détection neutronique grâce à la scintillation plastique sont multiples. Au préalable, la complexité chimique du matériau plastique, composé habituellement de trois molécules distinctes, impose de tester invariablement ces différentes compositions afin d'identifier celle donnant la meilleure efficacité de détection neutronique. Elle exige également d'appréhender les phénomènes photophysiques responsables de cette efficacité de détection. Or, les processus photophysiques sont encore peu compris actuellement. La première interprétation probante de la discrimination entre neutrons rapides et photons γ a été relatée par Voltz et Laustriat vers la fin des années 1960[14]. La photophysique est donc la clé de compréhension de la discrimination neutron/gamma. Il devient indispensable de caractériser de manière exhaustive des scintillateurs plastiques dans lesquels différents constituants chimiques ont été incorporés, afin d'appréhender les transferts énergétiques sous-jacents. Cette caractérisation se réalise à l'aide de différents bancs de détection et outils, et permettent notamment d'évaluer le rendement lumineux, la longueur d'onde d'émission, l'absorbance du matériau ainsi que sa séparation neutron rapide/gamma. Ces résultats établissent de nouvelles hypothèses sur les processus responsables de la discrimination neutron/gamma. Associée à une

meilleure appréhension, des nouvelles générations de scintillateurs plastiques pourraient voir le jour. Toutefois, le défi de ces travaux de thèse réside dans la concordance des deux physiques. D'une part, la physique nucléaire se fonde sur l'interaction rayonnement/matière, où l'énergie des particules ionisantes, neutron ou γ , vaut en moyenne 1 MeV. D'autre part, la photophysique détaille des transferts d'énergie entre états excités de l'ordre de l'eV. En outre, la discrimination neutron/gamma donne une réponse globale d'un scintillateur plastique : il est donc véritablement complexe, par la seule mesure de discrimination neutron/gamma, d'appréhender les transferts photophysiques affiliés.

C'est dans ce contexte que le sujet de thèse présenté ici a été conçu. Nous nous attacherons donc à présenter ces travaux en fonction des enjeux définis précédemment.

Le chapitre I rappelle les notions théoriques de la scintillation. Il détaille les phénomènes de photoluminescence, de scintillation et de discrimination entre neutrons rapides et photons γ .

Le second chapitre est dédié à la présentation des outils de caractérisation des matériaux plastiques. Comme dit précédemment, la maîtrise des propriétés physiques des scintillateurs est capitale pour appréhender la photophysique.

Le troisième chapitre se concentre sur les travaux d'algorithmique nécessaires à la discrimination neutron/gamma. Il retrace l'état de l'art des algorithmes et décrit celui qui a été implémenté pour nos applications.

Le chapitre IV porte sur l'influence de paramètres intrinsèques aux scintillateurs plastiques sur leur capacité à discriminer les neutrons rapides des photons gamma. Une liste exhaustive de ces paramètres est révélée et justifiée. L'influence de deux de ces paramètres, à savoir le volume et le fluorophore secondaire (l'un des constituants du scintillateur plastique), est détaillée.

Le chapitre V dépeint la scintillation d'un corps pur, qu'est le *N*-(2-éthylhexyl)carbazole.

A l'instar du chapitre IV, le chapitre VI décrit l'influence de paramètres extrinsèques aux scintillateurs plastiques sur la discrimination entre neutrons rapides et photons gamma. De même que précédemment, ces paramètres sont définis. Puis, la tenue aux irradiations sur les propriétés discriminantes de scintillateurs plastiques est révélée en détails.

Enfin, le chapitre VII exhibe la nouvelle théorie photophysique formulée lors de cette thèse. La compréhension des phénomènes photophysiques a été rendue possible grâce à deux expériences où l'irradiation neutron a été simulée par une excitation laser. La première enregistre des signaux de fluorescence, tandis que la seconde recueille des signaux d'absorption transitoire. Le couplage de ces deux expériences permet de formuler des hypothèses photophysiques responsables de la discrimination neutron/gamma.

Bibliographie de l'introduction

- [1] Y. El Masri, T. Keutgen, and I. Tilquin, "Comment détecter les neutrons ?," 2011.
- [2] A. J. Peurrung, "Recent developments in neutron detection," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 443, no. 2, pp. 400–415, 2000.
- [3] J. A. Lockwood, H. Debrunner, and J. M. Ryan, "The Relationship between Solar Flare Gamma-Ray Emission and Neutron Production," *Sol. Phys.*, vol. 173, pp. 151–176, 1997.
- [4] *Le livre blanc de la défense et sécurité nationale*. 2013.
- [5] G. F. Knoll, *Radiation detection and measurement*, Fourth Ed. 2010.
- [6] G. Aloise and T. M. Persons, "Managing Critical Isotopes: Weaknesses in DOE's Management of Helium-3 Delayed the Federal Response to a Critical Supply Shortage," 2011.
- [7] P. Peerani, A. Tomanin, S. Pozzi, J. Dolan, E. Miller, M. Flaska, M. Battaglieri, R. De Vita, L. Ficini, G. Ottonello, G. Ricco, G. Dermody, and C. Giles, "Testing on novel neutron detectors as alternative to ^3He for security applications," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 696, pp. 110–120, 2012.
- [8] B. D. Milbrath, a. J. Peurrung, M. Bliss, and W. J. Weber, "Radiation detector materials: An overview," *J. Mater. Res.*, vol. 23, no. 10, pp. 2561–2581, 2008.
- [9] D. C. Stromswold, E. R. Siciliano, J. E. Schweppe, J. H. Ely, B. D. Milbrath, R. T. Kouzes, and B. D. Geelhood, "Comparison of Plastic and NaI (TI) Scintillators for Vehicle Portal Monitor Applications," *IEEE Nucl. Sci. Symp. Conf.*, vol. 2, pp. 1065–1069, 2003.
- [10] G. H. V Bertrand, M. Hamel, and F. Sguerra, "Current status on plastic scintillators modifications.," *Chem. Eur. J.*, vol. 20, no. 48, pp. 15660–15685, 2014.
- [11] E. Technology, "EJ-299-33 PSD Plastic Scintillator." [Online]. Available: <http://www.eljentechnology.com/products/plastic-scintillators/ej-299-33a-ej-299-34>.
- [12] F. S. Eby and W. K. Jentschke, "Fluorescent response of NaI(Tl) to nuclear radiations," *Phys. Rev.*, vol. 96, no. 4, pp. 911–922, 1954.
- [13] M. L. Roush, M. A. Wilson, and W. F. Hornyak, "Pulse Shape Discrimination," *Nucl. Instruments Methods*, vol. 31, pp. 112–124, 1964.
- [14] R. Voltz and G. Laustriat, "Radioluminescence des milieux organiques I. Etude cinétique," *Le J. Phys. Fr.*, vol. 29, pp. 159–166, 1968.

I. THEORIE

I.1. Introduction

Un scintillateur se définit comme étant un matériau qui émet de la lumière – précisément, des photons de scintillation – suite à l'absorption d'un rayonnement ionisant. Plus exactement, lorsque le rayonnement ionisant impacte le matériau scintillant, une fraction d'énergie se convertit en états électroniques excités. Ces états sont alors collectés par des centres luminescents. Finalement, une partie de ces états d'énergie excités se désintègrent en émettant un photon. Un scintillateur est immanquablement couplé à un appareil de conversion photon/électron afin d'enregistrer le signal électrique issu des impulsions lumineuses émises par le scintillateur. Ainsi, on nomme détecteur à scintillation l'association d'un scintillateur et du convertisseur, habituellement combiné à une électronique de traitement. Un abus de langage courant consiste à appeler cet assemblage « scintillateur ». Dans ce manuscrit, nous emploierons le terme de scintillateur pour désigner le matériau uniquement et le terme de détecteur pour qualifier l'assemblage réunissant le matériau, le convertisseur photon/électron et l'électronique.

L'un des premiers scintillateurs apte à détecter la radioactivité fut sans doute le spinthariscopes, que Crookes inventa en 1903[1]. Cet instrument se compose d'un écran de sulfure de zinc qui produit des photons de scintillation lorsqu'il est irradié par une source α . A l'époque, les photons de scintillation étaient observés à l'œil nu, bien que cela demandait une certaine pratique. En 1944, Curran et Baker remirent au goût du jour ce détecteur en remplaçant l'œil humain par le photomultiplicateur[2]. De nombreux travaux portèrent sur l'électronique associée, si bien que dans les années 50, les détecteurs à scintillation figuraient parmi les plus fiables et les plus efficaces pour la détection de particules. C'est d'ailleurs toujours le cas aujourd'hui. Ce chapitre s'attache à présenter les différents matériaux scintillants puis à détailler les phénomènes d'émission de photons. Enfin, la discrimination neutron/gamma dans les scintillateurs est explicitée.

I.2. Les matériaux scintillants

I.2.1. Familles de scintillateurs

Les scintillateurs sont principalement répartis dans deux familles distinctes : leur nature est organique (moléculaire) ou inorganique (amorphe ou cristallin). Citons du reste les scintillateurs gazeux et les verres, qui n'appartiennent pas aux catégories citées ci-dessus.

Selon G. Knoll, un scintillateur devient un détecteur performant lorsqu'il respecte les conditions suivantes[3]:

- L'énergie cinétique des particules chargées évoluant dans le matériau scintillant est convertie en lumière à des longueurs d'onde détectables pour les technologies utilisées.
- Le rendement lumineux est le plus élevé possible.
- Le rendement lumineux est constant quelle que soit l'énergie déposée dans le matériau.
- Le milieu est transparent à la longueur d'onde de sa propre émission pour que toute la lumière émise par le scintillateur soit collectée. Ainsi, l'auto-absorption est évitée.
- Les matériaux sont d'une qualité optimale et il doit être possible de les préparer à des tailles variables ($> 1 \text{ m}^2$) afin de les adapter à différentes applications.
- Leur temps de réponse est assez court (quelques nanosecondes) pour permettre l'obtention de signaux rapides.

En pratique, aucun scintillateur ne réunit tous ces critères et le choix d'un scintillateur résulte d'un compromis. En outre, selon la nature du scintillateur, les caractéristiques citées *supra* diffèrent.

Les scintillateurs inorganiques se définissent en deux groupes distincts : les scintillateurs extrinsèques et les matériaux intrinsèques. Les premiers sont majoritaires, et le terme « extrinsèque » se réfère à l'ajout d'un centre d'activation ou dopant. Pour illustration, le Thallium est l'impureté contenue dans le scintillateur inorganique le plus réputé NaI(Tl) (Iodure de Sodium dopé au Thallium). D'autres scintillateurs inorganiques n'appartiennent pas à la première catégorie et sont donc considérés comme scintillateurs intrinsèques, comme le germanate de bismuth BGO ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) ou le fluorure de baryum BaF_2 .

Les scintillateurs inorganiques sont dans l'ensemble employés pour la spectrométrie γ . Effectivement, ils détiennent un pouvoir d'arrêt élevé grâce à leur densité élevée ainsi que leur numéro atomique Z important. Pour illustration, la densité de NaI(Tl) vaut 3,67 et elle peut excéder 7 pour BGO et CdWO_4 . Par ailleurs, leur rendement lumineux est généralement conséquent, leur conférant une bonne résolution énergétique. Par définition, le rendement lumineux est le nombre de photons de scintillation quantifiés en sortie de chaîne de détection par unité d'énergie déposée ; la résolution en énergie est une donnée spectrométrique indiquant la précision avec laquelle une raie d'une désintégration radioactive est mesurée. Le rendement lumineux de l'Iodure de Sodium dopé au Thallium égale $38000 \text{ photons.MeV}^{-1}$, et celui de LaBr_3 mesure $63000 \text{ photons.MeV}^{-1}$. La résolution énergétique du NaI(Tl) s'étend de 5 à 10 %. Cependant, les scintillateurs inorganiques sont souvent hygroscopiques, ce qui implique de les conditionner dans des containers spéciaux n'altérant pas ou très peu la réflexion et la transmission de la lumière émise. Les scintillateurs inorganiques peuvent être fabriqués dans des volumes importants - bien que cela soit plus difficile qu'un scintillateur organique - malgré un coût pouvant s'avérer prohibitif[4]. Certains contiennent du Lithium comme LiI(Eu), qui est un absorbeur de neutrons (cf. Introduction générale) : ils sont alors capables de discriminer les neutrons thermiques des photons gamma. En revanche, la discrimination entre neutrons rapides et photons gamma, qui nous intéresse particulièrement dans ces travaux, est rarement assurée. Seuls les récents scintillateurs $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6(\text{Ce})$ (CLYC) et $\text{Cs}_2\text{LiLaBr}_3(\text{Ce})$ (CLLB), tous deux commercialisés par Saint-Gobain le permettent, mais ils sont limités pour l'heure à des volumes de $12,3 \text{ cm}^3$ ($\varnothing 2,5 \text{ cm} - h 2,5 \text{ cm}$).

Le processus de scintillation inorganique dépend des états d'énergie déterminés par le réseau cristallin du matériau. Le mécanisme de transfert d'énergie est identique à celui ayant lieu dans les semi-conducteurs. Les électrons occupent des niveaux d'énergie discrets. Par suite des interactions entre les atomes du scintillateur, ces niveaux discrets s'élargissent et les électrons occupent des bandes d'énergie permises séparées par des bandes interdites. La bande de valence est la bande la plus haute en énergie à être remplie d'électrons. La bande de conduction est la plus basse en énergie à être libre d'électrons. Pour qu'il y ait conduction et déplacement net de charges, il faut qu'un électron soit promu dans la bande de conduction par une absorption d'énergie. L'électron dans la bande de conduction, mais aussi le trou dans la bande de valence, contribuent à la conduction. L'émission d'un photon survient lorsque l'électron retourne dans la bande de valence. Les dopants ou centres activateurs créent des niveaux dans ce gap entre bande de valence et bande de conduction. Les électrons et les trous s'y trouvent alors confinés, ce qui favorise l'émission du photon. Les photons de scintillation émis ont alors une énergie moindre, correspondant à une longueur d'onde plus élevée ($E = hc/\lambda$). Ainsi, l'auto-absorption est évitée.

Les scintillateurs organiques se subdivisent en plusieurs catégories, qui sont les monocristaux, les liquides et les plastiques. Il existe également des scintillateurs gazeux que nous ne détaillerons pas dans ce mémoire. Eventuellement, une dernière classe de scintillateurs peut se distinguer des précédentes : il s'agit des composites, qui sont l'incorporation de monocristaux (eux-mêmes inorganiques ou organiques) de faible volume dans une matrice inerte. Notons que la photophysique, c'est-à-dire les transferts énergétiques, ayant lieu dans les scintillateurs inorganiques n'est pas la même que dans le milieu organique. La mobilité des charges dans les semi-conducteurs joue un rôle plus important. En revanche, elle est commune à toutes les classes différentes de matériaux organiques. Les avantages et inconvénients des matériaux organiques sont listés et comparés dans le paragraphe suivant. La photophysique sera ensuite explicitée.

1.2.2. Avantages et inconvénients des scintillateurs plastiques

Le Tableau I.1 distingue les monocristaux, liquides et plastiques selon des critères chimiques, des critères de performance, et des critères économiques. Les croix rouges symbolisent ce qui est difficile à réaliser, coûteux ou inadapté, tandis que les marques vertes représentent ce qui est facile, peu cher ou adapté.

Critère	Monocristaux	Liquides	Plastiques
Préparation chimique	✗	✓	~
Point éclair	✓	✗	✓✓✓
Toxicité	✓ ~	✗	✓
Volume	✗	✓	✓
Coût	✗	✓	✓
Vieillessement	✓	✓	~
Sensibilité à l'oxygène (Quenching)	~	✗	✗
Rendement lumineux	✓✓	✓	✓
Discrimination n/γ	✓✓✓	✓✓	?

Tableau I.1 : Tableau résumant les propriétés de scintillateurs organiques selon des critères économiques et de performance

Selon les critères d'ordre chimique, les scintillateurs plastiques paraissent les plus adaptés. Effectivement, leur préparation chimique pour des scintillateurs « classiques » est relativement aisée à réaliser : nous éclaircirons ce point dans le paragraphe 1.2 de ce chapitre. Leur point éclair, qui correspond à la température la plus basse à laquelle il émet suffisamment de vapeurs pour former un gaz qui s'enflamme, est en général assez élevé. A titre d'illustration, les points éclair de l'anthracène, du BC-501A (liquide commercialisé par Saint-Gobain) et de l'EJ-200 valent respectivement 121 °C, 24 °C et environ 350°C. Du reste, les scintillateurs plastiques ne sont pas toxiques et peuvent être manipulés simplement. Les critères d'ordre économiques, que sont le volume, le coût et le vieillissement, penchent en faveur de l'utilisation des scintillateurs plastiques. Ces derniers peuvent être façonnés dans des formes et des tailles variables. Leur coût est très faible en comparaison aux monocristaux puisque leur matière première vaut environ 1 € le kilogramme. En revanche, le vieillissement des matériaux plastiques est peu connu et totalement dépendant de la composition chimique. Deux exemples de vieillissement rapide de scintillateurs plastiques peuvent être cités. Le plastique 77 élaboré par Brooks, premier scintillateur plastique discriminant, était sujet au blanchiment au cours du temps (*cf.* photographie de la Figure I.14[5]). De même, la première version de l'EJ-299-33, dont la composition est de Zaitseva *et al.*, se déformait et blanchissait également[6]. La formulation chimique a été revue et corrigée afin d'endiguer ce phénomène néfaste aux propriétés scintillantes et discriminantes du scintillateur donnant la formulation EJ-299-34. Ce sera plus largement décrit dans la partie 3.3. Le rendement lumineux, indicateur des propriétés scintillantes du matériau fluorescent, est excellent pour les monocristaux : celui de l'anthracène est le plus élevé et est estimé à 15600 photons.MeV⁻¹[7]. Pour comparaison, le liquide de référence BC-501A (anciennement NE-213) émet 78 % du rendement de l'anthracène[8], soit environ 12000 photons.MeV⁻¹. Le scintillateur plastique EJ-200 élaboré par l'entreprise Eljen Technology assure un rendement lumineux de 10000 photons.MeV⁻¹[9]. Enfin, les cristaux ainsi que les liquides discriminent très bien les neutrons rapides et photons γ. Bien que les scintillateurs plastiques soient composés des mêmes molécules scintillantes que les liquides (ce que nous détaillerons dans le paragraphe suivant), leur

pouvoir de séparation neutron/gamma semble plus faible. Le sujet de ce doctorat s'inscrit dans la volonté de comprendre pourquoi la discrimination neutron/gamma dans les scintillateurs plastiques est plus complexe à réaliser afin de surmonter ces problématiques.

I.2.3. Composition d'un scintillateur plastique

Revenons à la définition d'un scintillateur plastique : c'est un matériau radioluminescent, c'est-à-dire qu'il émet des photons de scintillation suite à l'absorption d'un rayonnement ionisant mis à sa proximité. Ce matériau est constitué d'un ou plusieurs solutés fluorescents disposés dans un solvant solide, qui est une matrice polymère. Le dépôt d'énergie dû à l'irradiation d'une source radioactive s'effectue en principe dans le solvant car il est majoritaire en concentration massique. Or, la matrice n'est que peu fluorescente. A titre d'exemple, le rendement quantique du polystyrène, soit le nombre de photons émis par photon absorbé, vaut 0,6 %[10]. Un premier soluté permettant l'essentiel de la fluorescence est donc introduit. Il capture les états excités (et les ions) de la matrice avant que ceux-ci ne se dissipent en chaleur. Il est nommé fluorophore primaire. Enfin, un fluorophore secondaire peut être ajouté au mélange comme « décaleur » de longueur d'onde ou « wavelength shifter » en anglais. Son rôle sera plus amplement décrit dans les paragraphes suivants. Cette seconde molécule fluorescente est introduite en faible quantité par rapport au premier fluorophore. Un scintillateur typique est composé par exemple de polystyrène, *p*-terphényle et POPOP[11]. La représentation topologique des molécules fluorescentes ainsi que les polymères les plus employés au laboratoire est donnée en Figure I.1. Lorsque le matériau est considéré comme pur, c'est-à-dire ne contenant que le polymère, le système est nommé primaire. L'incorporation d'un fluorophore primaire dans la matrice rend le système binaire et l'ajout d'un fluorophore secondaire dans un système binaire donne un système ternaire. Certains systèmes quaternaires, mêlant donc deux fluorophores primaires distincts et un fluorophore secondaire, peuvent éventuellement être préparés. La longueur d'atténuation mesure environ 1 cm pour une matrice plastique uniquement (système unitaire), moins de 0,1 m pour une matrice plastique associée à un fluorophore primaire, et 2 m voire plus pour un système ternaire.

Notons que les molécules fluorescentes identifiées dans ce paragraphe sont identiques à celles introduites dans les scintillateurs liquides, bien que les concentrations massiques soient différentes. Dans le cas de la scintillation liquide, la matrice est un solvant liquide. Parmi les plus usités figurent le xylène et le toluène.

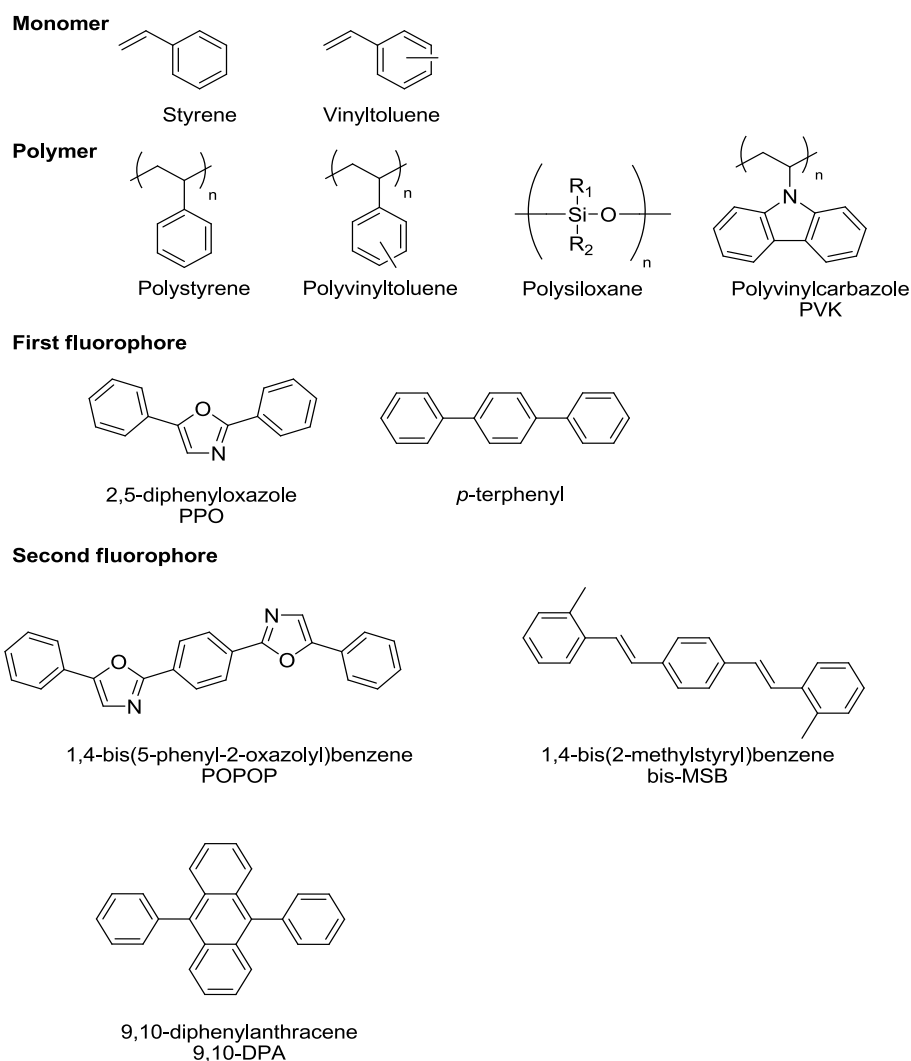


Figure I.1 : Représentation topologique des matrices et solutés fluorescents composant les scintillateurs plastiques

I.2.4. Procédé de fabrication des scintillateurs plastiques

Les scintillateurs plastiques se préparent en deux étapes successives :

- la purification des réactifs,
- le mélange et la polymérisation thermique.

Nous considérons ici que le scintillateur plastique est un système ternaire. Le solvant consiste en un monomère, qui va donc polymériser. Il est généralement à l'état liquide, alors que les solutés sont solides. Les monomères, habituellement le styrène ou le vinyltoluène, ainsi que les fluorophores, sont approvisionnés par l'entreprise de chimie Sigma-Aldrich. Le monomère commercial est stabilisé, c'est-à-dire qu'un inhibiteur de polymérisation a été délibérément introduit pour éviter la polymérisation avant son utilisation. Cet inhibiteur détient une concentration

massique estimée environ à 0,1 % m. Or, cela correspond à la concentration massique moyenne de fluorophore secondaire dans un scintillateur plastique ! Il est donc nécessaire de purifier le solvant afin d'extraire toute trace d'inhibiteur. L'oxygène doit également être éliminé car, en dehors de son effet inhibiteur intrinsèque, il donne naissance à des peroxydes qui provoquent l'extinction de la fluorescence (ou quenching). La purification est effectuée par distillation. En revanche, les fluorophores primaire et secondaire ne réclament pas d'être purifiés. En effet, l'entreprise qui les approvisionne indique qu'ils sont purs à 99 %, ce qui se rapporte donc à 1 % d'impuretés. Dans le cas de scintillateurs plastiques discriminant les neutrons des γ préparés au laboratoire, la concentration massique à laquelle le fluorophore primaire est incorporé dans le monomère vaut environ 17 % m. Nous justifierons cette valeur numérique dans la section 3.3 de ce chapitre. Ainsi, le taux d'impuretés est estimé à 0,17 % m. Nous considérons qu'il n'est pas suffisamment élevé pour justifier une purification des solutés. Par ailleurs, les performances scintillantes d'un scintillateur plastique dont les fluorophores avaient été préalablement purifiés n'étaient pas meilleures que celles d'un scintillateur pour lequel les fluorophores n'avaient pas subi de purification. Ainsi, nous nous affranchissons de cette étape pour les fluorophores. Ensuite ont lieu le mélange des solutés avec le monomère puis la polymérisation. Par définition, la polymérisation thermique n'est effective que si le milieu dans lequel elle est réalisée n'est sans oxygène ni eau. Elle exige donc de travailler sous atmosphère inerte. La verrerie est d'abord séchée, *i.e.* dégazée, en la chauffant à une température d'environ 300 °C. On ajoute ensuite dans un ballon, sous atmosphère inerte, le solvant et les solutés dont les masses ont été mesurées au préalable. La température à laquelle est soumis le ballon est alors abaissée pour atteindre 77 K afin de congeler son contenant. La température est ensuite remontée à 20 °C. Le cycle de baisse-hausse de température est répété plusieurs fois. A la fin du dernier cycle, lorsque la température vaut enfin 20 °C, le mélange est revenu à l'état liquide. Le vide est cassé. La mixture est alors transférée dans un moule cylindrique. Elle est de nouveau purgée avec un gaz neutre comme l'argon ou l'azote afin d'éviter l'inclusion d'air. Le moule est scellé et finalement placé dans une étuve. La température de l'étuve est fixée empiriquement, et l'état du scintillateur est contrôlé deux fois par jour pour vérifier que la polymérisation se déroule sans ombre. La cinétique de réaction de polymérisation dépend principalement du volume du scintillateur et de ses constituants : Les chimistes du laboratoire ont thésaurisé ce savoir sur plusieurs années d'expériences. Finalement, lorsque la polymérisation est jugée « à terme », le scintillateur est sorti de l'étuve. Le moule est brisé puis le scintillateur est usiné, *i.e.* découpé si besoin puis poli.

I.3. La photoluminescence

I.3.1. Les différentes luminescences

Nous avons explicité, dans les paragraphes précédents, qu'un scintillateur plastique (ou liquide d'ailleurs) se compose d'une matrice et d'un ou plusieurs fluorophores. Par définition, un fluorophore est une molécule fluorescente, c'est-à-dire qu'elle émet des photons de fluorescence suite à une absorption lumineuse. Ce phénomène est nommé photoluminescence. Il s'inscrit plus largement dans le domaine de la luminescence. Cette dernière se réfère à un type d'interaction lumière-matière, pour laquelle l'absorption de photons conduit des espèces absorbantes dans un état excité. A titre d'exemple, la photoluminescence, la radioluminescence et la thermoluminescence font partie de ce vaste domaine de la luminescence, mais leur mode d'excitation est différent : des photons (UV ou visible) pour le premier, des rayonnements α , β , γ , X ou neutron pour le second et enfin une élévation de température pour le dernier.

Dans cette première partie, nous décrivons en détails la photoluminescence car elle est le fondement physique sur lequel s'appuie la scintillation.

I.3.2. Description des phénomènes photophysiques

L'absorption d'un photon du domaine de l'UV ou visible, c'est-à-dire compris entre les longueurs d'onde 100 et 800 nm, fait passer une molécule d'un état électronique relaxé dit fondamental dans un état excité. L'état excité n'étant pas stable, elle se désexcite rapidement. Les voies de désexcitation sont nombreuses, se distinguant d'abord par leur nature radiative. La première est la fluorescence, *i.e.* l'émission d'un photon. En compétition avec la fluorescence, l'état excité peut se transformer par un croisement inter-système ou une conversion interne. De même, l'état excité peut subir une réaction : le transfert de proton ou d'électron, la transformation d'un complexe (excimère ou exciplexe). Ces différents processus suivant l'excitation de la molécule fluorescente seront naturellement abordés dans les prochains paragraphes.

I.3.2.1. Orbitales moléculaires

Le processus initial est l'absorption, qui est le passage d'un atome ou d'une molécule d'un état fondamental à un état électronique excité. Considérons tout d'abord le cas – plus simple – d'un atome.

En physique quantique, une particule est décrite par une fonction d'onde $\psi(x,y,z,t)$, qui est un champ scalaire dépendant du temps. On associe la notion de densité de probabilité de trouver la particule aux coordonnées (x,y,z) à cette fonction d'onde :

$$\|\psi(x, y, z)\|^2$$

La probabilité de trouver la particule dans un volume dV vaut alors :

$$dP = \|\psi(x, y, z)\|^2 dV$$

Équation I.1

Cette probabilité de présence est l'unique notion ayant un sens physique : on représente le volume, limité par une surface d'isodensité, dans lequel la probabilité de trouver la particule vaut plus de 95 %. Cette représentation se nomme orbitale atomique, dans le cas où l'on évalue la probabilité de présence d'un électron dans un atome. La physique quantique énonce qu'un système, ici l'atome, est défini par quatre nombres quantiques : principal n , azimutal l , magnétique m_l et de spin m_s . n spécifie la couche électronique à laquelle appartient l'électron du système quantique, l décrit la sous-couche, m_l définit l'orientation de l'orbitale atomique et m_s quantifie le moment cinétique intrinsèque de l'électron : il vaut $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$. Les différentes valeurs numériques prises par les trois premiers nombres quantiques impactent la forme et l'orientation dans l'espace de l'orbitale atomique. Chaque orbitale atomique peut contenir 0 (vide), 1, ou 2 électrons. Dans le cas où 2 électrons occupent l'orbitale, ceux-ci sont de spin opposé – et de valeurs $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$ – selon le principe d'exclusion de Pauli.

Les orbitales moléculaires sont formées à partir d'orbitales atomiques. La Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (CLOA) permet effectivement d'approximer la nouvelle fonction d'onde de la molécule en se fondant sur celles de chaque atome. Ainsi, une orbitale moléculaire σ est formée de deux orbitales atomiques s-s, s-p ou p-p dont l'axe de symétrie de l'une est colinéaire à l'autre. De même, une liaison π naît de deux orbitales atomiques p-p se recouvrant latéralement. Les paires d'électrons non-liants localisés sur des hétéroatomes comme l'oxygène ou l'azote sont notées orbitales n.

Le recouvrement de deux orbitales atomiques donne naissance à deux orbitales moléculaires de type :

- liante, d'énergie plus basse que celle des deux orbitales atomiques. Dans cette orbitale moléculaire, les électrons ont une forte probabilité d'occupation de l'espace situé entre les noyaux, ce qui conditionne une liaison forte.
- anti-liante, d'énergie plus grande que celle des deux orbitales atomiques. Cette orbitale moléculaire possède un plan nodal dans laquelle la probabilité de rencontre des électrons est nulle : l'électron ne lie pas les noyaux, mais tend à les éloigner.

Si la molécule absorbe un photon, un électron va passer d'une orbitale moléculaire liante à une orbitale moléculaire anti-liante. Les transitions électroniques peuvent être de nature :

- $n \rightarrow \pi^*$
- $\pi \rightarrow \pi^*$
- $n \rightarrow \sigma^*$
- $\sigma \rightarrow \pi^*$
- $\sigma \rightarrow \sigma^*$

Prenons l'exemple du formaldéhyde représenté sur la Figure I.2. Il comporte une liaison π , une liaison σ et deux couples d'électrons non-appariés. Les orbitales liantes et non-liantes sont regroupées en une bande nommée HOMO (« Highest Occupied Molecular Orbital », orbitales moléculaires occupées de plus haute énergie), tandis que les orbitales anti-liantes deviennent la LUMO (« Lowest Unoccupied Molecular Orbitals », orbitales moléculaires inoccupées de plus basse énergie). Excités, les électrons transitent entre les deux bandes précitées. Celles-ci sont respectivement analogues aux bandes de valence et de conduction pour la scintillation inorganique.

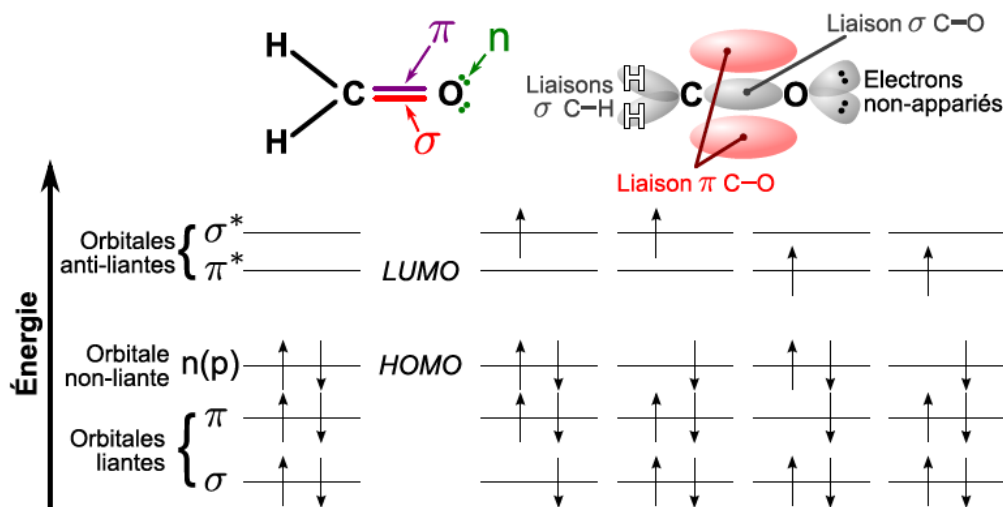


Figure I.2 : Représentation topologique, HOMO et LUMO du formaldéhyde

Le nombre total de spin S s'écrit selon l'Équation I.2 :

$$S = \sum_i (m_s)_i$$

Équation I.2

m_s a été précédemment introduit comme le spin valant $\pm 1/2$. Les transitions électroniques entre les états π , fondamental et excités, dépendent de leur multiplicité $M = 2S + 1$. La multiplicité des états est donc égale à 1 ou 3, selon que les spins ont le même signe ou pas : d'où le nom d'état singulet S_n et triplet T_n . Si M vaut 1, la transition électronique est d'ordre singulet - singulet. Au contraire, si M vaut 3, c'est-à-dire si le spin d'un électron a changé d'orientation, cela fait intervenir un état triplet. Conformément à la première règle de Hund, l'énergie de multiplicité la plus élevée, soit l'état triplet, est plus faible que celle de l'état singulet de même configuration ; ils sont alors qualifiés d'états métastables[12]. Ces états triplets sont dégénérés trois fois, tandis que les états singulets ne le sont pas.

Les transitions entre états de multiplicité différente sont interdites ; les transitions singulet - triplet et triplet - singulet sont donc prohibées. En revanche, une transition de même multiplicité est autorisée. Si les états singulets ou triplets sont produits par une

recombinaison électron-cation, la règle de conservation du spin se maintient. Une paire électron-cation triplet donnera un état excité triplet, une paire singulet donnera naissance à un état singulet, excité ou fondamental. Or, les paires électron-cation détiennent trois fois plus de chances d'être à l'état triplet que singulet. Donc la recombinaison de charges produit trois fois plus de triplets.

1.3.2.2. Diagramme de Perrin-Jablonski

Le diagramme de Perrin-Jablonski représente visuellement les niveaux d'états énergétiques discrets composés des transitions électroniques précédemment explicités. On y lit aisément les divers processus mis en jeu, dont l'absorption d'un photon et la fluorescence sont les plus attrayants. Les états électroniques sont désormais notés S_1 , S_2 , jusqu'à S_n et T_1 , T_2 , jusqu'à T_n . Ils incarnent les transitions électroniques entre orbitales liantes n , σ , π et les orbitales anti-liantes σ^* et π^* . L'indice entier positif allant de 1 à n numérotant les états singulets et triplets classe les transitions électroniques entre orbitales liante et non-liante par énergie croissante. Bien entendu, cette classification est dépendante de la nature de la molécule fluorescente. En outre, des niveaux vibrationnels sont associés à chaque niveau énergétique. Un exemple de diagramme de Perrin-Jablonski est donné en Figure I.3. L'absorption, *i.e.* l'excitation de la molécule, est représentée : ses flèches verticales débutent de l'état fondamental S_0 car la molécule est habituellement dans cet état à température ordinaire selon la loi de Boltzmann. S'ensuivent plusieurs voies de désexcitation.

1.3.2.2.1. Conversion interne

La *conversion interne* est un phénomène non-radiatif se produisant entre deux états de même multiplicité de spin. Quand la molécule est excitée dans un niveau vibrationnel de l'état $S_{nn'}$ où n et n' sont strictement supérieurs à 1, une relaxation vibrationnelle a lieu : la molécule perd de l'énergie pour être dans l'état S_{n0} en un temps de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-11} seconde. Ensuite seulement a lieu la conversion interne, c'est-à-dire la transition énergétique entre S_{n0} et S_{10} . La conversion interne peut également s'opérer entre S_{10} et S_{00} . Dans ce cas, elle fait concurrence à la fluorescence prompte.

1.3.2.2.2. Fluorescence prompte

La *fluorescence (prompte)* est la désexcitation radiative entre S_{10} et $S_{0n'}$ où n' est un entier positif égal ou différent de n . L'absorption ainsi que l'émission de photon prompt se produisent en 10^{-10} à 10^{-8} s environ[13]. Toutefois, les molécules excitées à l'état S_1 résident dans cet état pendant quelques dizaines de picosecondes à quelques centaines de nanosecondes. De la sorte, après excitation de molécules par une brève impulsion lumineuse, l'intensité de fluorescence décroît exponentiellement avec un temps caractéristique reflétant le temps de séjour moyen dans l'état S_1 .

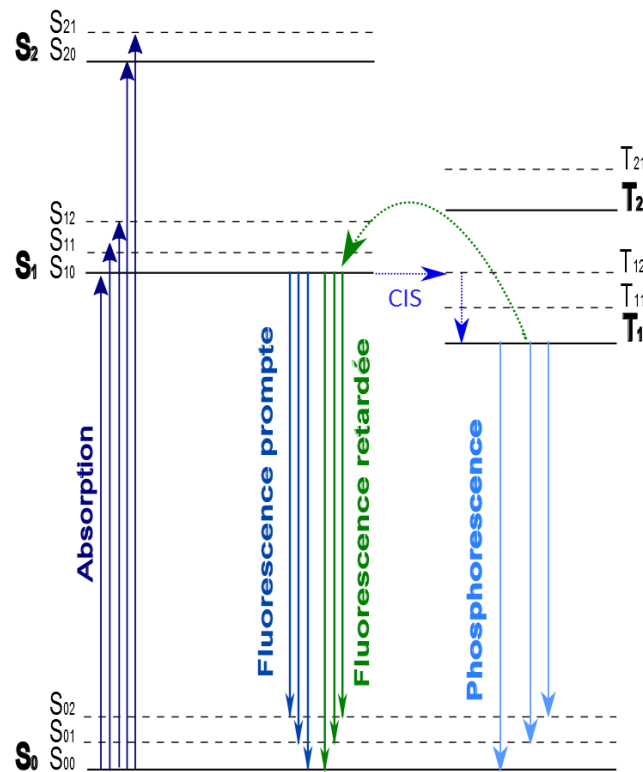


Figure I.3 : Exemple d'un diagramme de Perrin-Jablonski

I.3.2.2.3. Passage inter-système

Le *passage inter-système* ou *croisement inter-système* permet de transiter de manière non-radiative entre l'état singulet S_{n0} et l'état triplet $T_{nn'}$ (où n et n' sont deux entiers positifs). La physique quantique interdit pourtant la transition entre niveaux d'énergie de multiplicité de spin différente. En réalité, une interaction faible existe toujours entre les fonctions d'onde de multiplicité différente grâce au *couplage spin-orbite*. De manière réversible, une fonction d'onde singulet contient inmanquablement une fraction de fonction d'onde triplet, comme l'indique l'Équation I.3. Il en résulte donc une probabilité faible mais non-négligeable d'une transition entre états singulet et triplet. L'efficacité de ce couplage varie en Z^4 , où Z est le numéro atomique effectif. Ainsi, plus la molécule contient d'atomes lourds, plus le passage inter-système sera favorisé. Il sera également avantage si la transition $S_0 \rightarrow S_i$ est du type $n \rightarrow \pi^*$ où le changement d'orbitale induit un changement de moment magnétique. Ce croisement inter-système s'opère dans des durées semblables aux autres processus : il peut donc entrer en compétition avec eux.

$$\psi = \alpha^1 \psi + \beta^3 \psi$$

Équation I.3

I.3.2.2.4. Phosphorescence et fluorescence retardée

La *phosphorescence* correspond à la transition $T_1 \rightarrow S_0$. Le photon résultant est émis dans des durées de l'ordre de la microseconde, voire la milliseconde. La lenteur de ce processus avantage alors la désexcitation non radiative entre ces deux mêmes états à température ambiante, notamment dans les liquides où le mouvement moléculaire induit une désexcitation par

collisions généralement plus rapide que le temps de vie de l'état triplet. *A contrario*, à basse température ou dans un milieu rigide, les collisions entre solvant et molécules fluorescentes sont inhibées et la phosphorescence peut éventuellement être observée. Le spectre de phosphorescence se trouve à des longueurs d'onde plus élevées que celui de fluorescence, car l'écart énergétique entre l'état excité triplet et l'état fondamental est moindre qu'avec l'état excité singulet.

Quant à la *fluorescence retardée*, elle fait également intervenir les états triplets mais avec un croisement inter-système « inversé ». Effectivement, si la molécule fluorescente est excitée à l'état triplet T_1 , il peut se produire une transition non radiative de T_1 à S_1 suivie d'une désexcitation radiative de S_1 à S_0 . De ce processus résulte un photon de fluorescence retardée émis à la même longueur d'onde que celui de fluorescence prompt : les distributions spectrales sont donc identiques. En revanche, la constante de décroissance est plus élevée que pour le phénomène de fluorescence prompt puisque la molécule reste dans l'état triplet avant d'émettre un photon à partir de l'état singulet. La fluorescence retardée est actuellement très étudiée pour les applications d'électroluminescence, où elle permet de produire de la fluorescence à partir des paires électron-cations produites dans les OLEDs.

1.3.2.2.5. Fluorescence retardée activée thermiquement

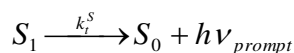
Deux voies potentielles existent pour réaliser ce croisement inter-système inverse $T_1 \rightarrow S_1$. La première repose sur une activation thermique et s'abrège TADF pour « Thermally Activated Delayed Fluorescence ». La transition $T_1 \rightarrow S_1$ nécessite un apport d'énergie pour être réalisée puisque l'état triplet est d'énergie plus faible que le singulet. En conséquence, elle se produit d'autant plus que la température à laquelle est soumis l'échantillon contenant les molécules fluorescentes croît.

Annihilation triplet-triplet

Un deuxième phénomène donnant lieu à une fluorescence retardée est l'annihilation triplet-triplet. C'est un phénomène faisant intervenir deux états excités. La réaction est généralement intermoléculaire, bien que le processus intramoléculaire ait été observé[14]. Nous considérons toutefois dans ces travaux qu'il est négligeable, au moins dans le cas de notre application. Nous nous concentrons donc uniquement sur l'annihilation triplet-triplet intermoléculaire ; elle sera présentée en partie 3.2.4.1 de ce chapitre.

I.3.2.3. Déclins de fluorescence

Nous venons de décrire les voies radiatives de désexcitation d'une molécule fluorescente. La première est la fluorescence prompte, dont la réaction est donnée ci-contre.



Équation I.4

De même qu'en cinétique chimique, la vitesse de disparition des molécules excitées s'écrit selon une équation différentielle que donne l'Équation I.5. Elle exprime la concentration de molécules à l'état excité singulet S_1 selon la nature radiative ou non de la transition. Les constantes de vitesse sont nommées k dans toute la suite et sont schématisées sur la Figure I.4.

$$-\frac{d[{}^1M]}{dt} = (k_r^S + k_{nr}^S)[{}^1M]$$

Équation I.5

k_r^S est la constante de vitesse de la fluorescence ou vitesse de la désexcitation radiative ; k_{nr}^S est la somme des constantes de vitesse des processus concurrents. En intégrant cette équation, une des solutions révèle la concentration en molécules excitées à l'instant $t = 0$, i.e. au moment de l'excitation par une impulsion lumineuse.

$$[{}^1M](t) = [{}^1M]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right)$$

Équation I.6

$[M]_0$ est la concentration d'états singulets produits par l'impulsion lumineuse τ_f est la durée de vie de l'état S_1 et s'écrit selon l'Équation I.7 :

$$\tau_f = \frac{1}{k_r^S + k_{nr}^S}$$

Équation I.7

L'intensité de fluorescence (prompte) s'exprime comme le produit de la concentration de molécules excitées et de la constante de vitesse de désexcitation radiative :

$$i_F(t) = k_r^S [{}^1M] = k_r^S [{}^1M]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right)$$

Équation I.8

Nous exprimons également la durée de vie de l'état triplet T_1 par l'Équation I.9.

$$\tau_T = \frac{1}{k_r^T + k_{nr}^T}$$

Équation I.9

Dans le cadre de la fluorescence retardée, faisant intervenir les états triplets et le croisement inter-système inverse, l'équation différentielle régissant la population d'états triplets excités est donnée en Équation I.10. k_{3-0} correspond à la somme des constantes de vitesse des processus monomoléculaires de désactivation de l'état triplet.

$$\frac{d[{}^3M]}{dt} = -k_{ATT} [{}^3M]^2 - k_{3-0} [{}^3M]$$

Équation I.10

La solution de cette équation différentielle est connue, car il s'agit de l'équation de Bernoulli (cf. Équation I.11). $[{}^3M]_0$ quantifie la concentration initiale de molécules à l'état triplet.

$$[{}^3M](t) = [{}^3M]_0 \frac{k_{3-0}}{k_{ATT}} \frac{\exp(-k_{3-0}(t-T))}{1 - \exp(-k_{3-0}(t-T))} \text{ où } T = \frac{1}{k_{3-0}} \ln \left(\frac{k_{ATT} [{}^3M]_0}{k_{3-0} + k_{ATT} [{}^3M]_0} \right)$$

Équation I.11

Deux cas se profilent :

- $k_{ATT} \gg k_{nr}^T$: une solution de l'équation différentielle donne la concentration de molécules excitées à l'état triplet :

$$[{}^3M](t) = \frac{[{}^3M]_0}{1 + k_{ATT} t}$$

Équation I.12

- $k_{ATT} \ll k_{nr}^T$: la solution s'écrit alors :

$$[{}^3M](t) = [{}^3M]_0 \exp(-k_{nr}^T t)$$

Équation I.13

Dans ce cas, l'intensité de fluorescence retardée par ATT s'exprime selon l'Équation I.14.

$$I_{ATT}(t) = k_{ATT} [{}^3M]^2(t) = k_{ATT} [{}^3M]_0 \exp(-2k_{nr}^T t)$$

Équation I.14

Lorsque la fluorescence est examinée à température ambiante, le cas le plus probant est le deuxième. Toutefois, k_{nr} fluctue beaucoup en fonction de la température, ce qui influence donc l'expression de la concentration de molécules excitées à l'état triplet en fonction du temps.

En conclusion, si l'on considère que la température est ambiante, le taux d'émission de photons d'une molécule fluorescente vaut :

$$N(t) = n_{01} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + n_{02} \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + n_{03} \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right)$$

Équation I.15

τ_1 , τ_2 et τ_3 se réfèrent respectivement aux constantes de décroissance de la fluorescence prompte, la phosphorescence et la fluorescence retardée. n_{0i} avec $i = [1, 2, 3]$ correspondent à la population d'état singulets et triplets se désexcitant de manière radiative.

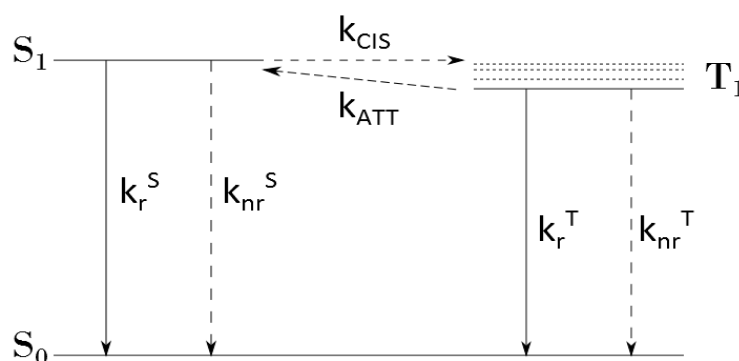


Figure I.4 : Diagramme de Perrin-Jablonski simplifié avec les constantes cinétiques

I.3.2.4. Processus intermoléculaires

Nous avons détaillé les processus de désexcitation radiative d'une molécule fluorescente. Les processus ayant lieu entre deux molécules excitées sont désormais dépeints.

I.3.2.4.1. Transferts énergétiques

Les transferts énergétiques bimoléculaires s'axent autour de deux mécanismes d'interaction. Rappelons que nous ne traiterons dans ce manuscrit que les réactions intermoléculaires, *i.e.* s'effectuant entre deux molécules distinctes. Comme expliqué précédemment, les réactions intramoléculaires peuvent éventuellement se produire : elles ont d'ailleurs été mises en évidence récemment, où des dérivés du fluorophore secondaire 9,10-DPA ont été caractérisés en termes d'annihilation triplet-triplet[14]. Mais nous ne les aborderons pas dans ces travaux.

Les interactions sont coulombiennes et/ou liées à un recouvrement d'orbitales moléculaires. Notons que ces deux types d'interaction sont mis en jeu lors d'un transfert où le donneur est luminescent (fluorescent ou phosphorescent), alors que seul le recouvrement d'orbitales agit lors d'un transfert depuis un état non luminescent[15]. L'interaction coulombienne est assurée par le transfert de Förster et s'effectue à longue distance entre deux molécules, typiquement 1 à 5 nm. *A contrario*, l'échange d'électrons par transfert de Dexter impliquant un recouvrement d'orbitales s'accomplit à courte distance (moins d'1 nm).

Transfert de Förster

Le transfert de Förster ou FRET (« Förster Resonance Energy Transfer », en anglais) est un mécanisme dipôle-dipôle non-radiatif[16]. Il s'opère entre deux molécules, dont l'une est excitée au niveau singulet (donneur – illustré par un astérisque) et l'autre non (accepteur). D et A se réfèrent au donneur et à l'accepteur respectivement. La Figure I.5 illustre ce processus énergétique. La désexcitation de l'accepteur, si elle est radiative, donne naissance à un photon de fluorescence prompt. Il peut également s'ensuivre un autre transfert de Förster : l'accepteur devient alors à son tour donneur.

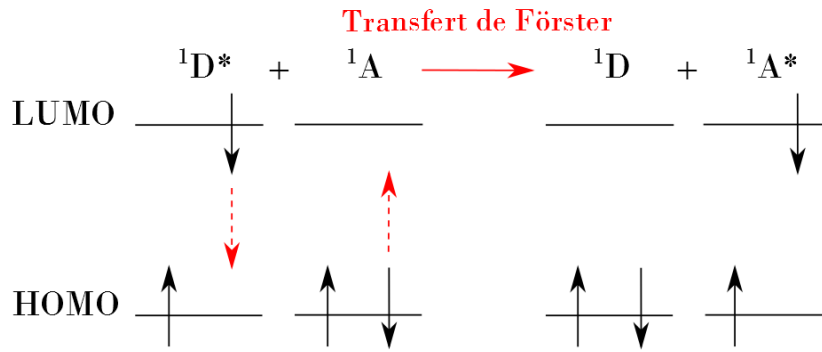


Figure I.5 : Illustration du transfert de Förster

La constante de vitesse du transfert a été obtenue à partir d'une approche unissant les mécaniques classique et quantique :

$$k_{\text{Förster}} = k_D \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 = \frac{1}{\tau_D^0} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6$$

Équation I.16

k_D correspond à la constante de vitesse du transfert et τ_D^0 est le temps de décroissance du donneur. r est la distance entre le donneur et l'accepteur. R_0 est défini comme le rayon de Förster, soit la distance à laquelle le transfert et la désexcitation spontanée du donneur sont équiprobables. R_0 s'exprime également selon l'Équation I.17[17].

$$R_0^6 = \frac{9000 \ln(10) \kappa^2 \phi_D^0}{128 \pi^5 N_A n^4} \int_0^\infty I_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda$$

Équation I.17

N_A est le nombre d'Avogadro, κ^2 est défini comme le facteur d'orientation, ϕ_D^0 est le rendement quantique du donneur en considérant qu'il n'y a aucun transfert énergétique, n correspond à l'indice de réfraction du milieu, I_D est le spectre de fluorescence du donneur normalisé en aire. Enfin, ε_A est le coefficient d'absorption molaire de l'accepteur.

Le facteur d'orientation κ^2 quantifie l'interaction entre les moments de chaque dipôle ; il s'exprime donc en fonction des positions dans l'espace tridimensionnel des molécules donneuse

et accepteuse. Il s'échelonne entre les valeurs numériques 0, quand l'accepteur est orthogonal au donneur, et 4, lorsque les vecteurs donneur et accepteur sont colinéaires. Dans le cas statistique moyen, la valeur de κ^2 est estimée à 0,476[17]. Nous adopterons cette valeur pour évaluer les distances de Förster entre les différentes molécules fluorescentes intégrées en scintillation plastique.

Transfert de Dexter

Le transfert de Dexter est un mécanisme d'échange d'électrons non-radiatif. De même que lors d'un transfert de Förster, une molécule est considérée comme donneur D et l'autre comme accepteur A. Le mécanisme de Dexter s'applique aussi bien à une transition singulet-singulet qu'à une transition singulet-triplet. La Figure I.6 ne représente que cette dernière transition. La constante de vitesse associée au processus de Dexter k_{Dexter} s'écrit selon l'Équation I.18.

$$k_{Dexter} \propto \exp\left(-\frac{2r}{L}\right) \int_0^\infty I_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda$$

Équation I.18

r est la distance séparant le donneur et l'accepteur, L correspond à la somme des rayons de Van der Waals du donneur et de l'accepteur.

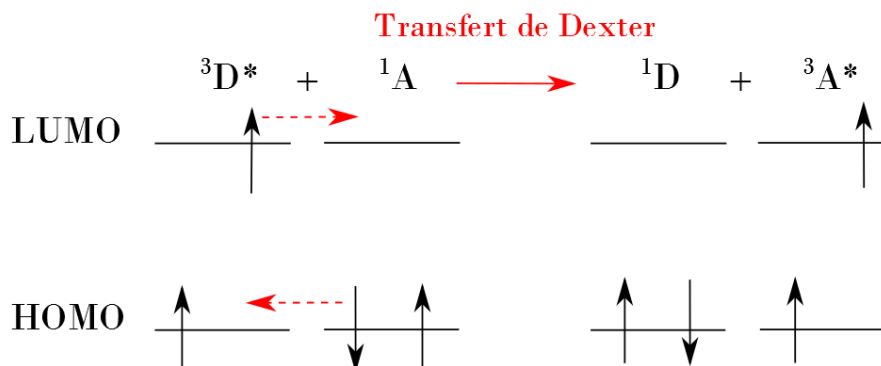


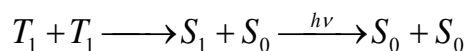
Figure I.6 : Illustration du transfert de Dexter pour une transition singulet-triplet

Un cas particulier du transfert électronique de Dexter apparaît en la qualité de l'annihilation triplet-triplet (cf. Figure I.7).

Annihilation triplet-triplet

Deux molécules excitées à l'état T_1 peuvent entrer en collision. L'une d'elle fournit son énergie à l'autre, ce qui permet à la seconde de retourner sur l'état singulet S_1 . Le schéma ci-contre explique ce transfert d'énergie bimoléculaire nommé annihilation triplet-triplet (ATT). Par simplicité, il ne tient pas compte des niveaux vibrationnels. Nous considérons que la conversion interne a lieu, donc que seuls les états « primaires », soit S_1 et T_1 , sont concernés. Bien sûr, ce

processus dépend de la distance séparant les deux molécules excitées. Les conditions pour obtenir une annihilation triplet-triplet seront explicitées ci-après.



Équation I.19

Comme expliqué précédemment, l'ATT donne naissance à un photon de fluorescence retardée si la désexcitation de l'accepteur est radiative.

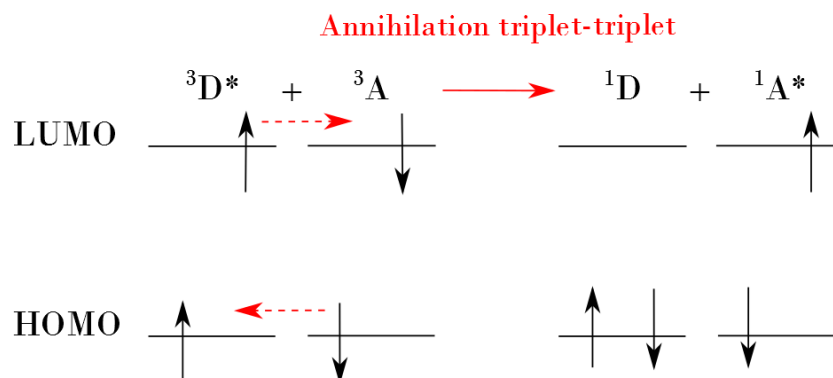


Figure I.7 : Schéma résumant l'annihilation triplet-triplet

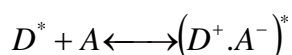
I.3.2.4.2. Extinction de fluorescence, excimères et exciplexes

L'extinction de la fluorescence, appelée « quenching » en anglais, se réfère aux processus bimoléculaires conduisant à des produits non luminescents, entrant ainsi en compétition avec les transitions radiatives. Ce phénomène d'extinction est influencé par plusieurs facteurs, environnementaux (température, viscosité) ou chimiques (concentration massique de la molécule fluorescente incorporée dans un solvant, présence d'une molécule tierce inhibitrice notée Q). Ils sont provoqués par une dissipation d'énergie, qui se traduit par une émission de phonons ou de chaleur. Il en résulte une diminution du rendement lumineux de la molécule fluorescente. Par ailleurs, les propriétés de discrimination neutron/gamma peuvent être amoindries, comme nous le montrerons par la suite.

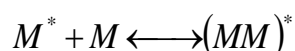
L'inhibition peut être externe ou interne à la molécule fluorescente. L'oxygène est considéré comme un fort inhibiteur d'états triplets de la molécule fluorescente[18][19]. Cet attribut découle de la nature même du dioxygène à l'état fondamental qui est à l'état triplet.

Si l'inhibition est interne, deux cas prédominent :

- la formation d'exciplexes (abréviation de l'expression « excited complex ») dans une solution contenant deux molécules fluorescentes donneuse D et accepteuse A selon le mécanisme ci-dessous. Notons que la réaction ne se produit que lorsque l'une des deux molécules est excitée. Ce complexe n'existe d'ailleurs qu'à l'état excité. Il perd son énergie par désexcitation radiative ou non. Dans le second cas, la conversion interne ou la dissociation en radicaux sont les voies de désexcitation.



- la formation d'excimères (« excited dimer ») résultant d'une collision entre deux molécules fluorescentes M identiques dont l'une est excitée :



La formation d'excimères ou d'exciplexes est limitée par la diffusion : elle se produit donc lorsque les molécules sont introduites en quantités importantes ou lorsque le mouvement moléculaire est accru.

I.3.3. Différences entre la scintillation et la photoluminescence

Dans la section précédente, la photoluminescence d'une ou plusieurs molécules fluorescentes a été décrite. La scintillation repose sur des principes similaires à la photoluminescence, c'est pourquoi nous l'abordons tout naturellement maintenant.

I.3.3.1. Type d'excitation

Ce qui distingue la scintillation de la photoluminescence est tout d'abord le type d'excitation des espèces fluorescentes. Nous avons précédemment évoqué que la photoluminescence découlait d'une excitation lumineuse sur une molécule ayant certaines propriétés luminescentes. La scintillation, elle, repose sur une excitation par des particules issues d'une désintégration radioactive : on teste ainsi les capacités de radioluminescence d'une espèce fluorescente. L'absorption de ces molécules ne résulte plus d'un apport énergétique fourni par des photons dont l'énergie est comprise entre 1 et 10 eV, mais par un rayonnement directement ou indirectement ionisant, qu'il soit α , β , γ , X ou neutron.

I.3.3.2. Adaptation de la photoluminescence à la scintillation

Les scintillateurs organiques s'élaborent à partir de molécules fluorescentes issues du domaine de la photoluminescence, qui ont montré des propriétés de radioluminescence. Comme expliqué dans la partie I.2.3, un scintillateur organique peut être un système unitaire, binaire ou ternaire (voire quaternaire). S'il est unitaire, seul le solvant scintille. S'il est binaire, ternaire voire quaternaire, il contient une combinaison astucieusement sélectionnée de molécules fluorescentes en plus de la matrice peu ou pas radioluminescente. La représentation commune d'un scintillateur plastique est ternaire, comprenant un solvant polymère, un fluorophore primaire et un fluorophore secondaire. Les matrices et fluorophores les plus employés ont déjà été nommés en première partie de ce chapitre. Si le fluorophore primaire est introduit à une concentration massique de 17 % m dans la préparation, chaque entité de polymère a au moins une molécule de fluorophore primaire pour voisin. La Figure I.8 retrace les transferts énergétiques entre ces espèces. Suite à l'interaction rayonnement/matière, le dépôt d'énergie est effectué dans la matrice polymère, car

elle représente plus de 80 % du scintillateur. Le fluorophore primaire récupère cette énergie par transfert de Förster pour la réémettre par fluorescence à des longueurs d'onde plus élevées. Le rôle qu'interprète le fluorophore secondaire est de décaler en longueur d'onde (« wavelength shifter » en anglais), et ce pour deux raisons :

- combiner le spectre d'émission du scintillateur dans le domaine de transparence du matériau (cf. Figure I.8),
- adapter le spectre d'émission du scintillateur au rendement quantique de la photocathode du photomultiplicateur, élément électronique indispensable pour analyser le signal de scintillation (ce sera plus amplement décrit dans le chapitre II). Les transferts énergétiques se réalisent principalement par effets Förster et Dexter.

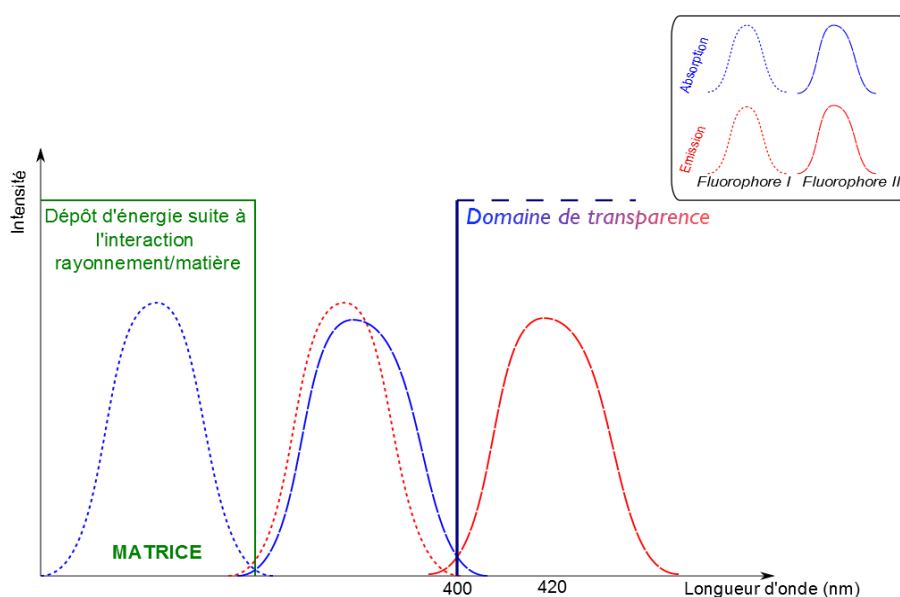


Figure I.8 : Schéma des spectres d'absorption et d'émission du fluorophore primaire et du fluorophore secondaire

Les distances de Förster ont été estimées grâce à l'Équation I.17 pour les couples {fluorophore primaire + fluorophore secondaire}, ainsi qu'entre deux molécules du même fluorophore primaire. Pour rappel, le calcul de la distance de Förster entre un donneur et un accepteur nécessite de détenir entre autres le spectre d'émission du donneur et le coefficient d'extinction molaire de l'accepteur selon la longueur d'onde.

Molécule 1	Molécule 2	Distance de Förster (nm)
Biphényle	Biphényle	0,896
Biphényle	POPOP	2,69
Biphényle	9,10-DPA	1,92
Biphényle	Bis-MSB	2,74
PPO	PPO	2,45
PPO	POPOP	3,83
PPO	9,10-DPA	3,09

Tableau I.2 : Distances de Förster entre deux molécules de fluorophores primaires ou entre un fluorophore primaire et un fluorophore secondaire

Notons qu'à concentration massique égale, un transfert de Förster est mieux assuré entre deux molécules de PPO qu'entre deux entités de biphényle. En outre, le transfert énergétique entre biphényle et POPOP ou 9,10-DPA se réalise sur une plus courte distance que celui entre PPO et POPOP ou PPO et 9,10-DPA. Ce phénomène est probablement dû à une meilleure adéquation du spectre d'absorption du PPO avec le spectre d'émission du fluorophore secondaire (que ce soit du POPOP ou du 9,10-DPA).

I.4. Discrimination entre neutrons rapides et photons gamma

I.4.1. Interaction rayonnement/matière

Suite à l'irradiation du scintillateur plastique, les électrons π des molécules constituant celui-ci passent dans des niveaux énergétiques excités. Ces électrons sont excités par différentes voies :

- Par la particule ionisante incidente,
- Par des électrons secondaires,
- Par la recombinaison d'ions,
- Par des rayons X ou des photons UV suivant la recombinaison d'ions.

La scintillation correspond aux photons émis par ces différents mécanismes d'excitation. Les interactions neutron/matériau et gamma/matériau sont désormais décrits. Le point commun de ces particules incidentes est leur neutralité électrique : l'excitation des molécules constituant le scintillateur s'effectuera donc *via* une particule dite de recul, qui, elle, sera chargée.

1.4.1.1 Interaction gamma/matériau

Par essence, les photons γ sont des rayonnements électromagnétiques issus de transitions nucléaires. Trois modes d'interaction entre le rayon gamma et la matière peuvent avoir lieu :

- l'effet photoélectrique,
- la diffusion Compton,
- la création de paires.

L'effet photoélectrique se caractérise par l'absorption d'un photon par un atome ou une molécule du matériau irradié. Il en résulte l'éjection d'un électron lié. Le recul du noyau est négligé. Ainsi, l'énergie de l'électron mis en mouvement E_{e^-} s'écrit :

$$E_{e^-} = h\nu - E_l$$

Équation I.20

$h\nu$ correspond à l'énergie du photon incident et E_l est l'énergie de liaison de l'électron à l'atome, ce qui implique que l'énergie du photon est strictement supérieure à l'énergie de liaison.

La diffusion Compton correspond à la diffusion du photon incident par un électron très faiblement lié du milieu ($h\nu \gg E_l$). La diffusion entraîne l'éjection de l'électron. Contrairement à l'effet photoélectrique, le photon n'est pas absorbé. Son énergie après interaction $h\nu'$ s'exprime selon l'Équation I.21.

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

Équation I.21

m est la masse de l'électron et c définit la vitesse de la lumière dans le vide. θ mesure l'angle entre la direction du photon incident et celle de sa diffusion. Ainsi, le spectre gamma découlant de la diffusion Compton consiste en une structure continue s'échelonnant de $\theta = 0$ à $\theta = \pi$, dont on distingue respectivement le fond et le front (pour lequel $\theta = \pi$).

Enfin, la création de paires se rapporte à la matérialisation d'une paire électron-positon (e^- , e^+). Le seuil en énergie de ce processus est $2mc^2$. Le bilan énergétique donne l'Équation I.22 :

$$h\nu = 2mc^2 + E_{e^+} + E_{e^-}$$

Équation I.22

Les trois processus relevant de l'interaction gamma/matériau apportent leur contribution dans des gammes d'énergie distinctes : l'effet photoélectrique est majeur pour une énergie inférieure à la centaine de keV, la diffusion Compton prédomine ensuite, et ce, jusqu'à une dizaine

de MeV, et la création de paires règne aux énergies supérieures (cf. Figure I.9). Dans nos applications, nous n'observons que de la diffusion Compton.

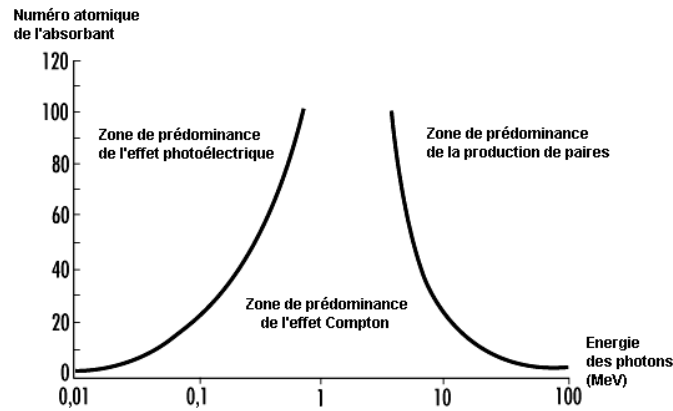


Figure I.9 : Contributions des différents processus de l'interaction gamma/matériau en fonction du numéro atomique de l'absorbant

I.4.1.2. Interaction neutron/matériau

De même que l'interaction gamma /matière, l'interaction entre un neutron et le matériau met en mouvement des particules de recul qui excitent voire ionisent le milieu. Cette fois-ci, ce ne sont pas des électrons mais des protons de recul qui, avec une énergie suffisante, excitent le scintillateur. Un neutron peut interagir par diffusion ou par absorption. La diffusion peut être élastique ou inélastique. La section efficace totale de diffusion vaut d'ailleurs la somme des sections efficaces élastique et inélastique. Dans le cas d'une diffusion élastique, l'énergie transférée au noyau de recul s'écrit selon l'Équation I.23 dans le système du laboratoire, où θ_r est l'angle de diffusion du noyau de recul de masse m_{recul} et E_0 est l'énergie du neutron incident (de masse m_n) [20] :

$$E_{recul} = \frac{4m_n m_{recul}}{(m_n + m_{recul})^2} E_0 \cos^2 \theta_r$$

Équation I.23

Ainsi, le neutron peut transférer toute son énergie à un atome d'hydrogène. Après n interactions dans le matériau, le neutron détient une énergie E_n [21] :

$$E_n = E_0 \left[\frac{A_{recul}^2 + 1}{(A + 1)^2} \right]^n$$

Équation I.24

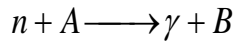
A titre d'exemple, la thermalisation d'un neutron incident de 2 MeV, c'est-à-dire son ralentissement par collisions jusqu'à une énergie finale de 25 meV, se réalise au bout de 27 collisions sur l'hydrogène, et 119 sur le carbone. Le polyéthylène contenant environ $8 \cdot 10^{22}$ atomes

d'hydrogène par cm³[22], il faudra environ 5 à 10 cm de ce matériau pour thermaliser un neutron d'1 MeV. Voici d'ailleurs la classification des neutrons suivant leur énergie cinétique :

Energie cinétique du neutron	Appellation - Neutrons
0 – 0,025 eV	froids
0,025 eV	thermiques
0,025 – 0,4 eV	épi thermiques
0,4 – 0,6 eV	Cadmium
0.6 – 1 eV	épiCadmium
1 – 10 eV	lents
10 – 300 eV	de résonance
300 eV – 1 MeV	intermédiaires
1 – 20 MeV	rapides
> 20 MeV	ultra-rapides

Tableau I.3 : Classification des neutrons selon leur énergie

L'absorption d'un neutron par un noyau, quelle que soit son énergie, consiste en une capture radiative ou non. La capture radiative par un noyau A se schématise de la façon suivante :



A titre d'exemple, la capture radiative du ⁵⁹Co donne l'isotope ⁶⁰Co, qui émet un photon gamma très pénétrant et qui est traditionnellement utilisé en radiothérapie[23].

Des réactions de capture non-radiatives peuvent également survenir, si un seuil énergétique neutronique est respecté. Parmi ces réactions, seules les exoénergétiques sont d'intérêt pour la détection de neutrons. La détection de particules mises en mouvement après interaction permet surtout la détection de neutrons thermiques, et ne sera donc pas développée ici.

La capture radiative (n, γ) accompagne systématiquement le processus de diffusion, quelle que soit l'énergie du neutron incident. D'où naît la nécessité de séparer les contributions neutron et gamma du signal recueilli pour un détecteur neutronique.

I.4.2. Sources employées au laboratoire pour tester les scintillateurs plastiques

I.4.2.1 Sources gamma

Trois sources gamma sont couramment employées au laboratoire pour caractériser les scintillateurs plastiques : Cobalt-60, Sodium-22 et Césium-137. La source de ⁶⁰Co émet deux raies gamma à 1173 et 1332 keV respectivement. La source de ²²Na est en réalité une source de positrons, mais elle émet des photons γ par suite de plusieurs désintégrations. L'un des photons gamma possède une énergie de 1275 keV, tandis que deux autres, créés par annihilation

positron-électron, ont une énergie de 511 keV. Enfin, la source de ^{137}Cs émet en premier des électrons β^- d'énergie 514 keV, laissant ensuite place à une nouvelle désintégration où un photon γ d'énergie 662 keV est émis (cf. Figure I.10).

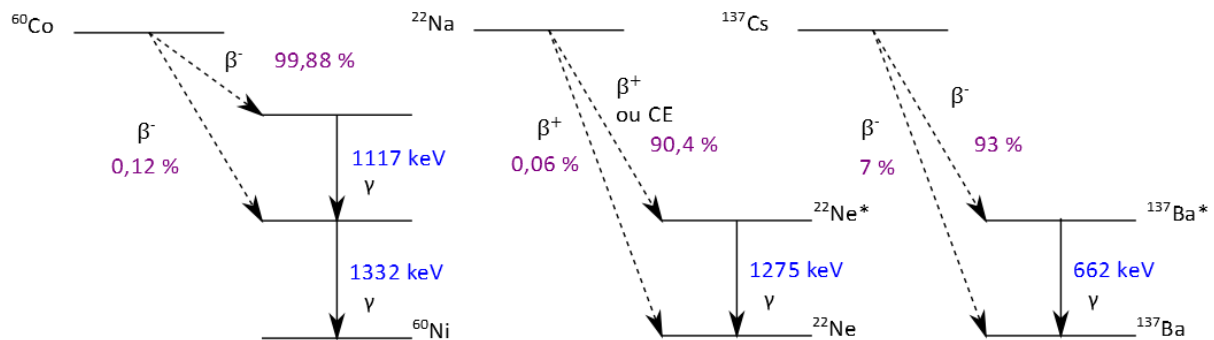


Figure I.10 : Sources gamma employées au laboratoire pour caractériser les scintillateurs plastiques

I.4.2.2 Source neutron

L'unique source de neutrons que nous avons employée au cours de nos travaux est le Californium-252. La désintégration complexe de cet atome est détaillée en Figure I.11 : (Haut) Désintégrations de Cf-252 : il se désexcite par rayonnements α , neutron et γ . Il émet ainsi $2,34 \cdot 10^{12}$ neutrons par seconde et par gramme grâce à une fission spontanée, et $1,3 \cdot 10^{13}$ photons gamma sont émis par seconde et par gramme [24]. La distribution spectrale du ^{252}Cf est appelée spectre de Watt : elle est dessinée sur la Figure I.11, accompagnée de spectres en énergie d'autres sources artificielles de neutrons couramment utilisées[25]. Elle est centrée sur l'énergie cinétique 2,3 MeV.

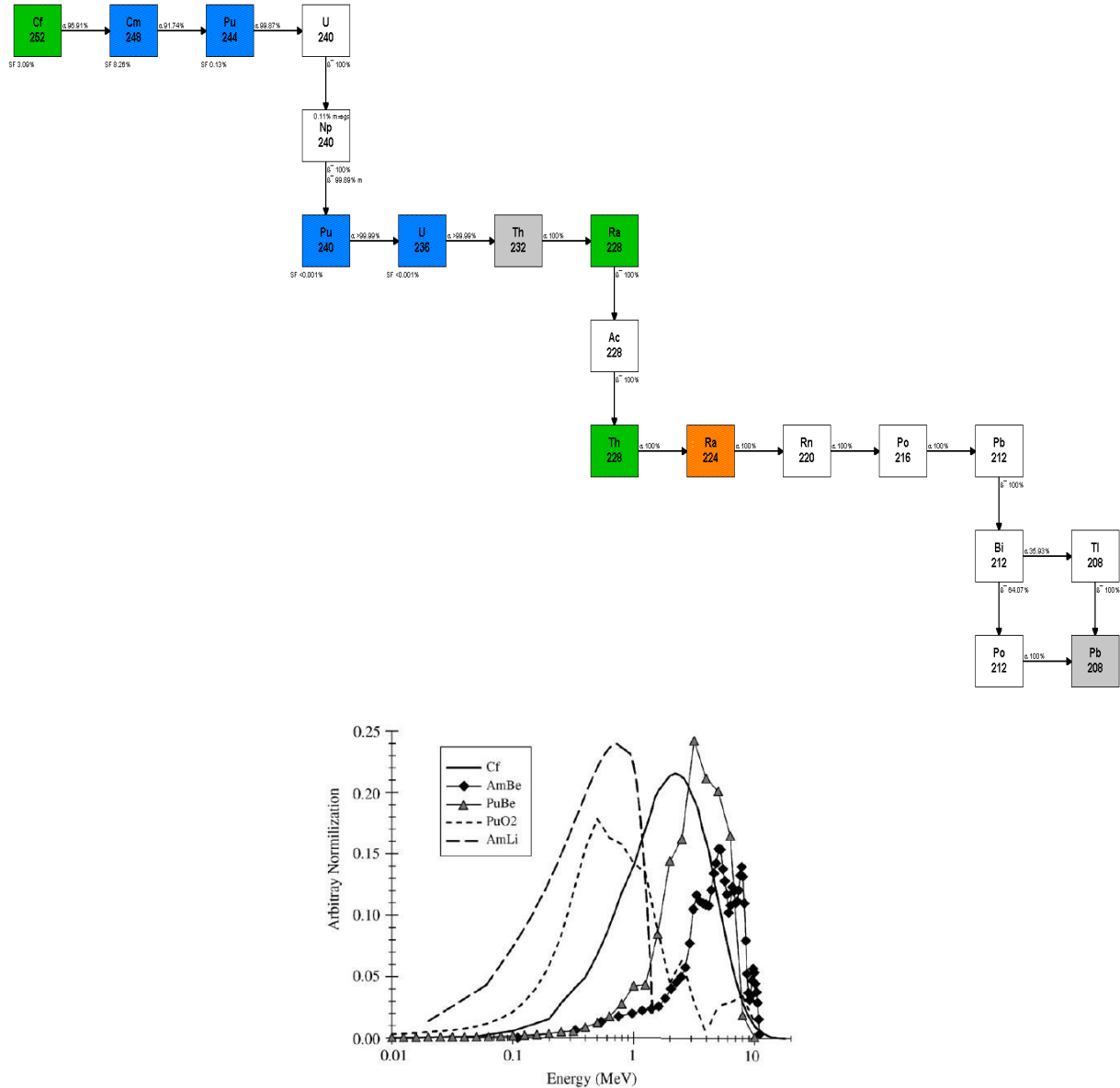


Figure I.11 : (Haut) Désintégrations de Cf-252 - (Bas) Spectres des sources artificielles de neutrons[25]

I.4.3. Théorie de la discrimination entre neutrons rapides et photons gamma

Compte-tenu de l'inévitable émission de photons lors d'une irradiation neutron par une source neutronique, le détecteur doit pouvoir s'affranchir de cette composante nuisant à une interprétation correcte de la composante neutronique. La théorie de la discrimination neutron/gamma dans les scintillateurs a été proposée par Voltz et Laustriat dès 1968[26].

L'irradiation d'un scintillateur organique se déroule en trois étapes successives. La première, concernant l'irradiation même du matériau, s'achève dans des durées de l'ordre de 10^{-13} secondes. Que ce soit un neutron ou un gamma, la particule incidente et les électrons secondaires créés sont ralentis dans le scintillateur essentiellement par collisions. Les états

nouvellement créés sont nommés états d'activation primaire et se répartissent en plusieurs zones, dont la Figure I.12 rend compte[27] :

- Les grappes (« spurs » en anglais) : $\delta E < 100$ eV,
- Les essaims (« blobs ») : $100 \text{ eV} < \delta E < 500$ eV,
- La trace (« track ») : $500 \text{ eV} < \delta E < 5000$ eV.

δE représente l'énergie cédée aux électrons secondaires, également appelés rayons δ .

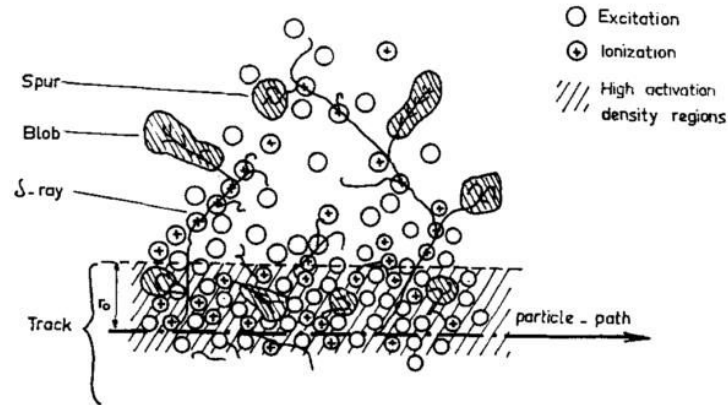
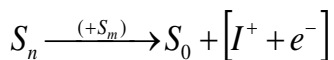


Figure I.12 : Schéma représentant les différentes zones d'activation primaires après irradiation d'un scintillateur organique[27]

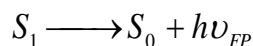
Des états superexcités S_n et T_n (avec $n > 1$), ainsi que des ions I^+ , sont engendrés dans ces zones distinctes. L'étape suivante se rapporte à leur évolution et se déroule en un temps estimé à 10^{-10} ou 10^{-11} secondes. Dans les régions de faible densité d'activation, les processus ayant lieu sont majoritairement intramoléculaires. Voltz et Laustriat mettent en exergue la recombinaison de l'électron avec l'ion dont il a été éjecté suite au passage de la particule ionisante. Dans le cas d'une faible densité de dépôt d'énergie, l'électron rejoint seulement l'ion dont il est issu. Il s'agit de la recombinaison géminée. Or, la paire électron-ion conserve la mémoire de son spin initial. Si l'état est un singulet, la recombinaison donnera naissance à des singulets. En revanche, dans les zones de grande densité d'activation précédemment nommées, les paires électron-ion sont suffisamment proches pour échanger leur électron. Les spins inter-paires ne sont pas corrélés : des états triplets sont alors formés. La recombinaison non-géminée donne naissance à 75 % d'états triplets T_n et 25 % de singulets S_n selon les lois imposées par la physique quantique[28]. Ces états superexcités (notés S_n et S_m sur la réaction ci-dessous) se désexcitent à leur niveau excité le plus faible.



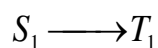
La dernière étape correspond aux transitions intra- et intermoléculaires entre états S_i et T_i puis à leur désexcitation radiative ou non. Dans le cadre d'un scintillateur binaire liquide, Voltz et Laustriat listent les évolutions réalisables ; celles-ci sont répertoriées ci-dessous. Le rendement de l'annihilation triplet-triplet dépend de la concentration de triplets, donc de la densité de dépôt

d'énergie. Mentionnons toutefois que la liste ne serait pas exhaustive, mais ce sont les mécanismes relevés par ces auteurs.

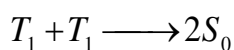
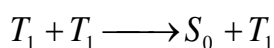
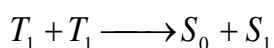
Fluorescence



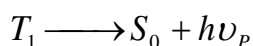
Passage inter-système



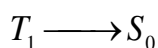
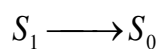
Annihilation triplet-triplet



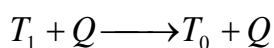
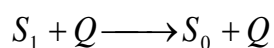
Phosphorescence



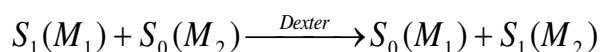
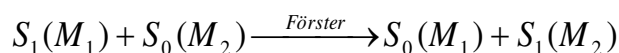
Transitions non-radiatives



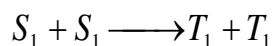
Extinction de luminescence (avec une molécule Q « quencheur »)



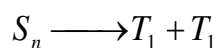
Transferts bimoléculaires : M_1 est une molécule de solvant ou de fluorophore primaire, tandis que M_2 est une molécule de fluorophore primaire ou de fluorophore secondaire. Eventuellement, $M_1 = M_2$.



A cette liste, nous pourrions ajouter l'annihilation singulet - singulet décrite par la réaction :



De même, la fission d'état super-excité S_n se doit d'être mentionnée :



Ces deux derniers transferts énergétiques, qui ne figurent pas dans la liste de Voltz et Laustriat, seront plus longuement introduits dans le chapitre VII.

Les régions de forte densité d'activation sont d'autant plus importantes que le pouvoir d'ionisation du rayonnement incident est élevé. Par définition, le pouvoir d'ionisation se réfère au pouvoir d'arrêt de la particule incidente, traduisant l'énergie perdue par la particule par unité de distance. Si l'irradiation est réalisée aux moyens de particules chargées lourdes, la zone de grande densité d'activation se matérialise par une trace de rayon r_0 (distance à laquelle l'énergie électrostatique de la paire électron-trou vaut $k_B T$ [29]), menant à des essaims et des grappes nombreux et fournis. En revanche, dans le cas d'un rayonnement incident de faible pouvoir d'arrêt, le libre parcours moyen entre deux collisions est plus élevé : la colonne d'activation n'est pas forcément formée. La Figure I.13 relève le pouvoir d'arrêt du polystyrène sous irradiation de protons ou d'électrons, qui sont tous deux les particules de recul mis en mouvement par une irradiation neutron ou gamma incidente. Les données sont issues des programmes PSTAR et ESTAR de NIST. L'énergie minimale considérée est 1 keV, car il est trop complexe de modéliser l'interaction rayonnement/matière pour des énergies inférieures. Hormis dans deux gammes d'énergie centrées sur 50 keV et 500 MeV, ce sont les protons qui produisent majoritairement des colonnes d'activation, engendrant par recombinaison non-gémée de nombreux états triplets.

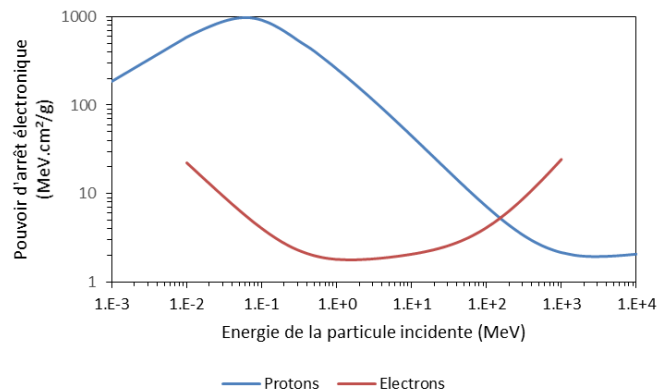


Figure I.13 : Pouvoir d'arrêt sur les électrons atomiques du polystyrène irradié par des protons ou des électrons

L'annihilation triplet-triplet est alors statistiquement favorisée. Or, ce mécanisme est responsable de la composante lente du signal électronique recueilli. Gervais De Lafond avait observé cette composante lente uniquement en présence de neutrons rapides et l'a finalement attribué à l'ATT, et ce 6 ans avant même la théorie de Voltz et Laustriat [30]. La discrimination entre deux particules dans un scintillateur organique est opérée par la différence de densité de dépôt d'énergie par ces deux particules. L'élaboration d'un scintillateur organique discriminant s'appuie alors sur une photophysique spécifique au milieu densément excité, dont la recombinaison gémée, l'ATT et l'ASS font partie. Dans ces travaux, nous nous attacherons à mettre en évidence ces trois processus spécifiques aux milieux densément excités. Leur quantification et leur mise en évidence dans une trace neutron constitueront un prochain travail.

Ainsi, la fluorescence retardée par ATT constitue la partie lente, tandis que la fluorescence prompte est révélée dans la partie rapide du signal de scintillation. Plus cette composante lente est importante, plus la discrimination entre neutrons rapides et photons gamma est assurée. Une mise en garde est de rigueur : une irradiation par photons gamma produit également une composante lente dans le signal électronique, car quelques ATT ont lieu dans le scintillateur. Seulement, la colonne d'activation étant moins formée, le nombre d'ATT est statistiquement bien plus faible que lors d'une irradiation neutronique. C'est ce que nous avons expérimenté. Par ailleurs, cela avait déjà été observé par Owen lors d'une irradiation d'un scintillateur par des sources neutron puis gamma successivement[31]. Il écrit d'ailleurs :

$$I_{rel,lente}\{\text{scintillateur} + \text{source neutron}\} = 1,8 \times I_{rel,lente}\{\text{scintillateur} + \text{source gamma}\}$$

Le déclin associé à l'irradiation {neutron + gamma} d'un scintillateur s'écrit donc sous la forme d'une somme de deux exponentielles décroissantes, contenant une composante rapide et une composante lente. Il est identique à la formulation proposée dans la partie I.3.2.2.2. Cette formulation circonstanciée du déclin n'est pas universelle. En effet, les fiches techniques de scintillateurs discriminants comme le BC-501A fournissent trois valeurs numériques de déclins : rapide, moyen et lent. Iwanowska *et al.* définissent également le déclin comme une somme de trois exponentielles décroissantes[32]. Ils établissent leur raisonnement sur l'article de Kuchnir et Lynch, qui eux-mêmes estiment trois composantes[33]. La méthode calculatoire reposerait sur les travaux de Bollinger et Thomas, qui ont mis en œuvre un montage expérimental afin de déterminer les dépendances temporelles d'intensité pour un scintillateur soumis à différentes excitations (γ , α et neutron)[34]. Après caractérisation de scintillateurs organiques, inorganiques et verre, ils proposèrent (de manière empirique donc !) la somme de trois exponentielles décroissantes comme le meilleur ajustement pour le déclin de scintillation. Aucune justification photophysique n'est énoncée. En conséquence, nous conservons l'ajustement des temps de décroissance de scintillation par une somme bi-exponentielle, dont la démonstration a été apportée dans les paragraphes précédents. La mise en place de ces ajustements est détaillée dans le chapitre III.

I.4.4. Etat de l'art des scintillateurs plastiques discriminant les neutrons rapides et les photons gamma

Huit ans avant la théorie énoncée par Voltz et Laustriat, le premier scintillateur plastique discriminant les neutrons rapides des photons gamma a été découvert en 1960 par Brooks *et al.*[5]. Sa composition chimique est la suivante :

- Le polystyrène constitue la matrice. Le monomère a été purifié dans le dessein d'éliminer toute trace d'inhibiteur et d'oxygène dissous. La polymérisation a été réalisée sous atmosphère inerte et sous une température de 135 °C pendant 7 jours.
- Un deuxième solvant est le 4-isopropylbiphényle, ajouté à hauteur de 10 % m. Le naphthalène avait été également testé : la discrimination neutron/gamma était améliorée, tandis que le rendement lumineux décroissait. C'est pourquoi il n'a pas été sélectionné pour la composition finale.

I.4. Discrimination entre neutrons rapides et photons gamma

- Parmi les fluorophores primaires testés, le *p*-terphényle montrait les meilleures capacités de discrimination neutron/gamma. Il est incorporé à 35 mg/L.
- Le fluorophore secondaire est le POPOP, dont la concentration est égale à 0,5 mg/L.

A l'époque, le facteur de mérite FoM n'avait pas été évalué (cf. chapitre II, section 4 pour la description des critères utilisés en détection de neutrons). En revanche, Brooks *et al.* avaient évalué l'efficacité de réjection gamma à certaines énergies fixées (cf. Tableau I.4). Le plastique 77 détient une efficacité de réjection gamma de 55 % lorsque l'énergie des protons de recul vaut 500 keV, alors que le monocristal de stilbène et le liquide de référence l'évaluent à - au moins - 80 %. Du reste, pour des énergies supérieures à 2 MeV, le plastique rejette 100 % des photons gamma.

Scintillateur	Efficacité de réjection gamma ($E_{\text{proton de recul}} \leq 0,5 \text{ MeV}$)	Efficacité de réjection gamma ($E_{\text{proton de recul}} > 2 \text{ MeV}$)
Stilbène (cristal)	> 80 %	100 %
NE-213 (liquide)	~ 80 %	100 %
Plastique 77	> 55 %	100 %

Tableau I.4 : Efficacités de détection neutronique du Plastique 77 en comparaison avec le stilbène et le NE-213[5]

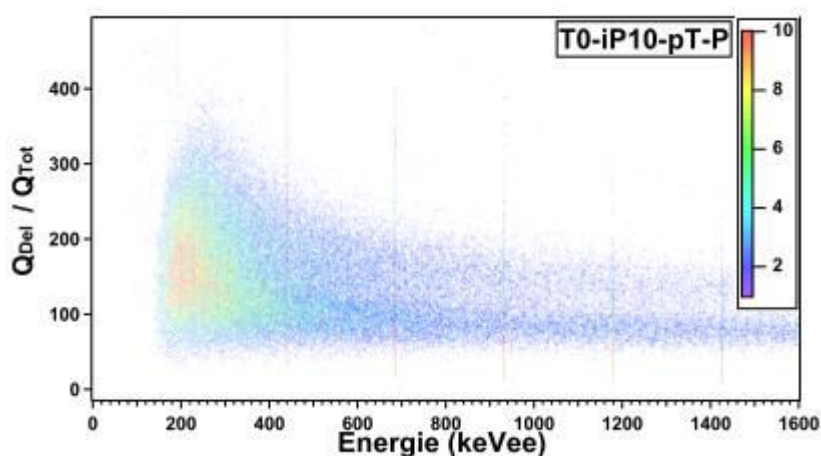
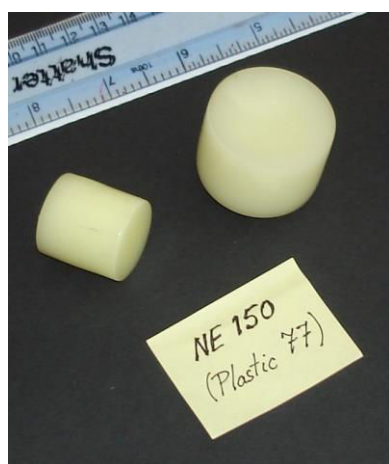


Figure I.14 : (Gauche) Photographie du blanchiment du plastique 77. - (Droite) Diagramme bi-paramétrique du Plastique 77 préparé au LCAE (irradiation $^{241}\text{AmBe}$)[35]

Le souci majeur du plastique 77 est son instabilité dans le temps. La photographie en Figure I.14 - gauche illustre le blanchiment de ce scintillateur au cours du temps. Le laboratoire avait de nouveau préparé ce scintillateur dans le dessein de comprendre l'origine du blanchiment. Cette dernière est explicitée dans la thèse de Pauline Blanc[35]. Selon ses travaux, la polymérisation doit impérativement s'accompagner d'un recuit à une température de 200 °C. Ce scintillateur plastique 77 stabilisé chimiquement a été testé sous rayonnement neutronique, mais le facteur de mérite n'a pas été mesuré, car la séparation neutron/gamma était trop faible (voir Figure I.14 - droite).

Les scintillateurs plastiques commercialisés ont été majoritairement conçus dans les années 1950-1960[28][36]. C'est le cas par exemple du NE102 et du Pilot U, que les entreprises Eljen Technology et Saint-Gobain ont respectivement renommé dans leur catalogue EJ-212 et EJ-228, ainsi que BC-400 et BC-418. Les décennies suivantes n'ont vu émerger que peu d'innovations sur la scintillation plastique pour la discrimination neutron/gamma. Quelques recherches ont néanmoins porté sur le changement de la matrice. Le polystyrène (PS) et le polyvinyltoluène (PVT) correspondent aux polymères les plus usités. En outre, des scintillateurs à base de polysiloxane ont été préparés et caractérisés en termes de discrimination neutron/gamma[37]. Ces gommes en silicone ont l'avantage d'être des chaînes de polymère flexibles, ce qui leur confère une stabilité en température et une résistance aux fortes radiations (cf. chapitre VI, partie 2.2)[38]. De même, les résines époxyde peuvent remplacer les matrices conventionnelles[39]. C'est réellement à partir des années 1990 que de nouveaux développements portant sur les scintillateurs plastiques ont vu le jour.

1.4.4.1. Vers de nouvelles matrices polymères

Les travaux portant sur le remplacement de la matrice se sont poursuivis. Les scintillateurs à base de polysiloxane ont été largement caractérisés par spectrométrie de fluorescence et spectrométrie gamma[40][41]. Ceux-ci détiennent un rendement lumineux compris entre 3000 et 6000 photons/MeV (cela dépend de la nature chimique du polysiloxane en jeu) et leur temps de décroissance vaut environ 5 ns. L'échantillon testé détient un volume de 2 cm³. On associe généralement le PPO comme fluorophore primaire à ces scintillateurs, et la concentration massique optimale, mesurée en spectrométrie d'émission, égale 1 % m seulement. Récemment, la détection de neutrons rapides d'énergie 2,2 MeV a été réalisée avec un scintillateur composé de poly(méthylphénylsiloxane) associé à des fluorophores primaires et secondaires dont la zone d'émission se trouve vers 600 nm (dans le « rouge »)[42]. La technique employée pour la détection neutronique n'était pas la discrimination par forme d'impulsion (« Pulse Shape Discrimination », PSD), mais le temps de vol (« Time of Flight », TOF, cf. chapitre III.1). Le pouvoir discriminant du scintillateur plastique donné par la FoM n'a pas été évalué. De même, les résines époxyde ont été étudiées par fluorescence essentiellement. Par définition, une résine époxyde est une colle qui polymérise à température ambiante. Elle nécessite un durcisseur pour devenir un polyépoxyde. C'est pourquoi elle est souvent utilisée comme ciment optique plutôt que comme scintillateur. A notre connaissance, il n'existe aucune caractérisation de ces résines sous rayonnements ionisants. Ceci est peut-être dû au fait que ce matériau a tout de suite montré ses limites de détection : il transmet très peu dans le domaine de l'UV (seulement 50 % de la lumière est transmise à la longueur d'onde 375 nm) et les fluorophores primaires et secondaires sont très peu solubles dans ce milieu[39]. Les scintillateurs plastiques peuvent également être préparés à partir de matrices polyesters ou polyimides. Ces premiers ont montré qu'ils étaient radioluminescents, même sans l'ajout de fluorophore. En effet, le rendement lumineux du poly(éthylène naphthalate) (PEN) atteindrait 10500 photons.MeV⁻¹[43]. Mais ses capacités de discrimination neutron/gamma n'ont pas été évaluées. Il en va de même pour les polyimides. Carturan et Quaranta ont réalisé des films de polyimides contenant des fluorophores comme la Rhodamine B, dont le rendement lumineux vaut 1400 photons.MeV⁻¹ seulement[44]. Compte-tenu de ce faible rendement, les capacités de discrimination neutron/gamma n'ont pas été

mesurées pour ce scintillateur. Enfin, des scintillateurs plastiques à base de polyvinylcarbazole ont été préparés. Ceux-ci seront décrits ci-après.

Le paragraphe précédent a détaillé les variations de matrice que les chimistes pouvaient effectuer pour faire évoluer la composition d'un scintillateur plastique. Ces développements n'ont pas ou peu révélé des capacités de discrimination neutron/gamma, quand bien même la matrice est associée aux fluorophores primaire et secondaire connus (développés dans la partie 2.3 de ce chapitre). Des stratégies visant à discriminer les neutrons rapides des photons gamma ont alors été mises en place. Celles-ci reposent sur trois axes :

- L'intégration de systèmes déjà discriminants dans des scintillateurs dits composites,
- L'accroissement du taux d'annihilation triplet-triplet dans un scintillateur plastique,
- La « collecte » des triplets dans le matériau plastique.

I.4.4.2. Les matériaux composites

Les scintillateurs composites résultent de cristaux organiques. Ces derniers, comme le stilbène, possèdent d'excellentes propriétés de scintillation. Bien que son rendement lumineux ne vaille que la moitié de celui de l'anthracène, le stilbène est particulièrement adapté pour la discrimination neutron/gamma par forme d'impulsion[7]. Brooks avait d'ailleurs intégré ce monocristal dans son détecteur de neutrons, l'un des premiers scintillateurs organiques employé pour cette application[45]. Par définition, un scintillateur composite consiste à incorporer des cristaux organiques de faible taille dans une matrice inerte (cf. photographie de la Figure I.15). Ceux-ci bénéficient d'excellentes propriétés de discrimination neutron/gamma du cristal associé, et permettent d'être fabriqués dans des volumes plus importants. En effet, la longueur maximale d'un cristal de stilbène est de 80 mm en moyenne[46]. En comparaison, un scintillateur composite à base de stilbène peut atteindre le volume de 200 mm par 20 mm[47]. Plus intéressant, des scintillateurs composites à base de *p*-terphényle ont été préparés. Ces « polycristaux » de taille de l'ordre du millimètre sont obtenus en broyant un monocristal puis sont incorporés dans une matrice en silicone de Sylgard. Le *p*-terphényle peut également être dopé avec des molécules de diphenylbutadiène. Il a été montré que les amplitudes d'impulsions de scintillation lors d'une irradiation neutron sont moins élevées pour les scintillateurs composites que le monocristal respectif[48]. Budakovsky *et al.* l'expliquent de la manière suivante : pour les scintillateurs composites, la probabilité qu'une trace de proton de recul excite au moins deux grains de cristal augmente en fonction de l'énergie du neutron incident. Les états triplets générés dans ces grains possèdent statistiquement moins de chances de se recombiner par annihilation triplet-triplet puisque la diffusion par effet Dexter ne sera pas assurée à cause de la matrice inerte. Ainsi, la discrimination neutron/gamma est moindre dans un scintillateur composite que dans le monocristal correspondant.



Figure I.15 : Photographie d'un scintillateur composite composé de cristaux de p-terphényle (crédit NCBJ)

Dans la catégorie des scintillateurs composites figurent également les liquides ioniques. Ils constituent une avancée importante dans le domaine de la scintillation. Les liquides ioniques sont des sels liquides constitués d'un cation souvent organique et d'un anion, inorganique ou organique. Le cation le plus usité pour la discrimination neutron/gamma est l'imidazolium, auquel est associé une molécule fluorescente, telle le 2,5-diphényloxazole, le biphényle ou encore l'anthracène[49]. Les anions suggérés dans la littérature sont Br^- , PF_6^- , $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-$, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OSO}_3^-$ et $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$. Une composition particulière a démontré des capacités de discrimination neutron/gamma et est présentée en Figure I.16[50][51]. La structure chimique est celle du 1-hexadécyl-3-[4-(5-phényl-oxazol-2-yl)benzyl]-1*H*-imidazol-3-ium hexafluorophosphate, abrégé OxImC₁₆-PF₆.

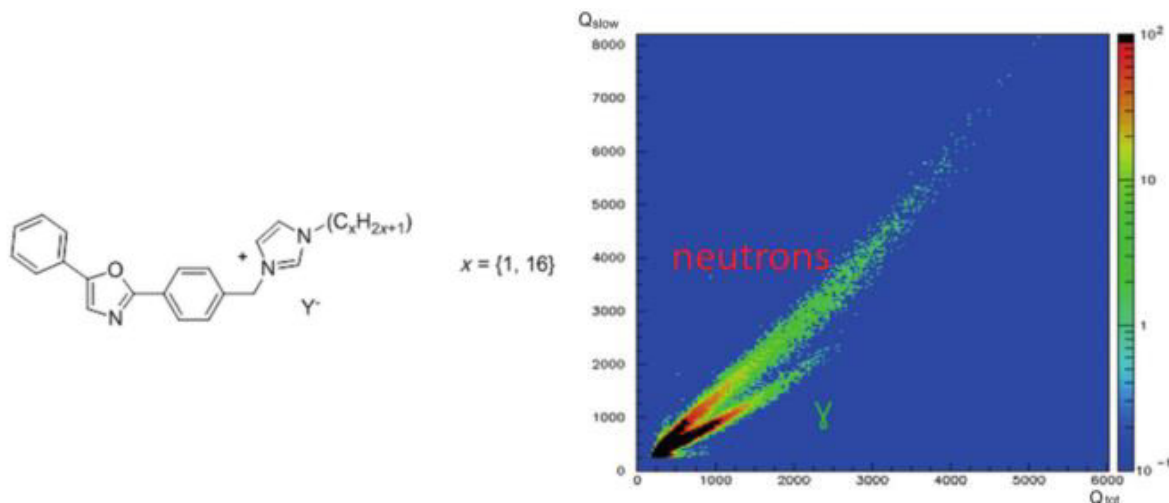


Figure I.16 : (Gauche) Structure chimique du liquide ionique OxImC₁₆-PF₆. - (Droite) Diagramme bi-paramétrique de ce liquide ionique (crédit IPHC)

Très récemment, des matrices à base de fluorène ont fait leur apparition dans le domaine de la scintillation[52] : Carlson *et al.* ont réalisé des verres organiques amorphes. Celui présentant les meilleures capacités de discrimination n/γ est constitué de polyfluorène et de 0,05 % m de

Bis-MSB pour assurer le décalage en longueur d'onde. La FoM relevée vaut 3,73 alors que celle de l'EJ-301 mesurée dans les mêmes conditions vaut 2,57.

I.4.4.3. Un nouveau dopage

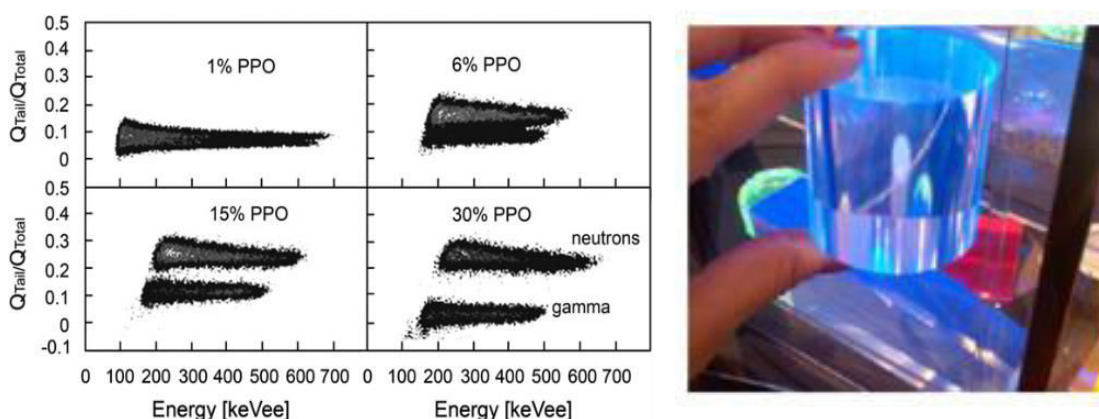
Le paragraphe précédent a détaillé l'intégration de systèmes déjà discriminants dans une matrice inerte. Ces matériaux sont dénommés composites. Par ailleurs, les liquides ioniques ont été décrits. Ces scintillateurs ont révélé des capacités de discrimination neutron/gamma. Les deux stratégies suivantes visant à discriminer les neutrons rapides des photons gamma sont désormais dépeintes. Pour rappel, les développements de ces scintillateurs reposent sur deux axes :

- L'accroissement du taux d'annihilation triplet-triplet dans un scintillateur plastique,
- La « collecte » des triplets dans le matériau plastique.

Une technique pour obtenir d'un scintillateur plastique qu'il discrimine les neutrons des photons gamma est d'accroître le taux d'annihilation triplet-triplet lorsque celui-ci est irradié par une source de neutrons. Pour rappel, l'annihilation triplet-triplet « ATT » donnant naissance à la fluorescence retardée joue un rôle prépondérant pour la détection neutronique, selon la théorie de Voltz et Laustriat détaillée précédemment dans la section 4.3 de ce chapitre.

Le premier scintillateur plastique préparé à ce dessein n'est autre que le plastique 77. Brooks l'avait synthétisé en 1960[5]. Sa composition chimique a été décrite *supra*. Ce scintillateur a démontré des propriétés de discrimination n/γ convenables. Ce résultat d'expérience conduit à penser que la composition chimique du scintillateur plastique influence grandement l'efficacité d'annihilation triplet-triplet. Dès lors, chimistes et physiciens se sont concentrés sur la manière dont le taux d'annihilation triplet-triplet doit être accru[6][53]. L'ATT implique une augmentation de la probabilité d'annihilation triplet-triplet, et donc entre autres la mobilité des triplets. Or, la mobilité des excitons est nulle dans un polymère. L'exciton triplet peut se déplacer par sauts entre molécules voisines grâce au mécanisme de Dexter détaillé précédemment. Deux groupes distincts de chercheurs ont remarqué que l'augmentation drastique de la concentration en fluorophore primaire permet de surmonter le problème de la mobilité des états triplets. L'annihilation triplet-triplet a statistiquement plus de chances d'être opérée, bien que le milieu soit solide, et qu'il n'y ait pas de diffusions des molécules comme dans un scintillateur liquide grâce au mouvement brownien[54][55]. Les développements à ce sujet ne sont que très récents : ils datent d'il y a quelques années seulement. Zaitseva *et al.* ont proposé la composition chimique suivante :

- une matrice polymère de poly(vinyltoluène) (PVT),
- le PPO comme fluorophore primaire, incorporé à haute concentration dans la préparation : l'influence de sa concentration massique est illustrée en Figure I.17,
- le 9,10-diphénylanthracène (9,10-DPA en abrégé) en tant que fluorophore secondaire.



La Figure I.17 - gauche illustre l'influence incroyable de la concentration du fluorophore primaire sur les propriétés discriminantes du scintillateur testé : un ajout massif (ici, 30 % m) permet de séparer les neutrons des photons gamma sans recouvrement de lobe. La Figure I.17 - droite présente une photographie du scintillateur préparé par l'équipe du LLNL. La formulation chimique présentée ci-dessus a fait l'objet d'un brevet puis d'une commercialisation par l'entreprise américaine Eljen Technology, et le scintillateur plastique a été nommé EJ-299-33[56].

L'EJ-299-33 a été sujet à de nombreuses caractérisations et évaluations par d'autres équipes travaillant sur la scintillation plastique. Le Tableau I.5 liste ces travaux en fonction des dimensions du matériau testé, de la nature de la source neutronique employée et du pouvoir discriminant en fonction de l'énergie équivalente en électrons. Rappelons que la notation MeVee (« MeV électron équivalent ») représente une mesure de la quantité de lumière, ou charge totale, en termes d'énergie que des électrons devraient déposer pour produire cette quantité de lumière. Ainsi, 1 MeVee correspond à la quantité de lumière égale à celle produite par des électrons déposant 1 MeV dans le scintillateur. Ainsi, plusieurs volumes d'EJ-299-33 ont été testés, et ce par différentes équipes. Les FoM évaluées sont fonction de la dimension du matériau, mais également du protocole d'expérience et de l'algorithme. Ceci dit, la valeur revendiquée par Zaitseva *et al.* est bien plus élevée que toutes les autres et laisse préfigurer un algorithme de traitement des impulsions ultra-performant. Il a été remarqué que l'EJ-299-33 n'était pas stable dans le temps, à l'instar du plastique 77. Cet effet est probablement dû à la nucléation du PPO. Sa composition chimique a alors été modifiée : le scintillateur de dimensions 50 mm x 50 mm figurant sur la dernière ligne du Tableau I.5 est l'EJ-299-33 « corrigé chimiquement », qui a été renommé EJ-299-34. Ce scintillateur plastique présentant de bonnes propriétés discriminantes, il devient le scintillateur de référence pour des applications diverses. Il permettrait d'assurer des

mesures de corrélation croisée, où l'objectif est de reconnaître un échantillon de Plutonium-239[57]. Il pourrait répondre aux besoins de la spectrométrie neutron, utile dans le domaine spatial (pour de grandes expériences) ou en dosimétrie : Buffler *et al.* proposent un spectromètre neutron compact constitué d'un EJ-299-33 de 6 x 6 x 50 mm³, d'un SiPMT (« Silicon Photomultiplier » en anglais), et d'une électronique numérique adaptée[58]. Enfin, l'assemblage d'un EJ-420 (de dimensions 0,25'' x 2'') et d'un EJ-299-33 (2'' x 2'') entouré de part et d'autre de deux EJ-560 (0,1'' x 2'') réalisent une discrimination triple entre neutrons rapides, neutrons thermiques et photons gamma, efficace pour la détection de matières nucléaires spéciales[59]. Précisons que l'EJ-420 et l'EJ-560 sont deux produits commercialisés par Eljen Technology ; le premier est un scintillateur dopé au Lithium-6, ce qui permet la détection de neutrons thermiques, et le second est une gomme en silicone réalisant un joint optique entre le scintillateur et la photocathode.

Dimensions de l'échantillon	Conditions opératoires	FOM (Energie)	Référence
25 mm x 25 mm	²⁵² Cf blindée au Pb	3,31(480 keVee)	[54]
50 mm x 50 mm	²⁵² Cf	0,90 (120 keVee)	[60]
50 mm x 50 mm	n.g.	0,76 (200 keVee)	[61]
25 mm x 10 mm	PuBe	1,60 (200 keVee)	[62]
50 mm x 50 mm	²⁵² Cf	0,80 (200 keVee)	[63]
50 mm x 50 mm	AmBe blindée au Pb	0,80 (100 keVee)	[64]
76 mm x 76 mm	²⁷ Al(d, n)	0,65 (200 keVee)	[65]
50 mm x 50 mm	PuBe	0,84 (100 keVee)	[32]
25,4 mm x 25,4 mm	PuBe	0,76 (1 MeVee)	[66]
6 x 6 x 6 mm ³	AmBe	1,39 (1,5 MeVee)	[67]

Tableau I.5 : Propriétés de discrimination neutron/gamma de la famille de l'EJ-299-33

Dans le cadre de l'incorporation d'un fluorophore primaire à haute concentration, Hamel *et al.* ont défini une composition chimique différente de celle de l'EJ-299-33/34[53]. La matrice n'est pas constituée de PVT mais d'un polymère réticulé, le fluorophore primaire n'est pas révélé à l'époque, mais sa concentration massique maximale a été évaluée à 28,6 % m. Enfin, le fluorophore secondaire ajouté à la préparation chimique pour le décalage en longueur d'onde est le POPOP. Un scintillateur de cette composition chimique présente un pouvoir de discrimination n/γ valant 86 % de celui du scintillateur de Zaitseva, alors que ce dernier a de plus petites dimensions que le scintillateur testé. Par ailleurs, le scintillateur d'Hamel *et al.* a été préparé à grand volume : un de ces échantillons détient un record de volume avec un diamètre de 103 mm et une hauteur valant 114 mm (cf. Figure I.18 à gauche). A cause de la réabsorption, son facteur de mérite est amoindri par rapport à la géométrie précédemment testée, mais il possède quand même de bonnes capacités de séparation neutron/gamma (cf. Figure I.18 – droite).

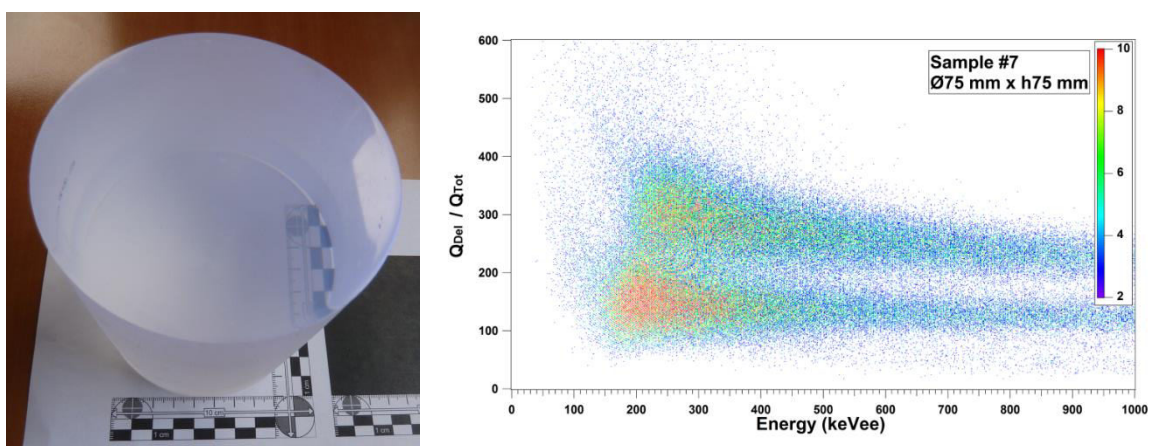


Figure I.18 : (Gauche) Photographie du scintillateur discriminant les neutrons rapides et photons gamma d'Hamel *et al.* (103 mm x 114 mm). - (Droite) Diagramme bi-paramétrique du scintillateur de même composition chimique, mais dans des dimensions plus faibles (75 mm x 75 mm).

De même, l'augmentation du taux d'annihilation triplet-triplet a été réalisée par des substitutions chimiques sur le fluorophore primaire. Un scintillateur composé de PPO et de POPOP propose une capacité de séparation n/γ correcte mais est plus mou et donc plus complexe à usiner. Dans ces conditions, Zhmurin *et al.* ont cherché à remplacer la molécule de PPO par une structure proche (oxadiazole à la place d'un oxazole) et en lui ajoutant des groupes alkyles, afin d'augmenter sa solubilité dans un solvant non-polaire comme le polystyrène[68]. Certes, il serait plus avantageux d'insérer des groupes ayant de nombreuses liaisons aromatiques afin d'accroître le phénomène de fluorescence retardée, mais celles-ci rendent souvent le matériau moins soluble. Plusieurs fonctionnalisations du substitut du PPO ont été testées et ajoutées à hauteur de 30 % m dans des matériaux plastiques. Ces scintillateurs sont tous constitués de polystyrène et de 0,1 % m de POPOP. Deux molécules de fluorophore primaire ont été retenues pour leur pouvoir de discrimination n/γ élevé :

- Le 2-phényl-5-(4-*tert*-butylphényl)-1,3,4-oxadiazole, noté TPPD,
- Le 2,5-di-(3-méthylphényl)-1,3,4-oxadiazole, nommé *m*-DMePPD.

Ces molécules sont illustrées sur la Figure I.19. Les scintillateurs plastiques composés de ces fluorophores primaires ont été testés sous rayonnements gamma et {neutron et gamma}, dans l'objectif de consigner et de comparer leurs propriétés scintillantes et discriminantes. Le Tableau I.6 liste les valeurs numériques obtenues. Le scintillateur comprenant 2 % m de *p*-terphényle et 0,05 % m de POPOP est considéré comme un matériau standard. De même, le scintillateur constitué de 36 % m de PPO et de 0,1 % m de 9,10-DPA se réfère au scintillateur de référence de Zaitseva *et al.* (bien que la référence [54] mentionne 30 % m). Les données présentées indiquent que les « nouveaux » fluorophores primaires influencent la scintillation du matériau : leur rendement lumineux est en effet meilleur que celui du scintillateur de référence à base de PPO. La résolution énergétique est quasiment identique pour tous les scintillateurs testés. Enfin, le facteur de mérite, évalué à l'énergie d'1 MeV, diffère selon le fluorophore primaire. Le TPPD dénote de meilleures efficacités de discrimination n/γ que son équivalent *m*-DMePPD, mais il concentre seulement 70 % du pouvoir discriminant du scintillateur de Zaitseva *et al.*

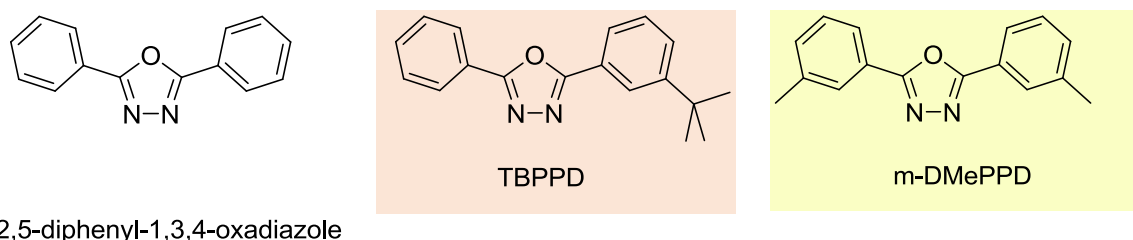


Figure I.19 : Fluorophores primaires testés s'appuyant sur la formulation chimique du PPO

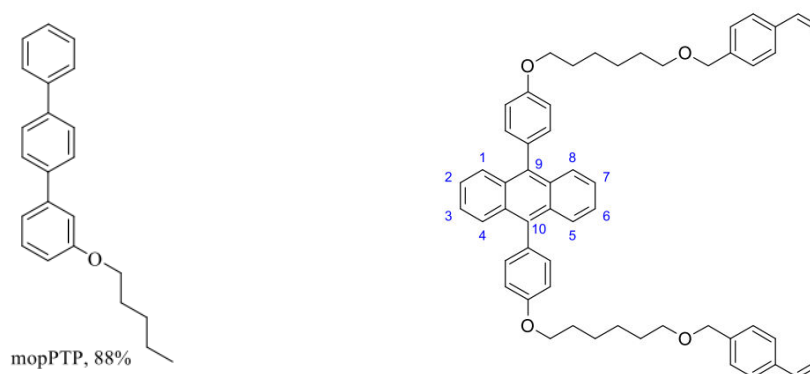
Dans le même dessein que Zhmurin *et al.* luttant contre les propriétés mécaniques déficientes des scintillateurs au PPO, Sellinger *et al.* ont proposé des alternatives, pour lesquelles le fluorophore primaire est un dérivé du *p*-terphényle ou du fluorène[69]. La résistance mécanique des scintillateurs mêlant PVT et dérivés du *p*-terphényle augmente tandis que le point éclair réduit. Les dérivés *m*-alkylés permettent d'ailleurs d'incorporer des concentrations massiques de fluorophore primaire de l'ordre de 20 % m. Grâce à leur concentration massique élevée, ceux-ci fournissent la capacité de discriminer les neutrons des photons gamma. La valeur de FoM la plus élevée vaut 0,87 pour le dérivé mopPTP (*cf.* Figure I.20 – gauche) alors qu'elle mesure 1,61 pour l'EJ-299-34 dans des conditions identiques (soit 64 % de la FoM du scintillateur de référence). Les dérivés du fluorène présentent également de meilleures capacités de discrimination n/γ lorsqu'ils sont introduits en grandes concentrations massiques (jusqu'à 25 % m). Ces propriétés sont nettement moins élevées que celles de scintillateurs dont le fluorophore primaire est le PPO. En revanche, la mesure de dureté des matériaux a révélé que ces alternatives proposées permettent un usinage et un polissage plus aisés.

Fluorophore primaire	Scintillateur (% m)	Rendement lumineux (%)	Résolution énergétique (%)	FoM (E = 1 MeVee)
<i>p</i> -terphényle	2 % <i>p</i> -terphényle + 0,05 % POPOP	100	5,9	< 0,5
PPO	36 % PPO + 0,1 % 9,10-DPA	89	6,2	2,41
TPPD	40 % TPPD + 0,1 % POPOP	90	6,0	1,67
<i>m</i> -DMePPD	40 % <i>m</i> -DMePPD + 0,1 % POPOP	96	6,2	1,22
mopPTP	20 % mopPTP + 0,1 % POPOP	62	-	0,87

Tableau I.6 : Propriétés scintillantes et discriminantes des scintillateurs plastiques de Zhmurin et al. [68]

Du reste, l'entreprise Radiation Monitoring Devices RMD a également préparé et commercialisé un scintillateur plastique discriminant les neutrons rapides des photons gamma, constitué de polystyrène et de PPO à haute concentration massique. La nature et la concentration massique du fluorophore secondaire ne sont pas révélées[70]. La concentration massique du fluorophore primaire a été sélectionnée selon le rendement lumineux du matériau : ainsi, le PPO est introduit à hauteur de 150 μmol par gramme de polystyrène. Ce scintillateur plastique manifeste un facteur de mérite égal à 2,6. En comparaison, le facteur de mérite du CLYC testé dans des conditions opératoires identiques vaut 4.

Récemment, un dérivé polymérisable du 9,10-DPA a été incorporé dans du PVT à hauteur de 3 à 50 % m : il s'agit de la molécule DPA-DHS où DHS signifie dihexylstyrène (voir Figure I.20 à droite pour la structure topologique de la molécule)[71]. La copolymérisation du PVT et du DPA-DHS a donné naissance à un scintillateur plastique résistant et transparent. Associé à 0,05 % m de Coumarine 6 pour le décalage en longueur d'onde, le DPA-DHS/PVT discrimine les particules α des γ : la FoM vaut 1,05, tandis qu'elle s'élève à 2,43 pour l'EJ-299-34 dans des conditions opératoires strictement identiques.

Figure I.20 : (Gauche) Dérivé du *p*-terphényle (mopPTP) discriminant le mieux les neutrons rapides des photons gamma[69] - (Droite) Structure topologique du DPA-DHS[71]

La deuxième voie d'amélioration des propriétés discriminantes d'un scintillateur plastique consiste à recueillir la phosphorescence à partir de la désexcitation d'états triplets. Effectivement, la discrimination neutron/gamma dans un scintillateur organique repose sur la détection de fluorescence prompte, c'est-à-dire de désexcitation radiative d'états singulets S_1 , et de fluorescence retardée se référant à l'annihilation bimoléculaire de deux états triplets T_1 . Ce dernier phénomène s'appuie sur la mobilité des triplets dans le milieu organique. L'idée nouvelle pour améliorer la discrimination n/γ dans les scintillateurs plastiques, dans lesquels la mobilité des triplets est très réduite, consiste à observer la phosphorescence. En vrai, il n'y a pas de phosphorescence dans les scintillateurs organiques car les états triplets se désexcitent peu par cette voie. Afin d'observer la phosphorescence, des dopants constitués de métaux lourds sont introduits dans les scintillateurs organiques. La nature de ces dopants permet effectivement de favoriser le couplage spin-orbite, i.e. le croisement inter-système et leur phosphorescence. L'énergie de l'état triplet du polymère hôte est ensuite transmise au complexe organométallique phosphorescent. Par transfert MLCT (« metal-to-ligand charge transfer ») puis par désexcitation radiative, des photons de phosphorescence sont émis (cf. Figure I.21)[72]. Ainsi, ce mécanisme a permis d'obtenir une valeur d'efficacité quantique proche de 100 % dans les OLEDs, par l'incorporation ici de complexes d'Iridium[73]. Campbell et Crone ont élaboré des films de PVT et PVK dopés avec un complexe d'Iridium. Pour rappel, l'efficacité quantique intrinsèque d'un matériau organique vaut alors au maximum 25 % à cause des limitations fondamentales de la répartition de la population S_1 et T_1 (25 % de S_1 , et 75 % de T_1). Ce dernier est introduit entre 1 et 35 % m dans le PVT, et entre 0,04 et 10 % m dans le polyvinylcarbazole[74]. Le complexe incorporé est le $[\text{Ir}(\text{mppy})_3]$, où mppy est l'acronyme de 2-(p-tolyl)pyridinato). Le rendement lumineux évalué excède 200 % de celui de l'anthracène, et ce grâce à l'accroissement colossal de l'efficacité quantique. Enfin, le temps de décroissance mono-exponentiel mesure 850 ns pour les deux matériaux précités.

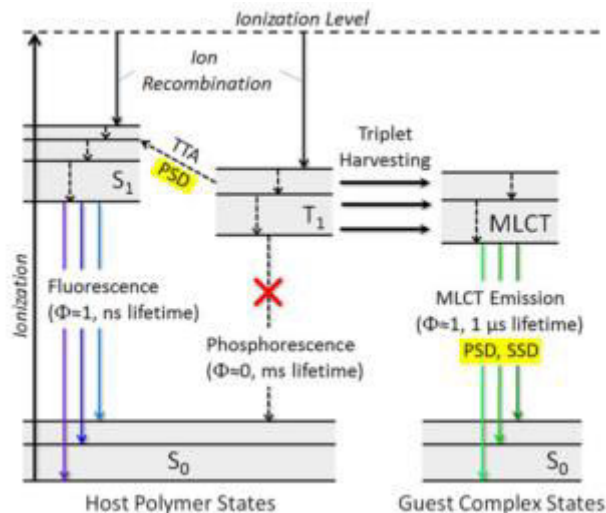


Figure I.21 : Diagramme de Perrin-Jablonski expliquant le transfert de l'énergie du triplet au complexe organométallique phosphorescent. Dans ces complexes, la plus basse transition est souvent de nature MLCT (« Metal-to-Ligand Charge Transfer »)[72]

Feng *et al.* ont confectionné un scintillateur plastique, dont la matrice PVT est dopée par le complexe d'Iridium suivant présenté en Figure I.22 : $[\text{Ir}(\text{ppy-F}_2)_2(\text{F}_2\text{-pic})]$, où ppy-F_2 est le 2-(4,6-diphényl)pyridine et $\text{F}_2\text{-pic}$ est l'abréviation de 3,5-difluoropicolinate. Le scintillateur dopé présente un temps de décroissance valant 793 ns et dont la longueur d'onde d'émission est 479 nm. La FoM de ce matériau a été évaluée à 1,4, tandis que celui de la référence commerciale liquide EJ-301 mesure 2,1 dans des conditions opératoires identiques[72]. L'efficacité de réjection des rayons gamma a également été mesurée (voir chapitre II – section 4 pour la définition). Celle-ci vaut $8 \cdot 10^{-5}$ pour le scintillateur dopé, ce qui ne respecte pas la valeur imposée par l'industrie fixée à 10^{-6} . Même si la sélectivité n'est pas à la hauteur du meilleur détecteur qu'est ^3He , elle est bien suffisante pour un grand nombre d'applications. En outre, un scintillateur à base de PVK a été préparé avec le complexe d'Iridium $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})]$, où acac signifie acétyl acétonate. Enfin, les auteurs ont inauguré une nouvelle manière de réaliser la discrimination n/γ . Les échantillons plastiques ont été irradiés avec un faisceau d'électrons d'énergie 20 keV pour simuler les électrons secondaires diffusés principalement par effet Compton suite à une irradiation gamma. Ils ont ensuite été irradiés avec un faisceau de protons d'énergie 2 MeV afin de simuler les protons de recul mis en mouvement par une irradiation neutron. Dans le cas de la simulation d'ionisation gamma, la luminescence de la matrice PVK et du complexe d'Iridium associé est observée. A *contrario*, sous simulation d'irradiation neutron, seule la luminescence du complexe d'Iridium apparaît, comme l'indique la Figure I.22. Cette discrimination a été nommée discrimination spectrale (« Spectral Shape Discrimination », SSD en abrégé).

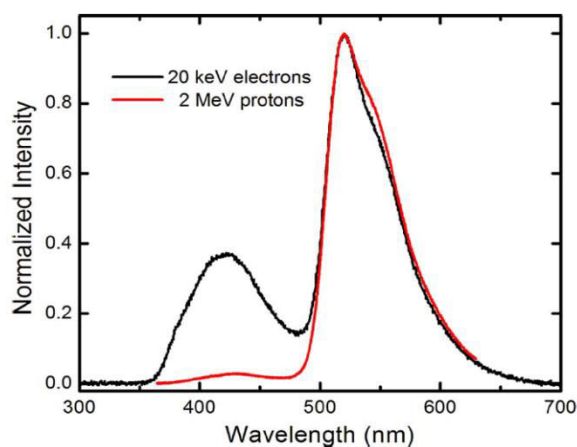
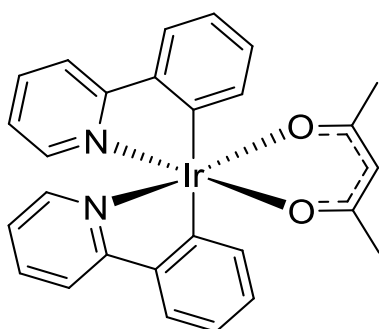


Figure I.22 : (Gauche) Formulation topologique du complexe d'Iridium $[\text{Ir}(\text{ppy-F}_2)_2(\text{F}_2\text{-pic})]$ - (Droite) Photographie de scintillateurs PVT dopés à ce complexe d'Iridium[72] - (Bas) Discrimination spectrale (SSD) du scintillateur PVK et $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})]$ [72]

Van Loef *et al.* ont également proposé deux scintillateurs plastiques contenant un complexe d'Iridium. Deux compositions différentes sont détaillées :

- polystyrène, fluorène, Coumarine 481 et Flrpic (où Flrpic signifie $\text{Ir}(\text{ppyF}_2)_2(\text{pic})$, avec $\text{ppyF}_2 = 2-(4,6\text{-difluorophényl})\text{pyridine}$ et $\text{pic} = \text{picolinate}$),
- polystyrène, 9-éthylcarbazole, Coumarine, Flrpic[75].

Le complexe d'Iridium Flrpic incorporé dans une matrice de PVK détient un déclin bi-exponentiel (mesuré par TCSPC), dont la première composante mesure 41 ns tandis que la deuxième vaut 950 ns environ. La désexcitation radiative des états triplets de l'Iridium sont à l'origine de ces temps de décroissance lents, et offrent d'excellentes propriétés de discrimination n/γ . En effet, les scintillateurs A et B possèdent une FoM égale à 2,64 et 2,41 à 2,5 MeVee respectivement. Aucune valeur de FoM n'est indiquée à énergie plus faible. Le rendement de scintillation pour le couple PVK/Flrpic est estimé vers 1000 ph.MeV^{-1} .

Du reste, Hamel *et al.* ont incorporé des complexes d'Iridium dans une matrice de polystyrène, au lieu du polyvinylcarbazole employé dans les travaux de Feng *et al.* Les échantillons préparés n'ont montré que des rendements de scintillation modestes (entre 400 et 1500 photons. MeV^{-1}) et aucune discrimination n/γ [76]. Un faible dopage en complexe d'Iridium et des transferts énergétiques *via* Förster non-optimisés sont probablement les causes de ces faibles propriétés scintillantes. De plus grandes quantités de dopants n'ont pas suffi à améliorer le rendement lumineux de ces matériaux. La mauvaise solubilité des complexes organométalliques dans le monomère et l'absorbance très élevée des échantillons peuvent expliquer ce comportement.

Van Loef *et al.* ont mis en avant les propriétés discriminantes de scintillateurs plastiques composés de plomb ou d'étain. Le plomb est introduit dans un scintillateur constitué de PPO et de 9,10-DPA : la FoM recueillie s'élève à 2,6 à une énergie d'1 MeV[77]. De même, l'étain est incorporé dans un scintillateur plastique de dimensions 1'' x 1'', lui conférant un pouvoir discriminant d'1,5 à 1 MeVee[78]. Aucun détail concernant la composition chimique, que ce soit le complexe du dopant ou les concentrations massiques introduites, n'ont été fournies.

Œuvrant sur les mêmes raisonnements, Zhmurin *et al.* ont décrit l'emploi de deux fluorophores dans le polystyrène et sont représentés en Figure I.23 :

- l'un pour collecter les états singulets : 1,4-diméthyl-9,10-diphénylanthracène (DMDPA),
- l'autre pour activer les triplets, à base d'Europium : $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$, où DBM est l'acronyme de dibenzoylméthane et où phen signifie 1,10-phénanthroline[79].

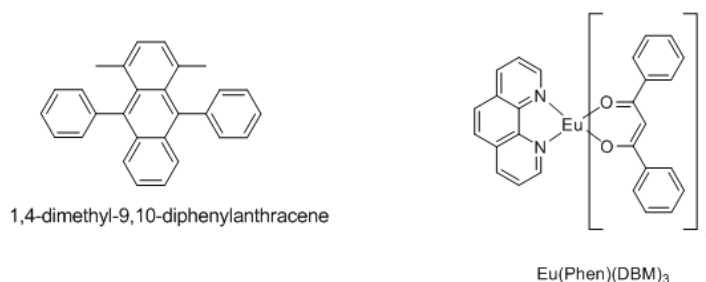


Figure I.23 : Formules topologiques du DMDPA et de l' $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ [79]

Ces deux fluorophores, accompagnés du « décaleur » de longueur d'onde 1-phényl-5-(4-méthoxyphényl)-3-(1,8-naphtoén-1'-2'-benzimidazole)-2-pyrazoline (L59), constituent la préparation proposée par l'équipe d'Adadurov. Le DMDPA détient un temps de décroissance valant 13,7 ns. Lors de l'irradiation, l'énergie de l'état excité triplet du polymère est transféré à l'ion Eu^{3+} , qui émet un photon à la longueur d'onde 612 nm en un temps moyen de 370 μs . La fluorescence du DMDPA n'est pas située dans la bande d'excitation du complexe d'Europium, et ne peut donc être transférée par FRET. Le DMDPA est alors utilisé comme « décaleur » de longueur d'onde. Finalement, le scintillateur comprenant 3 % m de $\text{Eu}[\text{DBM}]_3\text{Phen}$, 1 % m de DMDPA et 0,05 % m de L59 dans une matrice de polystyrène présente des propriétés de discrimination neutron/gamma convenables : son facteur de mérite est estimé à 1,37 pour des énergies électrons équivalents supérieures à 350 keV. Les dimensions du matériau sont 16 mm par 10 mm.

Ainsi s'achève la description des voies d'accroissement du pouvoir discriminant d'un scintillateur plastique. Celles-ci s'inscrivent dans une modification d'ordre chimique. Le Tableau I.7 ci-dessous recense les innovations proposées par les différentes équipes internationales travaillant sur la scintillation plastique. Les dimensions, le pouvoir discriminant, le rendement lumineux, le temps de décroissance et la longueur d'émission constituent les principaux critères photophysiques listés. La nature de la source neutronique utilisée est également notée. Du reste, le tableau mentionne si le scintillateur plastique a été comparé à un matériau de référence en termes de discrimination neutron/gamma.

En conclusion, les différentes stratégies menées ont permis d'enrichir le domaine des scintillateurs plastiques. Nous remarquons que certains peuvent être préparés dans des dimensions élevées, ce qui pourrait éventuellement satisfaire les besoins énoncés par le domaine de la Sécurité Intérieure. Bien qu'ils possèdent d'excellentes propriétés scintillantes et/ou lumineuses (tels un haut rendement lumineux, un temps de décroissance court, une longueur d'onde d'émission centrée sur le rendement quantique maximal de la photocathode), certains matériaux ne permettent pas de séparer les neutrons rapides des photons gamma. La photophysique est donc probablement la clé de compréhension de la discrimination neutron/gamma.

Enfin, rappelons que seule la discrimination entre neutrons rapides et photons gamma nous importe. La discrimination entre neutrons thermiques et photons s'inscrit dans une interaction rayonnement/matière différente, puisque l'énergie moyenne des neutrons vaut alors 25 meV, contre 1 MeV en moyenne pour les neutrons rapides. C'est pourquoi les technologies fondées sur la détection des neutrons thermiques ne sont pas abordées ici. Ainsi, il n'est fait mention dans cet écrit d'aucun scintillateur dopé avec un absorbeur de neutrons thermique, comme le Bore-10, le Lithium-6 ou encore les Gadolinium-155 et 157, dont les réactions sont développées dans l'Introduction générale.

Laboratoire	Stratégie	Dimensions les plus grandes (Ø, h)	FoM (énergie)	FoM comparée à une référence	Rendement lumineux (ph/MeV)	Temps de décroissance (ns)	Longueur d'émission (nm)	Source	Commentaires
ISM	<i>p</i> -terphényle ou stilbène dans du Sylgard	200 mm × 20 mm			≈ 9 900 (<i>p</i> - T) ≈ 5 700 (stilbène)		420 (<i>p</i> -T) 395 (stilbène)	PuBe (500mCi) blindée de 10 cm de Pb	Problème de diffusion
Strasbourg	Liquide ionique	µm				< 50 (hypothèse)	≈ 380 (hypothèse)	AmBe	Limité aux faibles volumes
Brooks	1 ^{er} fluorophore très concentré	25 mm × 25 mm					≈ 420 (hypothèse)	PoBe	Instable dans le temps (blanchiment)
LLNL	1 ^{er} fluorophore très concentré	50 mm × 50 mm	3,31 (25 × 25 mm 480 keVee)			(Sous irradiation neutron) 4,5 ; 20 ; 170	≈ 430	²⁵² Cf blindée de 5,1 cm de Pb	Précurseur de l'EJ-299-33
Eljen Technology	EJ-299-33	127 mm × 150 mm			8 600	5	420		Résultats issus de la fiche commerciale
CEA	1 ^{er} fluorophore très concentré	103 mm × 114 mm	0,95 (32 mm × 27 mm, 500 keVee)	86 % "EJ- 299-33" (32 mm × 16 mm)	3 000 – 6 000	13	420	AmBe	Rendement lumineux convenable mais plus faible que celui de l'EJ-299-33
ISM	1 ^{er} fluorophore très concentré	25 mm × 15 mm	1,05 (25 mm × 15 mm 300 keVee)	70 % "EJ- 299-33"	9 000 (hypothèse)		420	PuBe	

RMD	1 ^{er} fluorophore très concentré	120 × 75 × 50 mm ³	2,6	65 % CLYC	13 000	10	440	AmBe avec modérateur de neutrons	Formulation chimique identique à celle du LLNL ?
SNL	Organométallique	25 mm × 15 mm	1,4 (> 400 keVee)	67 % EJ-301	7 300	800	515	AmBe	
ISM	Organométallique	16 mm × 10 mm	1,37 (> 350 keVee)			370 000	590 – 620	PuBe blindée d'1 cm de Pb	
RMD	Organométallique	25,4 mm x 25,4 mm	1,5 (1 MeVee)		7 000		438	²⁵² Cf avec modérateur de neutrons	Complexe d'étain
RMD	Organométallique	25,4 mm x 25,4 mm	2,6 (1 MeVee)		9 000	(sous irradiation neutron) 20 ; 215	434	²⁵² Cf avec modérateur de neutrons	Complexe de plomb
SNL RMD	Organométallique		2,64 (2,5 MeVee) 2,41 (2,5 MeVee)		12 000 12 000	(sous irradiation neutron) 15 ; 100 ; 800	500 500	²⁴¹ AmBe	Complexes d'Iridium

Tableau I.7 : Caractéristiques principales des scintillateurs plastiques développés par différentes équipes

I.4.5. Comparaison des scintillateurs plastiques avec d'autres détecteurs

Dans le cadre de la détection des neutrons pour la Sécurité Intérieure, les scintillateurs plastiques figurent parmi les alternatives aux compteurs proportionnels à Hélium-3, que l'annonce de pénurie nécessite de remplacer rapidement[80]. Les premiers détecteurs pressentis pour cette succession sont également des compteurs proportionnels, mais à trifluorure de Bore cette fois-ci. Outre l'avantage de reposer sur les mêmes principes physiques que le compteur à ^3He , il détient un remarquable pouvoir de discrimination neutron/gamma et une faible sensibilité aux rayons gamma. Cette technologie est peu chère (environ 1000 \$ par détecteur). En revanche, la section efficace du ^{10}B – plus faible que celle de ^3He – implique une efficacité de détection des neutrons d'un facteur 2 à 5 moindre par rapport aux détecteurs à ^3He . Enfin, le gaz est toxique et corrosif, donc son transport et son installation sont sujets à de nombreuses réglementations et contrôles.

Les compteurs proportionnels à dépôt de Bore sont géométriquement identiques aux détecteurs à ^3He et peuvent donc remplacer à court terme ces derniers. Toutefois, leur efficacité de détection neutronique mesure environ 7 fois moins que la référence. Afin de pallier ce problème, un assemblage de compteurs proportionnels peut être réalisé : l'efficacité de détection neutronique vaut alors 45 % de plus que celle d'un détecteur à Hélium-3[81]. Mais le coût reste élevé puisque le tube vaut 10 à 20 k\$.

Les fibres de verre scintillantes peuvent être usinées dans des formes variées et peuvent surtout être fabriquées dans de grandes longueurs. Leur efficacité neutronique est excellente. Comme les compteurs à dépôt de ^{10}B , elles ne sont pas économiques. En outre, elles sont surtout excessivement sensibles aux photons gamma[82].

Une autre technologie consiste à entourer une fibre plastique non-scintillante avec un matériau scintillant comme le ZnS ainsi qu'un revêtement de ^{10}B ou ^6Li capturant les neutrons lents. Ce détecteur assure une bonne sensibilité neutronique et une faible sensibilité gamma. Il peut alors effectuer de la spectrométrie neutron. Pour l'heure, il n'a pas été usiné dans de grandes dimensions et son coût est déjà relativement élevé.

Le scintillateur inorganique $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6(\text{Ce})$ a déjà été introduit auparavant. Il a l'avantage prépondérant de bien discriminer les neutrons rapides et thermiques des photons gamma. Sa résolution énergétique est excellente (3,9 % à 662 keV)[83]. Ce matériau est encore en cours de développement. Il nécessite donc de plus amples caractérisations avant son déploiement sur le marché.

Les scintillateurs plastiques se présentent comme des matériaux très économiques, aisés à fabriquer et usinables dans de grandes dimensions (cf. partie 2.2 de ce chapitre pour plus de détails). La majeure difficulté qu'ils doivent affronter repose sur la séparation entre neutrons rapides et photons gamma, ce qui est le cœur de ce mémoire.

Bibliographie du chapitre I

- [1] W. Crookes, "Certain properties of the emanations of radium," *Chem. News*, vol. 87, no. 241, 1903.
- [2] S. C. Curran and W. R. Baker, "Photoelectric alpha-particle detector," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 19, no. 2, p. 116, 1948.
- [3] G. F. Knoll, *Radiation Detection and Measurement*, Wiley. 2010.
- [4] D. C. Stromswold, E. R. Siciliano, J. E. Schweppe, J. H. Ely, B. D. Milbrath, R. T. Kouzes, and B. D. Geelhood, "Comparison of Plastic and NaI(Tl) Scintillators for Vehicle Portal Monitor Applications," *IEEE Nucl. Sci. Symp. Conf.*, vol. 2, pp. 1065–1069, 2003.
- [5] F. D. Brooks, R. W. Pringle, and B. L. Funt, "Pulse Shape Discrimination in a Plastic Scintillator," *IRE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 7, no. 2–3, pp. 35–38, 1960.
- [6] N. Zaitseva, B. L. Rupert, I. Pawelczak, A. Glenn, H. P. Martinez, L. Carman, M. Faust, N. Cherepy, and S. Payne, "Plastic scintillators with efficient neutron/gamma pulse shape discrimination," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 668, pp. 88–93, 2012.
- [7] W. R. Leo, *Techniques for nuclear and particle physics experiments - A How-to Approach*, Springer-Verlag, 1994.
- [8] Saint-Gobain, "BC-501, BC-501A, BC-519." [Online]. Available: http://www.crystals.saint-gobain.com/sites/imdf.crystals.com/files/documents/sgc-bc501-501a-519-data-sheet_69711.pdf.
- [9] Eljen Technology, "EJ-200 Plastic Scintillator."
- [10] N. P. Cheremisinoff, *Handbook of Polymer Science and Technology, Volume 1*, Marcel Dek. New York and Basel, 1989.
- [11] G. H. V Bertrand, M. Hamel, and F. Sguerra, "Current status on plastic scintillators modifications.," *Chem. Eur. J.*, vol. 20, no. 48, pp. 15660–15685, 2014.
- [12] F. Hund, "Zur Deutung verwickelter Spektren, insbesondere der Elemente Scandium bis Nickel," *Zeitschrift für Phys.*, vol. 33, no. 1, pp. 345–371, 1925.
- [13] B. Valeur, *Invitation à la fluorescence moléculaire*, De Boeck. 2003.
- [14] D. Dzebo, K. Börjesson, V. Gray, K. Moth-Poulsen, and B. Albinsson, "Intramolecular triplet-triplet annihilation upconversion in 9,10-diphenylanthracene oligomers and dendrimers," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 41, pp. 23397–23406, 2016.
- [15] T. Förster, "Transfer mechanisms of electronic excitation," *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 27, pp. 7–17, 1959.
- [16] T. Förster, "Expermentelle und theoretische Untersuchung des zwischengmolekularen übergangs von elektronenanregungsenergie," *Zeitschrift für Naturforsch.*, vol. 4A, no. 5, pp. 321–327, 1949.

- [17] G. R. Fleming, *Chemical applications of ultrafast spectroscopy*. Oxford University Press, New York, p.219, 1986.
- [18] B. Stevens, "Oxygen quenching of electronically excited scintillators in solution," in "organic scintillators and scintillation counting", *Elsevier*, pp. 117–124, 1971.
- [19] A. Garner and F. Wilkinson, "Quenching of triplet states by molecular oxygen and the role of charge-transfer interactions," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 45, no. 3, pp. 432–435, 1977.
- [20] Y. El Masri, T. Keutgen, and I. Tilquin, "Comment détecter les neutrons ?," 2011.
- [21] D. Reilly, N. Enselin, H. Smith, and S. Kreiner, *Passive nondestructive assay of nuclear materials*. 1991.
- [22] J. E. Martin, *Physics for radiation protection : a handbook*, Wiley-VCH. 2008.
- [23] C. Samour, R. N. Alves, J. Julien, and J. Morgenstern, "Capture radiative partielle des neutrons de résonance dans l'or et le cobalt," *Nucl. Phys.*, vol. 130, pp. 353–385, 1969.
- [24] A. R. Boulogne and A. G. Evans, "Californium-252 neutron sources for medical applications," 1968.
- [25] R. T. Kouzes, E. R. Siciliano, J. H. Ely, P. E. Keller, and R. J. McConn, "Passive neutron detection for interdiction of nuclear material at borders," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 584, no. 2–3, pp. 383–400, 2008.
- [26] R. Voltz and G. Laustriat, "Radioluminescence des milieux organiques - I. Etude cinétique," *J. Phys. France.*, vol. 29, pp. 159–166, 1968.
- [27] G. Laustriat, "The luminescence decay of organic scintillators," *Mol. Cryst.*, vol. 4, no. 1–4, pp. 127–145, 1968.
- [28] F. D. Brooks, "Development of organic scintillators," *Nucl. Instruments Methods*, vol. 162, pp. 477–505, 1979.
- [29] A. Mozumder and J. L. Magee, "Model of tracks of ionizing radiations for radical reaction mechanisms," *Radiat. Res. Soc.*, vol. 28, no. 2, 1966.
- [30] Y. Gervais De Lafond, "Étude cinétique de la scintillation dans les milieux organiques purs," Université de Toulouse, 1962.
- [31] R. B. Owen, "The decay times of organic scintillators and their Application to the discrimination between particles of differing specific ionization," *IRE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 5, no. 3, pp. 198–201, 1958.
- [32] J. Iwanowska-Hanke, M. Moszynski, L. Swiderski, P. Sibczynski, T. Szczesniak, T. Krakowski, and P. Schotanus, "Comparative study of large samples (2' × 2') plastic scintillators and EJ309 liquid with pulse shape discrimination (PSD) capabilities," *J. Instrum.*, vol. 9, pp. 1–15, 2014.
- [33] F. T. Kuchnir and F. J. Lynch, "Time dependence of scintillations and the effect in pulse shape discrimination," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 15, no. 3, pp. 107–113, 1968.

- [34] L. M. Bollinger and G. E. Thomas, "Measurement of the time dependence of scintillation intensity by a delayed-coincidence method," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 32, no. 9, pp. 1044–1050, 1961.
- [35] P. Blanc, "Etude des phénomènes de discrimination neutron/gamma dans les scintillateurs plastiques," Thèse de l'ENS Cachan, 2014.
- [36] S. W. Moser, W. F. Harder, C. R. Hurlbut, and M. R. Kusner, "Principles and practice of plastic scintillator design," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 41, no. 1–2, pp. 31–36, 1993.
- [37] M. K. Bowen, "Study of new polysiloxane based scintillators," University of Florida, 1988.
- [38] G. Deshpande and M. E. Rezac, "Kinetic aspects of the thermal degradation of poly(dimethyl siloxane) and poly(dimethyl diphenyl siloxane)," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 76, no. 1, pp. 17–24, 2002.
- [39] F. W. Markley, "Plastic Scintillators from Cross-Linked Epoxy Resins," *Mol. Cryst.*, vol. 4, no. 1–4, pp. 303–317, 1968.
- [40] A. Quaranta, S. M. Carturan, T. Marchi, V. L. Kravchuk, and F. Gramegna, "Optical and Scintillation Properties of Polydimethyl-Diphenylsiloxane Based Organic Scintillators," vol. 57, no. 2, pp. 891–900, 2010.
- [41] A. Quaranta, S. Carturan, M. Cinausero, T. Marchi, F. Gramegna, M. Degerlier, and A. Cemmi, "Characterization of polysiloxane organic scintillators produced with different phenyl containing blends," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 137, no. 3, pp. 951–958, 2013.
- [42] M. D. Palma, A. Quaranta, T. Marchi, G. Collazuol, S. Carturan, M. Cinausero, and F. Gramegna, "Red emitting phenyl-polysiloxane based scintillators for neutron detection," in *IEEE conference proceedings of the 3rd international conference Advancements in Nuclear Instrumentation Measurement Methods and their Applications (ANIMMA)*, 2013.
- [43] H. Nakamura, Y. Shirakawa, S. Takahashi, and H. Shimizu, "Evidence of deep-blue photon emission at high efficiency by common plastic," *Europhys. Lett.*, vol. 95, no. 2, pp. 1–3, 2011.
- [44] A. Quaranta, S. Carturan, G. Maggioni, P. M. Milazzo, U. Abbondanno, G. Della Mea, F. Gramegna, and U. Pieri, "Polyimide-based scintillating thin films," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 48, no. 2, pp. 219–224, 2001.
- [45] F. D. Brooks, "A scintillation counter with neutron and gamma-ray discriminators," *Nucl. Instruments Methods*, vol. 4, no. 3, pp. 151–163, 1959.
- [46] N. Zaitseva, A. Glenn, L. Carman, H. Paul Martinez, R. Hatarik, H. Klapper, and S. Payne, "Scintillation properties of solution-grown trans-stilbene single crystals," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 789, pp. 8–15, 2015.
- [47] N. Z. Galunov, B. V. Grinyov, N. L. Karavaeva, J. K. Kim, Y. K. Kim, O. A. Tarasenko, and E. V. Martynenko, "Development of New Composite Scintillation Materials Based on Organic Crystalline Grains," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 56, no. 3, pp. 904–910, 2009.
- [48] S. V. Budakovsky, N. Z. Galunov, J. K. Kim, Y. K. Kim, O. A. Tarasenko, and E. V.

- Martynenko, "New effective organic scintillators for fast neutron and short-range radiation detection," *IEEE Nucl. Sci. Symp. Conf. Rec.*, vol. 2, no. 6, pp. 935–939, 2007.
- [49] M. Munier, "Nouvelles molécules organiques scintillantes à base de liquides ioniques pour la détection et la discrimination de rayonnements nucléaires," Thèse de l'Université de Strasbourg, 2011.
- [50] R. Barillon, E. Bouajila, L. Douce, J.-M. Jung, and L. Stuttgé, "Nouvelle famille de molécules discriminantes pour les rayonnements neutron et gamma," FR2933699, 2008.
- [51] D. Laurent, S. Louise, B. Ezeddine, F. Julien, and H. Benoît, "Nouvelle famille de molécules discriminantes pour les rayonnements neutron et gamma et liquides ioniques," brevet FR1352400, 2013.
- [52] J. S. Carlson, P. Marleau, R. A. Zarkesh, P. L. Feng, J. S. Carlson, P. Marleau, R. A. Zarkesh, and P. L. Feng, "Taking Advantage of Disorder : Small-Molecule Organic Glasses for Radiation Detection and Particle Discrimination Taking Advantage of Disorder : Small-Molecule Organic Glasses for Radiation Detection and Particle Discrimination," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 28, pp. 9621–9626, 2017.
- [53] P. Blanc, M. Hamel, C. Dehé-Pittance, L. Rocha, R. B. Pansu, and S. Normand, "Neutron/gamma pulse shape discrimination in plastic scintillators: Preparation and characterization of various compositions," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 750, pp. 1–11, 2014.
- [54] N. Zaitseva, B. L. Rupert, I. Pawelczak, A. Glenn, H. P. Martinez, L. Carman, M. Faust, N. Cherepy, and S. Payne, "Plastic scintillators with efficient neutron/gamma pulse shape discrimination," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 668, pp. 88–93, 2012.
- [55] M. Hamel, P. Blanc, S. Normand, and C. Dehé-Pittance, "Matériaux scintillateurs plastiques, scintillateurs plastiques comprenant ces matériaux et procédé pour discriminer les neutrons des rayons gamma utilisant ces scintillateurs," Brevet FR1352072, 2014.
- [56] Eljen Technology, "Neutron/gamma PSD plastic scintillators EJ-299-33a and EJ-299-34," 2016. [Online]. Available: http://www.eljentechnology.com/images/products/data_sheets/EJ-299-33A_EJ-299-34.pdf.
- [57] M. M. Bourne, J. Whaley, J. L. Dolan, J. K. Polack, M. Flaska, S. D. Clarke, A. Tomanin, P. Peerani, and S. A. Pozzi, "Cross-correlation measurements with the EJ-299-33 plastic scintillator," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 784, pp. 460–464, 2015.
- [58] A. Buffler, A. C. Comrie, F. D. Smit, and H. J. Wörtche, "A new compact neutron/gamma ray scintillation detector," *Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser.*, vol. 44, pp. 1–10, 2016.
- [59] A. Comrie, A. Buffler, R. Smit, and H. Wörtche, "Tests of pulse shape discrimination with EJ299-33 plastic scintillator for use in portable spectroscopy," in *Proceedings of Science*, 2014, pp. 1–6.
- [60] S. A. Pozzi, M. M. Bourne, and S. D. Clarke, "Pulse shape discrimination in the plastic

- scintillator EJ-299-33,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 723, pp. 19–23, 2013.
- [61] S. Nyibule, E. Henry, W. U. Schröder, J. Töke, L. Acosta, L. Auditore, G. Cardella, E. De Filippo, L. Francalanza, S. Giani, T. Minniti, E. Morgana, E. V. Pagano, S. Pirrone, G. Politi, L. Quattrocchi, F. Rizzo, P. Russotto, A. Trifirò, and M. Trimarchi, “Radioluminescent characteristics of the EJ 299-33 plastic scintillator,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 728, pp. 36–39, 2013.
- [62] J. Iwanowska-Hanke, M. Moszynski, L. Swiderski, P. Sibczynski, T. Krakowski, N. Zaitseva, I. A. Pawelczak, P. Martinez, A. Gektin, and P. N. Zhmurin, “Comparison of various plastic scintillators with pulse shape discrimination (PSD) capabilities based on polystyrene (PS),” *IEEE Nucl. Sci. Symp. Conf. Rec.*, pp. 1–3, 2013.
- [63] D. Cester, G. Nebbia, L. Stevanato, F. Pino, and G. Viesti, “Experimental tests of the new plastic scintillator with pulse shape discrimination capabilities EJ-299-33,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 735, pp. 202–206, 2014.
- [64] S. Nyibule, E. Henry, J. Töke, W. Skulski, and W.-U. Schröder, “Digital gamma-neutron discrimination with organic plastic scintillator EJ-299-33,” *Prog. Phys.*, vol. 10, no. 3, pp. 163–165, 2014.
- [65] C. C. Lawrence, M. Febbraro, T. N. Massey, M. Flaska, F. D. Becchetti, and S. A. Pozzi, “Neutron response characterization for an EJ299-33 plastic scintillation detector,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 759, pp. 16–22, 2014.
- [66] C. Liao and H. Yang, “Pulse shape discrimination using EJ-299-33 plastic scintillator coupled with a Silicon Photomultiplier array,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 789, pp. 150–157, 2015.
- [67] M. P. Taggart, C. Payne, and P. J. Sellin, “Neutron-gamma discrimination via PSD plastic scintillator and SiPMs,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 763, pp. 1–5, 2016.
- [68] P. N. Zhmurin, V. N. Lebedev, V. D. Titskaya, A. F. Adadurov, D. A. Elyseev, and V. N. Pereymak, “Polystyrene-based scintillator with pulse-shape discrimination capability,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 761, pp. 92–98, 2014.
- [69] H. A. Yemam, A. Mahl, J. Tinkham, and J. Koubek, U. Greife, A. Sellinger, “Highly Soluble p-Terphenyl and Fluorene Derivatives as Efficient Dopants in Plastic Scintillators for Sensitive Nuclear Material Detection,” *Chem. Eur. J.*, vol. 23, pp. 8921–8931, 2017.
- [70] E. V. Van Loef, G. Markosyan, U. Shirwadkar, and K. S. Shah, “Advanced plastic scintillators with pulse shape discrimination,” in *IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*, 2012, pp. 1974–1977.
- [71] T. J. Hajagos, D. Kishpaugh, and Q. Pei, “Pulse shape discrimination properties of plastic scintillators incorporating a rationally designed highly soluble and polymerizable derivative of 9,10-diphenylanthracene,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 825, pp. 40–50, 2016.

- [72] P. L. Feng, J. Villone, K. Hattar, S. Mrowka, B. M. Wong, M. D. Allendorf, and F. Patrick Doty, "Spectral-and pulse-shape discrimination in triplet-harvesting plastic scintillators," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 59, no. 6, pp. 3312–3319, 2012.
- [73] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, "Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light emitting device," *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 10, pp. 5048–5051, 2001.
- [74] I. H. Campbell and B. K. Crone, "Efficient plastic scintillators utilizing phosphorescent dopants," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 1, pp. 2–5, 2007.
- [75] E. V. Van Loef, G. Markosyan, U. Shirwadkar, and K. S. Shah, "Plastic scintillators with neutron/gamma pulse shape discrimination," in *Proc. SPIE*, 2014, vol. 9213, pp. 467–471.
- [76] F. Sguerra, R. Marion, G. H. V. Bertrand, R. Coulon, E. Sauvageot, R. Daniellou, J.-L. Renaud, S. Gaillard, and M. Hamel, "Thermo- and radioluminescent polystyrene based plastic scintillators doped with phosphorescent iridium(III) complexes," *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 30, pp. 6125–6133, 2014.
- [77] E. van Loef, G. Markosyan, U. Shirwadkar, M. McClish, and K. Shah, "Gamma-ray spectroscopy and pulse shape discrimination with a plastic scintillator," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 788, pp. 71–72, 2015.
- [78] U. Shirwadkar, E. V. D. Van Loef, G. Markosyan, M. McClish, J. Glodo, and K. S. Shah, "Metal-loaded plastic scintillators for nuclear non-proliferation," in *2015 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference*, 2016, pp. 9–12.
- [79] P. N. Zhmurin, V. N. Lebedev, A. F. Adadurov, V. N. Pereymak, and Y. A. Gurkalenko, "Plastic scintillator for pulse shape neutrons and gamma quanta discrimination," *Radiat. Meas.*, vol. 62, pp. 1–5, 2013.
- [80] M. M. Pickrell, A. D. Lavietes, V. Gavron, D. Henzlova, M. J. Joyce, T. Richard, and H. O. Menlove, "The IAEA Workshop on Requirements and Potential Technologies for Replacement of ^3He Detectors in IAEA Safeguards Applications," *J. Nucl. Mater. Manag.*, vol. 41, no. 2, pp. 14–29, 2013.
- [81] K. Tsorbatzoglou and R. D. McKeag, "Novel and efficient ^{10}B lined tubelet detector as a replacement for ^3He neutron proportional counters," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 652, no. 1, pp. 381–383, 2011.
- [82] J. H. Ely, L. E. Erikson, R. T. Kouzes, A. T. Lintereur, and D. C. Stromswold, "Lithium Loaded Glass Fiber Neutron Detector Tests," PNNL report PNNL-18988, 2009.
- [83] A. P. Simpson, S. Jones, M. J. Clapham, and S. A. McElhaney, "A Review of Neutron Detection Technology Alternatives to Helium-3 for Safeguards Applications," in *ZNMM 52nd Annual Meeting*, Palm Desert, 2011.

II. CARACTERISATION DE SCINTILLATEURS PLASTIQUES

II.1. Introduction

Afin d'appréhender la photophysique des scintillateurs plastiques, divers moyens expérimentaux sont mis en œuvre. Rappelons que la compréhension des phénomènes photophysiques de la discrimination neutron/gamma passe nécessairement par l'expérimentation. En effet, les modèles de scintillation sont si complexes qu'aucun programme ne peut pour l'heure simuler ces transferts énergétiques, qui concernent des énergies de l'ordre du MeV (*i.e.* 10^6 eV) à celles de l'eV couplées à des états moléculaires excités variés et changeants.

Dans ce cadre, nous avons plusieurs instruments pour la caractérisation de scintillateurs organiques. Certains reposent sur les propriétés photoluminescentes des scintillateurs, tandis que d'autres estiment les qualités scintillantes de ces matériaux. Ce chapitre les décrit selon ce même découpage. Une première partie décrit les analyses en photoluminescence, puis un second paragraphe s'attache à détailler les travaux sous rayonnements ionisants. Enfin, une dernière partie mentionne les critères de performance que doivent respecter les scintillateurs plastiques selon les entreprises du secteur de la Sécurité Intérieure. Chaque méthode est illustrée par la caractérisation d'un scintillateur plastique (de diamètre 28 mm et d'épaisseur 15 mm) de composition chimique standard pour le laboratoire, *i.e.* une matrice de polystyrène réticulée, 17 % m de biphényle et 0,1 % m de POPOP. Il appartient à une famille de 15 scintillateurs préparés pour plusieurs expérimentations (*cf.* chapitres IV et VII) nommés REP.

II.2. Analyses photoluminescentes

II.2.1. Spectrométrie d'absorption

La spectrométrie d'absorption mesure la transition énergétique de l'état fondamental S_0 à l'état excité singulet S_n (où n est un entier supérieur ou égal à 1) d'une molécule fluorescente ou d'un mélange de fluorophores tel un scintillateur. Elle renseigne ainsi sur la longueur

d'excitation optimale à adopter pour les mesures de fluorescence, comme nous l'expliquerons dans la section suivante, ainsi que sur le décalage de Stokes, indiquant la transparence du matériau. Du reste, elle permet d'évaluer le coefficient d'extinction molaire d'une molécule fluorescente.

Nous réalisons les mesures d'absorption grâce à un spectrophotomètre de marque Jenway et de modèle 6715. Celui-ci nous permet de mesurer les absorbances ainsi que les transmittances sur une large plage de longueurs d'onde s'échelonnant de 190 à 800 nm. Le spectrophotomètre se compose d'une lumière blanche qui excite l'échantillon (liquide ou plastique) et d'un monochromateur placé avant l'échantillon qui sélectionne la longueur d'onde. Un photodétecteur recueille l'intensité lumineuse transmise. L'absorbance est donnée par l'Équation II.1.

$$A = \log \frac{I_0}{I_t}$$

Équation II.1

A est définie comme l'absorbance, I_0 est l'intensité incidente sur l'échantillon, I_t est l'intensité transmise.

Ces trois éléments du montage sont exactement alignés, de sorte qu'il n'y ait aucune réflexion sur les bords de l'échantillon. Le système de mono-faisceau évalue la ligne de base (mesure du « blanc ») et la retranche aux signaux d'absorbance enregistrés *a posteriori*.

Habituellement, le spectrophotomètre du laboratoire est utilisé avec des cuves de trajet optique fixé mesurant un centimètre. Connaissant cette longueur et l'absorbance mesurée, nous pouvons déterminer le coefficient d'extinction molaire de la solution étudiée selon la loi de Beer-Lambert (cf. Équation II.2).

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \times l \times C$$

Équation II.2

A est l'absorbance mesurée par l'appareil, l est le chemin optique et C représente la concentration de la solution. Cette relation n'est valable que pour des absorbances inférieures à la valeur 2 (4 pour les spectromètres les plus performants). En effet, au-delà de cette valeur numérique, la lumière transmise ne représente plus que 1% de la lumière incidente. On la distingue alors mal des fuites de lumière causées par la cuve du spectromètre.

Si l'absorbance est plus élevée que cette valeur limite, la loi de Beer-Lambert ne s'applique plus. En outre, la structure du spectre d'absorption n'est plus aussi détaillée. Nous n'observons alors qu'une fonction créneau descendante nommée « cut-off ».

La Figure II.1 fait état des différences de spectres pour un même fluorophore. En haut, le spectre du POPOP dans du cyclohexane est représenté. On y remarque deux zones d'absorption dont la deuxième se découpe en trois bandes relatives aux niveaux énergétiques de molécule excitées : ce sont trois niveaux vibrationnels différents. Dans la figure du bas, le POPOP est le fluorophore secondaire d'un scintillateur plastique, pour lequel la concentration est bien supérieure à 10^{-4} mol.L⁻¹. Nous ne distinguons que le fameux *cut-off* centré sur 408 nm. Bien que

ce spectre contienne moins d'information que son homologue « dilué », le *cut-off* est une valeur numérique à relever pour connaître la zone de transparence du scintillateur.

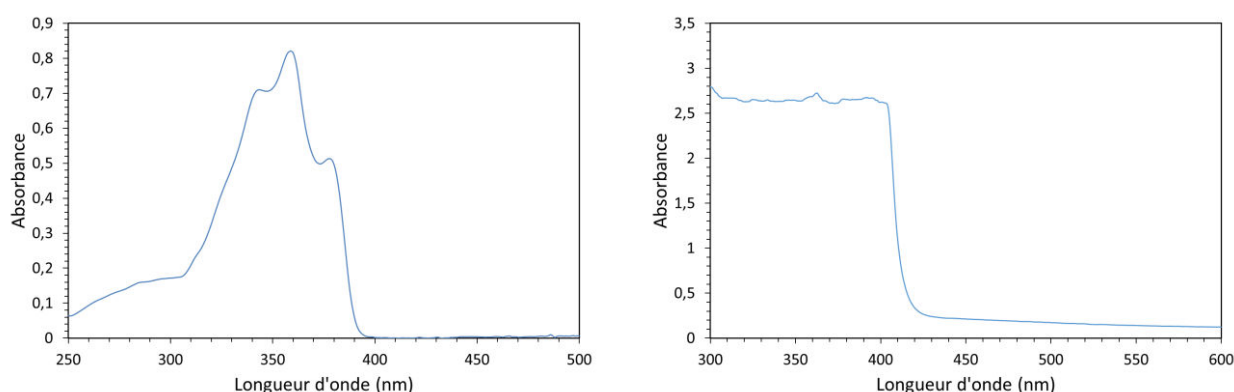


Figure II.1 : Spectres d'absorption du POPOP : en liquide (gauche) : $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, trajet optique 1 cm
en plastique (droite) : $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, trajet optique 1,5 cm

II.2.2. Spectrométrie de fluorescence

II.2.2.1. Spectrométrie d'émission

La spectrométrie de fluorescence mesure les transitions énergétiques de l'état excité singulet S_1 vers l'état fondamental S_0 . Le spectrofluorimètre du laboratoire est le Fluoromax 4P d'Horiba Jobin-Yvon. La source d'excitation des échantillons est une lampe Xénon haute pression émettant une lumière blanche, comme dans le spectrophotomètre. Un monochromateur placé juste après la source d'excitation permet de sélectionner la longueur d'onde d'excitation. La fluorescence de l'échantillon liquide ou plastique est reçue à 90° par un deuxième monochromateur, et le signal résultant est détecté par un photomultiplicateur. Les deux monochromateurs sont des montages optiques de Czerny-Turner[1]. Dans ce spectrofluorimètre, les échantillons liquides sont placés dans des cuves d'1 cm de trajet optique ; elles sont donc identiques à celles utilisées en spectrophotométrie, hormis que les quatre faces doivent polies. Quant aux échantillons plastiques, ils ne peuvent être placés dans des cuves. Compte tenu de leur forme cylindrique, leur positionnement peut être de deux façons distinctes. La tranche de l'échantillon est excitée et la détection s'effectue sur la surface circulaire de « sortie » : ce montage à 90° permet d'exciter un certain volume du scintillateur. Sinon, l'échantillon est placé à un angle légèrement différent de 45° afin d'exciter seulement sa surface de sortie (cf. Figure II.2 - haut). Nous nous intéressons plus particulièrement au spectre d'émission d'échantillons fluorescents. Son acquisition nécessite de régler la longueur d'onde d'excitation, qui généralement correspond à la longueur d'onde de la bande d'absorption la plus élevée en amplitude. Précisons que les spectres d'émission sont corrigés par le logiciel fourni avec l'instrument. En effet, le rendement de transmission du monochromateur d'émission et la réponse du photomultiplicateur varient selon la longueur d'onde.

La Figure II.2 - bas affiche les spectres d'absorption et d'émission du scintillateur REP. Etant donné que nous ne disposons que du *cut-off*, nous ne pouvons évaluer le décalage de

Stokes du scintillateur. Pour rappel, celui-ci s'écrit comme une différence des nombres d'onde entre absorbance et fluorescence et s'évalue en cm^{-1} :

$$\Delta\nu_{\text{Stokes}} = \nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{flu}} = \frac{1}{\lambda_{\text{abs}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{flu}}}$$

Équation II.3

Toutefois, la superposition des spectres nous informe sur la transparence du matériau : il existe effectivement une zone de recouvrement entre 400 et 430 nm, produisant probablement de l'auto-absorption. Ce phénomène sera plus largement étudié dans le chapitre IV.

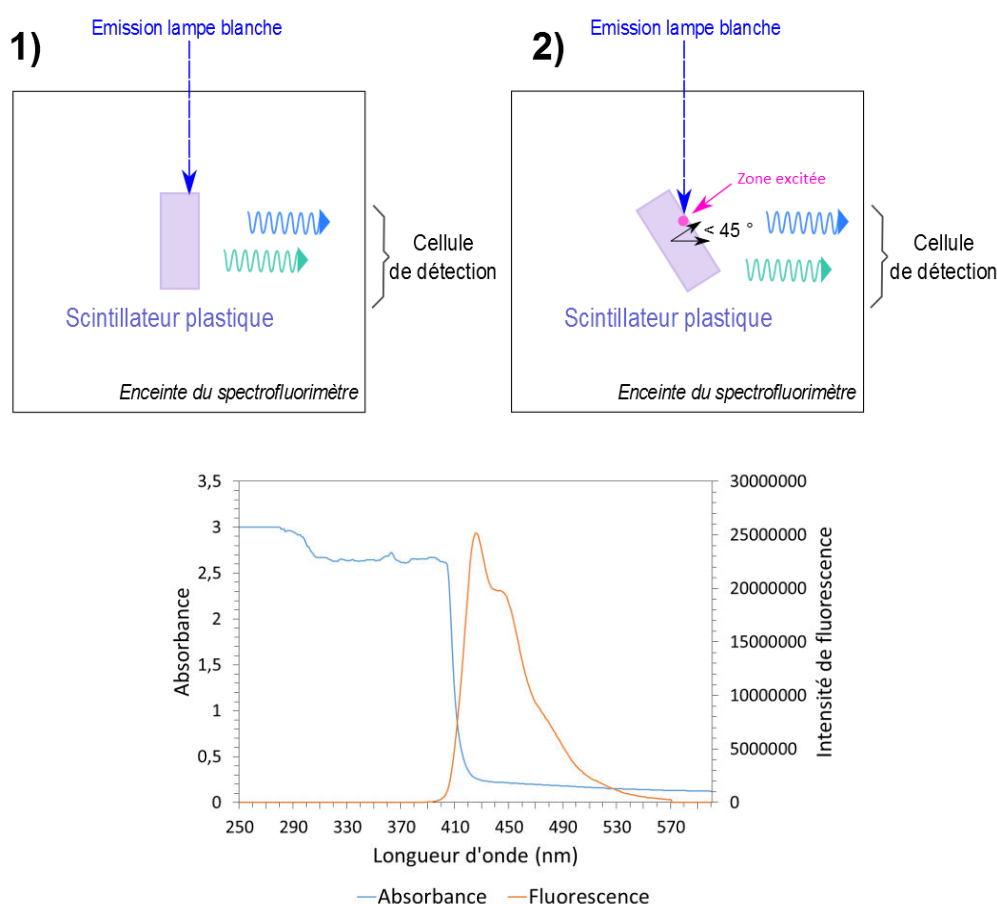


Figure II.2 : (Haut) Schémas de positionnement de l'échantillon plastique en spectrométrie d'émission - (Bas) Absorbance et fluorescence du scintillateur REP

II.2.2.2. Comptage de photon unique corrélé en temps (TCSPC)

La technique du comptage de photon unique corrélé en temps (« time correlated single photon counting », TCSPC en abrégé) mesure les déclins de fluorescence issus d'un fluorophore. Le matériel utilisé est identique à celui de la spectrométrie. Seule la lampe Xénon est remplacée par une diode laser de longueur d'onde fixée. Le laboratoire dispose de deux diodes pulsées : l'une centrée à 274 nm et l'autre à 368 nm de largeur à mi-hauteur 15 nm. Si l'échantillon est un

scintillateur composé de deux molécules fluorescentes, elles permettent d'exciter respectivement les fluorophores primaire et secondaire ou le fluorophore secondaire uniquement. La TCSPC se fonde sur le fait que la probabilité de détecter un photon de fluorescence à un instant t après l'excitation est proportionnelle à l'intensité de fluorescence. Ainsi, le logiciel associé au spectrofluorimètre mesure les retards temporels entre le temps t_0 d'envoi de l'excitation et le temps t de détection du photon émis via l'amplitude du signal recueilli. Afin de pouvoir détecter chaque photon, le PMT fonctionne au gain maximal valant plus de 10^6 . Le logiciel classe ensuite les impulsions sortant du photomultiplicateur dans un histogramme en fonction de leur retard à l'excitation $t-t_0$, ce qui permet de reconstruire la courbe du déclin. Bien entendu, plus le nombre d'évènements est important, meilleure est la précision du déclin. Le système optique est réglé à l'aide de filtres neutres de sorte que le photomultiplicateur ne reçoive pas plus de 5% de photons de fluorescence par rapport aux impulsions d'excitation : on évite ainsi la détection de deux photons de fluorescence par impulsion d'excitation, qui cause un effet d'empilement ou *pile-up*. Si la durée de l'impulsion d'excitation est similaire à celle du déclin de fluorescence, la réponse impulsionnelle doit alors être enregistrée dans les mêmes conditions en remplaçant l'échantillon par une solution diffusante (par exemple, le Ludox), puis doit être déconvoluée du déclin de fluorescence. Dans notre cas, la réponse impulsionnelle vaut environ 1,4 ns. Les temps de déclin que nous mesurons habituellement pour des scintillateurs testés sont de l'ordre de 2 à 10 ns, ce qui nous dispense d'une opération de déconvolution.

Effectivement, les déclinés mesurés à 274 nm et 368 nm pour le scintillateur REP valent respectivement 10 ns et 2,0 ns. Ainsi, c'est le biphényle qui limite en temps l'émission de photons.

II.3. Analyse par rayonnements ionisants

Les instruments présentés et explicités précédemment permettent de caractériser les propriétés photoluminescentes des scintillateurs liquides ou plastiques. Or, dans le dessein de comprendre la discrimination neutron/gamma, la caractérisation des scintillateurs doit être réalisée sous rayonnements ionisants.

II.3.1. Radioluminescence

La mesure de radioluminescence s'appuie sur les mêmes principes que la spectrométrie de fluorescence, à la différence près que l'échantillon est excité par une source radioactive et non plus une lumière blanche. Au laboratoire, la source utilisée est une source de Strontium-Yttrium 90, dont l'activité vaut 35 MBq. L'instrument recueillant les photons de scintillation et traitant le signal est le spectrofluorimètre Fluoromax 4P. L'excitation n'est plus effectuée à 90 ° contrairement aux expériences de spectrométrie d'émission. La source de ^{90}SrY est placée dans l'axe de l'échantillon et du système de détection, comme le montre la Figure II.3. Cette configuration permet avantageusement d'exciter tout le volume de l'échantillon.

Ainsi, nous pouvons tester l'influence du volume du scintillateur sur ses qualités d'émission de photons. Enfin, une excitation par source radioactive et non par lampe blanche permet d'évaluer les propriétés scintillantes du scintillateur, et non pas fluorescentes.

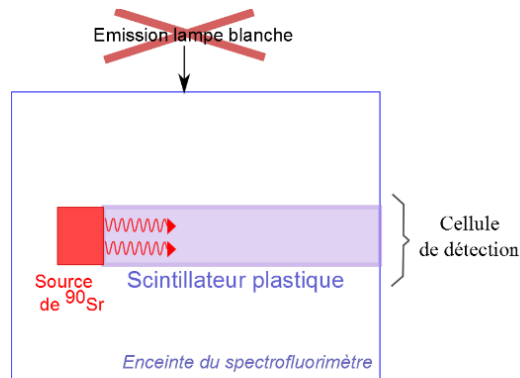


Figure II.3 : Schéma du montage de radioluminescence

II.3.2. Spectrométrie gamma

Les deux paragraphes suivants présentent des chaînes de détection similaires permettant d'évaluer deux critères de performance distincts : l'un en spectrométrie gamma et l'autre se référant à la discrimination neutron/gamma (PSD). Ces chaînes de détection ont été élaborées et caractérisées au laboratoire, où plusieurs sources gamma (Cobalt-60, Sodium-22 ou Césium-137) et une source émettant neutrons et gamma (Californium-252) sont disponibles. La Figure II.4 ci-dessous résume le fonctionnement de ces deux chaînes d'acquisition.

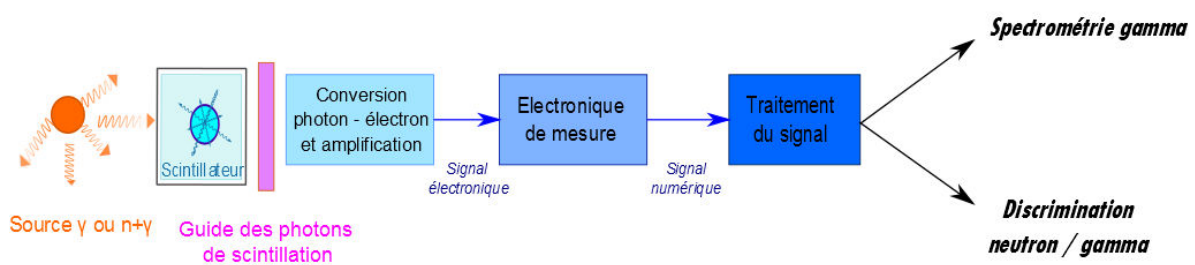


Figure II.4 : Schéma de principe des deux chaînes d'acquisition

La chaîne d'acquisition pour la spectrométrie gamma a recours aux étapes suivantes :

- Irradiation par une source radioactive :

Dans le cadre de la spectrométrie gamma, les sources usitées sont ^{137}Cs d'activité 530 kBq, ^{60}Co d'activité 150 kBq, et ^{22}Na d'activité égale à 2,86 MBq. La source de ^{60}Co sert à caractériser les scintillateurs implantés dans des détecteurs prototypes lors de projets car elle figure dans la norme ANSI 42.35 datant de 2006.

- **Scintillation :**

Les photons de scintillation sont créés suite à l'irradiation. Les phénomènes ont été détaillés dans la partie 3.2 du chapitre I. Le scintillateur testé est enrobé de téflon d'épaisseur 200 μm . Une étude réalisée au laboratoire a démontré que le téflon garantissait la collecte du plus grand nombre de photons de scintillation émis. Ce revêtement a été mis en concurrence avec les réflecteurs comme la peinture à base de TiO_2 (réflecteur diffusant) et l'Aluminium (réflecteur spéculaire).

- **Couplage scintillateur – photomultiplicateur :**

Le couplage est assuré grâce à une graisse optique afin que les photons de scintillation soient mieux transmis à la photocathode du PMT pour assurer la conversion. En effet, le scintillateur plastique où naissent les photons de scintillation possède un indice de réfraction moyen d'1,55. A titre d'exemple, le scintillateur liquide BC-501A commercialisé a un indice de réfraction égal à 1,53, tandis que l'indice du scintillateur plastique commercial EJ-299-34 vaut 1,58. La photocathode des photomultiplicateurs utilisés dans nos travaux est composée de bialkali. Par définition, le bialkali est un mélange d'Antimoine et de deux métaux alcalins différents : Rubidium et Césium (Sb-Rb-Cs) ou Potassium et Césium (Sb-K-Cs). Différentes études ont été menées pour connaître la valeur numérique de l'indice de réfraction de ce matériau[2][3]. Sa valeur moyenne vaut 1,48 quelle que soit la longueur d'onde et quelle que soit la composition exacte du bialkali[2]. Ainsi, il faudrait un matériau optique d'indice compris entre 1,48 et 1,58 afin de lier optiquement le scintillateur et la photocathode. Si l'on ne met pas de matériau optique entre ces deux éléments, une fine couche d'air d'indice 1 s'installe entre les deux. Or, lorsque deux milieux d'indice très différent sont en contact, les réflexions aux interfaces sont favorisées. *A contrario*, si les indices de réfraction sont proches numériquement, la transmission des photons est privilégiée.

Le ciment optique permettrait d'assurer le gradient optique puisque son indice de réfraction est compris entre ces deux valeurs. Eljen Technology propose un ciment optique EJ- 500 d'indice égal à 1,57, tandis que Saint-Gobain vend un ciment optique de référence BC-600 d'indice 1,56. L'inconvénient majeur de ce matériau provient du fait que le scintillateur est collé et ne peut plus être détaché de la photocathode. Ce système fonctionne donc lors de la construction d'un prototype {scintillateur + photomultiplicateur + électronique} pour lequel le scintillateur a été préalablement sélectionné. Mais il ne permet pas d'œuvrer pour la caractérisation de scintillateurs, où les échantillons sont testés les uns à la suite des autres avec le même photomultiplicateur. Il faut donc connecter optiquement le scintillateur et la photocathode avec un matériau amovible. Cette liaison optique « jetable » est opérée à l'aide de la graisse optique. Celle-ci s'enlève aisément avec de l'éthanol lorsque l'opérateur souhaite changer le scintillateur lors de ses expérimentations. Toutefois, il n'existe pas de graisse optique dont l'indice de réfraction évolue entre les bornes indicielles données précédemment (1,48 et 1,58). Nous sommes donc contraints d'utiliser une graisse optique d'indice plus faible, qui permet quand même de rediriger une certaine fraction des photons de scintillation émis. Nous utilisons la graisse optique RTV141A, dont l'indice optique vaut 1,423.

- **Conversion et amplification :**

Le photomultiplicateur est l'appareil de conversion photon/électron et amplification le plus couramment utilisé en instrumentation nucléaire. Il consiste en un tube sous vide composé d'une dizaine d'électrodes, nommées dynodes, qui sont régulièrement espacées et qui sont portées à des tensions croissantes. La photocathode permet de convertir les photons issus de la scintillation en photoélectrons par effet photoélectrique. Cette photocathode peut avoir un revêtement en Bialkali, Superbialkali, ou Ultrabialkali, augmentant ainsi l'efficacité de conversion des photons en (photo)électrons. La Figure II.5 affiche ce rendement quantique qui varie selon la longueur d'onde des photons émis.

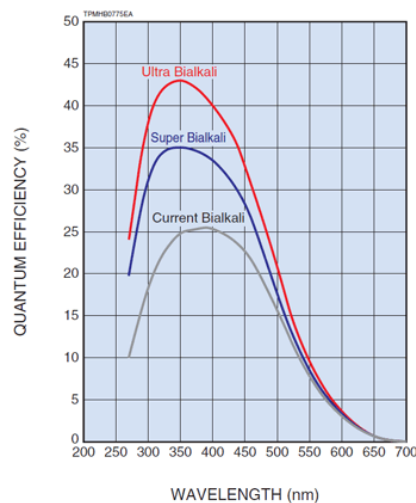


Figure II.5 : Rendement quantique en fonction de la longueur d'onde selon la nature de la photocathode (Hamamatsu)

Ces électrons nouvellement émis par la photocathode sont ensuite entraînés sur la première dynode par l'action d'un champ électrique et la heurtent avec une énergie cinétique de quelques eV : une partie de cette énergie est communiquée à plusieurs électrons libres du métal de l'électrode, et leur fournit ainsi l'énergie d'ionisation nécessaire pour s'arracher du métal. Ce phénomène d'émission secondaire se poursuit sur chaque dynode, permettant l'obtention d'un signal électrique conséquent : le facteur de multiplication vaut en moyenne 10^6 . Cela constitue le gain du photomultiplicateur : la mesure de très faibles signaux (de l'ordre de la dizaine de mV) peut être réalisée tout en conservant un rapport signal sur bruit acceptable. Enfin, la tension de polarisation appliquée au photomultiplicateur est réglée de manière à obtenir un rendement maximal dans le domaine de linéarité de la conversion. Le temps de transit est par définition le temps que met le photoélectron issu de la conversion photon-électron à arriver à l'anode du PMT. La dispersion du temps de transit (« transit time spread », TTS, en anglais) mesure la variation du temps de transit d'une impulsion lumineuse à une autre. Elle est principalement influencée par :

- le nombre de dynodes du PMT : un nombre raisonné de dynodes donne un TTS acceptable,
- le diamètre de la photocathode : plus il est important, plus les photons arrivant sur les bords de la photocathode seront lentement dirigés vers la première dynode. La meilleure dispersion du temps de transit est obtenue lorsque seule la partie centrale de la photocathode est illuminée,

- la haute tension : un champ électrique plus fort améliore le temps de transit et diminue donc le TTS.

Enfin, le courant d'obscurité correspond au courant électrique résiduel en l'absence d'excitation lumineuse, causé par exemple par les rayons cosmiques ou encore le bruit thermoionique résultant de l'activation thermique de la photocathode.

Le photomultiplicateur génère ainsi des impulsions en tension, qui seront ensuite traitées par une chaîne d'acquisition électronique. Cette partie de la chaîne d'acquisition a peu évolué depuis les années 1960. Les innovations en matière de PMT se concentrent surtout sur la nature de la photocathode. Ce qui a véritablement changé, c'est la numérisation des impulsions sortant du photomultiplicateur.

Nous avons sélectionné deux PMT pour nos expériences : le modèle R11284-MOD d'Hamamatsu (nommé aussi R7724-100), et le modèle ET9954B d'Electron Tubes. Le premier ne présente qu'un gain de $3,3 \cdot 10^6$. En revanche, il contient une photocathode en Superbialkali présentant l'avantage de convertir 35 % des photons de scintillation en photoélectrons à la longueur d'onde de 400 nm. Si le fluorophore incorporé dans le scintillateur émet plus vers 500 nm (*i.e.* dans le « vert »), nous employons le photomultiplicateur d'Electron Tubes. Sa photocathode permet d'obtenir un rendement quantique égal à 20 % à 500 nm. En outre, le gain de ce PMT est conséquent ($18 \cdot 10^6$) et possède un courant d'obscurité moyen (entre 2 et 8 nA). Il a l'unique inconvénient d'avoir un temps de transit lent valant 41 ns contre 28 ns pour le PMT d'Hamamatsu (cf. Tableau II.1).

Modèle du PMT	R11284-MOD	ET9954B
Constructeur	Hamamatsu	Electron Tubes
Gain	$3,3 \cdot 10^6$	$18 \cdot 10^6$
Longueur d'onde au maximum d'efficacité quantique (nm)	400	500
Rendement quantique maximal (%)	35	20
Courant d'obscurité moyen et maximal (nA)	6 ; 40	2 ; 8
Temps de transit (ns)	28	41
Dispersion du temps de transit (ns)	1,2	3

Tableau II.1 : Principales caractéristiques des PMT utilisés au laboratoire

- **Numérisation :**

La numérisation a supplanté le traitement analogique qui prônait encore il y a une dizaine d'années dans les domaines de la spectrométrie gamma et la PSD[4], et ce pour plusieurs raisons : il permet de réduire considérablement la taille du système d'acquisition, offre moins de bruit associé aux signaux enregistrés, et peut traiter le signal en ligne.

Le montage analogique le plus courant se compose essentiellement d'un préamplificateur (PA), d'un amplificateur (A) et d'un analyseur multicanaux (« Multi Channel Analyser », MCA en abrégé). Le préamplificateur utilisé majoritairement dans la littérature est un préamplificateur de

charge et constitue le premier étage d'amplification de la chaîne de mesure. Il est par définition un intégrateur, qui intègre l'impulsion de tension en sortie de l'anode du photomultiplicateur. L'amplitude de l'impulsion produite est proportionnelle à l'énergie déposée par la particule ionisante. L'amplificateur de mise en forme filtre le signal de sortie du préamplificateur en une impulsion de tension avec une amplitude proportionnelle à la charge déposée. L'intégration de l'impulsion étant généralement réalisée par le PA, l'amplificateur sert à étaler suffisamment l'impulsion pour qu'elle puisse être codée par le MCA. Ce dernier construit l'histogramme de l'amplitude maximale de chaque impulsion en fonction d'un nombre de canaux alloués. L'intégration par le PA peut présenter des distorsions, comme de l'« undershoot », c'est-à-dire que la queue de l'impulsion passe sous l'axe des abscisses. Afin de rectifier ce problème, le PA contient un circuit d'annulation des pôles-zéros (« Pole to Zero Cancellation », P/Z C). En outre, un taux de comptage élevé induit un risque de concomitance d'impulsions à l'entrée de l'amplificateur. Cet effet d'empilement produit une altération de la forme du spectre. Un autre circuit (« Base to Line Restorer », BLR) permet la stabilisation de la composante continue du signal. Or, ces modules analogiques intégrés dans la chaîne de détection sont des sources additionnelles de bruit, dont il faut pouvoir s'affranchir.

Les développements récents, notamment ceux réalisés au laboratoire, mettent en œuvre des cartes de traitement appelées DSP (« Digital Signal Processing »). Ces cartes sont composées d'un ADC (« Analog to Digital Converter ») suivi d'une électronique programmable constituée de microcontrôleurs ou de FPGA. La fréquence d'échantillonnage et la résolution désormais atteintes par les ADC (fréquences souvent comprises entre 500 MHz et 1 GHz et résolution à 12 voire 14 bits) autorisent la numérisation directement en sortie du photomultiplicateur. La numérisation évite alors les nombreux filtrages analogiques présents sur les modules analogiques comme les préamplificateurs et amplificateurs autrefois utilisés. Par ailleurs, la numérisation devient plus « intelligente » par la facilité de mise en œuvre d'algorithmes de traitement des impulsions en temps réel.

- Traitement du signal :

Le traitement des impulsions peut être directement implanté sur l'électronique programmable ou peut être délibérément dissocié. Dans le cadre de la spectrométrie gamma, nous avons choisi d'utiliser une carte électronique programmable sur laquelle est implémenté le traitement. *A contrario*, la discrimination neutron/gamma réalisée au laboratoire dissocie ces deux étapes (*cf.* section ci-dessous).

En résumé, une source gamma irradie l'échantillon. Ce scintillateur est optiquement couplé à la photocathode du photomultiplicateur grâce à la gaine optique RTV141A.

Nous utilisons une carte multivoies développée au LCAE pour la spectrométrie gamma : elle recueille les impulsions sortant du photomultiplicateur, les numérise, applique un léger filtrage par lissage, puis évalue l'amplitude maximale de chaque impulsion. Ces amplitudes sont alors classées dans un histogramme de 256 intervalles de classes (« bins »), ce qui constitue le spectre gamma des interactions gamma/scintillateur.

- Critères estimés par la spectrométrie gamma :

Un spectre gamma résultant de ces interactions contient une zone d'énergie intéressante que forme le front Compton. La section 3.1.1 du chapitre I a déjà présenté les différents types d'interaction gamma/matière théoriques. Il a été montré que la position du front Compton était relative au rendement lumineux du scintillateur. Par définition, le rendement lumineux est le rapport du nombre de photons de scintillation quantifiés en sortie de montage électronique et de l'énergie déposée dans le scintillateur par la particule incidente. Plus le rendement lumineux est élevé, plus le nombre de photons de scintillation est augmenté, donc le rapport signal sur bruit s'en trouve amélioré. En effet, le nombre de photons de scintillation N suit une statistique de Poisson, dont par définition, la variance est égale à l'espérance et donc le rapport signal sur bruit vaut $\sqrt{N}/N$. La résolution énergétique proportionnelle à $E\sqrt{N}/N$ est ainsi maximisée. Pour cette raison, le rendement lumineux est un indicateur de performance du scintillateur.

L'évaluation du rendement lumineux d'un scintillateur s'effectue par une méthode absolue ou par une méthode relative. Toutes deux fondent leur raisonnement sur la position du front Compton donnée par le spectre gamma, ou le pic photoélectrique lorsqu'il est accessible. La méthode absolue évalue le nombre de photoélectrons reçus en fin de montage électronique N_{phe} et le convertit en un nombre de photons de scintillation émis par l'échantillon N_{ph} grâce à des facteurs correctifs (cf. Équation II.4). Au cours de la thèse, nous avons travaillé sur l'implémentation de la méthode absolue. Nous ne la détaillerons pas dans ce manuscrit.

$$N_{phe} = \varepsilon \eta_L \eta_Q N_{ph}$$

Équation II.4

Les facteurs de correction sont définis ci-dessous.

- L'efficacité de collecte lumineuse η_L , est la probabilité pour un photon de scintillation d'atteindre la photocathode ou la surface active de la photodiode (optique photonique). Elle dépend de la forme géométrique et de l'épaisseur du scintillateur.
- L'efficacité quantique η_Q est la probabilité pour un photon de scintillation incident sur la surface active de la photocathode de produire un photoélectron.
- ε définit l'efficacité de collecte des photoélectrons à la première dynode du photomultiplicateur (optique électronique).

En pratique, il est complexe d'évaluer précisément le produit des efficacités lumineuse et collectrice $\eta_L \varepsilon$, parce qu'il dépend de phénomènes physiques comme la réflexion sur les bords de l'échantillon ou le piégeage des photons de scintillation dans la matrice du scintillateur. Par souci de simplicité, nous n'estimons que l'efficacité quantique η_Q . C'est d'ailleurs un critère que nous évaluons pour attester de la qualité du couplage optique entre scintillateur et photocathode du PMT, et qui est notamment calculé lors de la caractérisation de scintillateurs unitaires présentée au chapitre V.

$$\eta_Q = \frac{\int I(\lambda) QE(\lambda) d\lambda}{\int I(\lambda) d\lambda}$$

Équation II.5

I est l'intensité de radioluminescence, dont la mesure a été décrite plus haut. QE représente le rendement quantique de la photocathode, qui est une donnée du constructeur. Le numérateur s'évalue donc par corrélation, c'est-à-dire par multiplication point par point (ou plutôt, selon le pas de longueur d'onde choisi) de l'intensité de radioluminescence mesurée et du rendement quantique délivré par le fabricant. Le dénominateur sert à normaliser en aire.

Les facteurs correctifs définis ci-dessus sont contenus dans la méthode dite « relative ». En effet, cette approche compare la position du front Compton du scintillateur testé avec un scintillateur commercial de référence, pour lequel le rendement lumineux est connu. Cette approche est la plus réputée dans le domaine de la scintillation organique. Par exemple, nous caractérisons les scintillateurs plastiques du laboratoire à l'aide d'un BC-501A encapsulé et fourni par la firme Saint-Gobain. Son rendement lumineux est défini comme valant 13 600 photons par MeV (souvent mentionné comme 78 % du rendement lumineux de l'anthracène). Le BC-501A et le scintillateur du laboratoire sont testés dans des conditions strictement identiques pour permettre la comparaison. La référence du canal associée aux énergies Compton est relevée pour chaque scintillateur. Le quotient des deux numéros de canaux multiplié par le rendement lumineux du scintillateur de référence donne le rendement lumineux du scintillateur testé. Cette méthode n'est valable qu'à la condition que les deux scintillateurs aient le même spectre d'émission. Si tel n'est pas le cas, il faut multiplier ce rapport par un facteur correctif homogène au quotient des efficacités quantiques. Cette méthode d'évaluation du rendement lumineux est sans conteste la plus rapide à exécuter. Toutefois, nous n'avons aucune connaissance sur la manière dont le rendement lumineux du scintillateur commercial de référence a été apprécié. D'ailleurs, les fabricants de scintillateurs n'indiquent aucune incertitude quant à cette valeur. Bien que nous mettions en œuvre cette méthode pour caractériser les scintillateurs du laboratoire grâce à sa rapidité d'exécution, nous restons vigilants sur les valeurs numériques affichées.

Nous nous devons de mentionner la polémique sévissant sur la détermination du canal attribué au front Compton. L'énergie maximale des électrons Compton correspondrait au point à droite du maximum de la distribution de l'amplitude Compton pour lequel le taux de comptage égale la moitié de l'amplitude maximale (*i.e.* 50 % de l'amplitude maximale du front Compton). Cette supposition n'est strictement valide que dans l'hypothèse où la distribution Compton sous-jacente est de forme idéale rectangulaire et est convoluée avec une réponse idéale gaussienne du détecteur. De nombreux auteurs ont fondé leurs calculs sur cette hypothèse[5][6]. En 2009, Swiderski *et al.* ont effectué des expériences dans lesquelles ils mettent en évidence les photons émis à 180° (on dit qu'ils sont rétrodiffusés). Par définition, la contribution de ceux-ci forme le front Compton (*cf.* partie I.4.1). Le photon γ rétrodiffusé s'échappe du scintillateur et peut être absorbé en coïncidence par un autre détecteur dit de référence, donnant lieu à un pic Compton dans ce dernier[7]. On peut ainsi construire, par coïncidence, un histogramme à partir des seuls photons du front Compton. On constate que le maximum de cette gaussienne se situe à l'endroit où le spectre Compton vaut entre 74 % et 83 % de sa valeur maximale. Ce rapport des positions a été observé de façon répétable dans l'intervalle [0,74 ; 0,83], tel qu'il peut être relevé sur la distribution expérimentale reproduite en Figure II.6. Les auteurs ont ainsi établi phénoménologiquement que la position correspondant à l'énergie maximale des électrons Compton se trouve entre 74 % et 83 % de l'amplitude Compton maximale, ce qui ne coïncide pas avec l'hypothèse énoncée ci-dessus[6]. Par exemple, le scintillateur plastique BC-408, dont la composition se rapproche le plus des scintillateurs que nous utilisons, a été mis en présence d'une source de ^{51}Cr . Selon cette méthode expérimentale, la position du front Compton pour le

BC-408 vaut 0,78 de l'amplitude Compton maximale. L'incertitude sur la mesure est égale à 0,05 et la différence relative entre le front Compton et le maximum du front Compton vaut 5,5 % du maximum. Pour nos mesures, le choix a été fait de situer l'extrémité de la distribution Compton au milieu de la gamme phénoménologique décrite ci-dessus, soit à 80 % du maximum de l'amplitude Compton expérimentale.

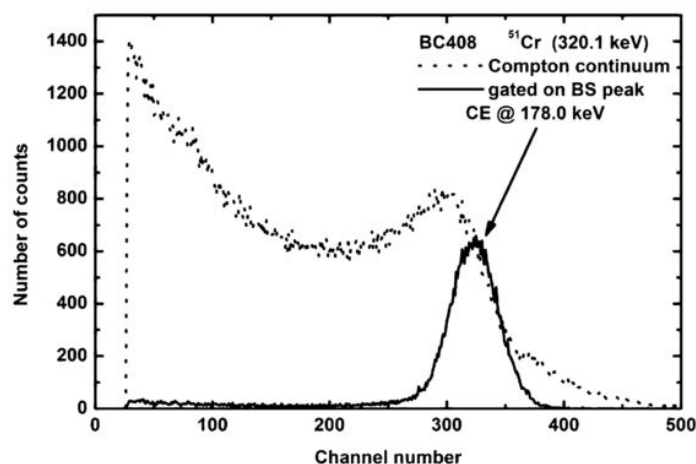


Figure II.6 : Spectre gamma du BC-408 en présence de la source Cr-51 (en pointillés). La ligne pleine correspond au spectre obtenu après la projection des données de coïncidence à partir de 178 keV. [7]

Deux hypothèses ont été formulées pour la détermination de la position du front Compton correspondant à l'énergie maximale des électrons Compton. La première se fonde sur un raisonnement mathématique, tandis que la seconde repose sur une expérience physique. Dans les chapitres suivants, il sera clairement explicité si nous avons évalué la position du front Compton à 50 % ou à 80 % de l'amplitude maximale de ce front. *In fine*, l'écart sur un calcul relatif de rendement de scintillation n'est pas important.

Par ailleurs, si l'on suppose que la forme du front Compton est gaussienne, on peut l'ajuster avec une fonction de ce type et la largeur à mi-hauteur (« full width at half maximum », FWHM) correspond alors à la résolution en énergie du scintillateur, comme le serait la largeur à mi-hauteur d'un pic photoélectrique présent sur le spectre γ d'un scintillateur inorganique par exemple.

Enfin, nous avons estimé l'incertitude de reproductibilité, essentielle dans la comparaison de performances des matériaux. En spectrométrie gamma, tester la reproductibilité d'une expérience consiste à mesurer la position du front Compton d'un scintillateur plastique une dizaine de fois, en enlevant puis couplant de nouveau le scintillateur à la photocathode. Selon notre expérimentation, l'incertitude relative de reproductibilité vaut 2 %.

II.3.3. Mesures de discrimination neutron/gamma

Afin de caractériser les propriétés discriminantes des scintillateurs plastiques (commerciaux et préparés au laboratoire), une seconde chaîne d'acquisition a été élaborée. La Figure II.4 schématise ce banc de détection. A l'instar de la spectrométrie γ , nous détaillons le montage de discrimination neutron/gamma étape par étape.

- **Irradiation :**

La source que nous utilisons pour examiner la discrimination entre neutrons rapides et photons gamma est ^{252}Cf , d'activité environ égale à 540 kBq. C'est la source de référence de la norme ANSI 42.35.

- **Scintillation :**

Les photons de scintillation sont émis suite à l'irradiation de la source neutrons et gamma du scintillateur testé. La théorie de Voltz et Laustriat décrite dans la section 4.3 du chapitre I explicite la différence entre l'interaction neutron/matériau et l'interaction gamma/matériau. Un revêtement de téflon d'épaisseur 200 μm couvre le pourtour ainsi qu'une face du scintillateur cylindrique, comme en spectrométrie gamma.

- **Couplage scintillateur – photomultiplicateur :**

De même qu'en spectrométrie gamma, la graisse optique RTV141A d'indice de réfraction égal à 1,423 est employée pour guider les photons de scintillation émis vers la photocathode du PMT. Une couche homogène est appliquée sur la photocathode avant la caractérisation du scintillateur.

- **Conversion et amplification :**

Ces étapes sont également identiques à celles décrites pour la spectrométrie gamma, et sont assurées par un photomultiplicateur. Les photomultiplicateurs dont nous disposons pour la discrimination neutron/gamma sont identiques à ceux utilisés en spectrométrie gamma. Le PMT de marque Hamamatsu et de modèle R7724-100 possède entre autres avantages une photocathode en superbiakali, offrant ainsi un rendement quantique maximal de 35 % à 400 nm. Si la composition chimique du scintillateur affiche un maximum d'émission centré vers 500 nm, nous préférons utiliser le PMT 9954B d'Electron Tubes. En effet, son rendement quantique égale 20 % à la longueur d'onde de 500 nm, tandis que celle du PMT R7724-100 ne vaut qu'environ 15 % à cette même longueur d'onde.

- Numérisation :

Le laboratoire disposait déjà d'un montage de discrimination neutron/gamma entièrement analogique pour la caractérisation de scintillateurs organiques[8]. Or, le système électronique était composé de nombreux modules analogiques, tels des lignes à retard, un CFD (« Constant Fraction Discriminator » en anglais) ou un amplificateur (cf. Figure II.7). Comme l'indique la photographie à droite de la Figure II.7, le dispositif était encombrant et ces éléments ne peuvent pas être compactés.

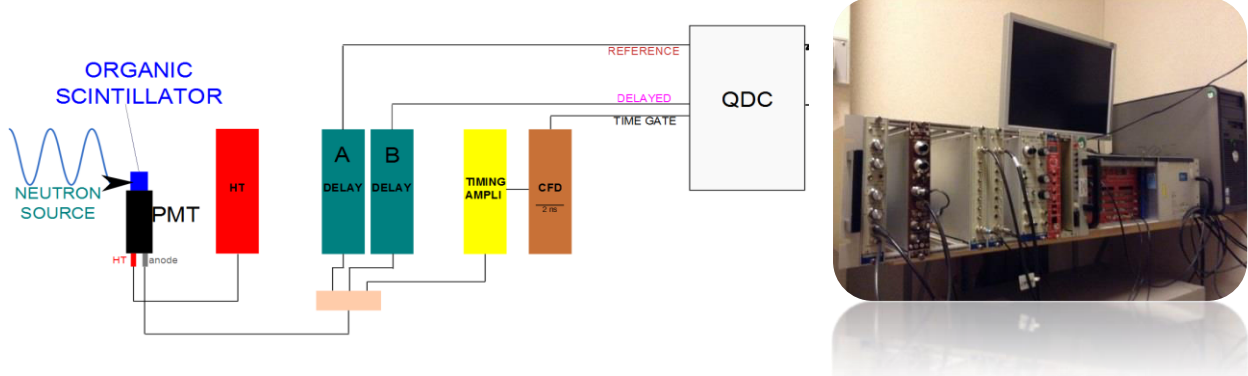


Figure II.7 : Montage de discrimination neutron/gamma analogique du LCAE[8]

Les objectifs fixés au commencement du doctorat ont bouleversé l'utilisation du montage présenté en Figure II.7. Ces objectifs sont triples :

- miniaturisation du système d'acquisition,
- traitement en ligne des impulsions,
- analyse du signal le plus brut possible.

Les deux premiers points se réfèrent au cahier des charges formulé par des industries du domaine de l'instrumentation nucléaire, et une possible utilisation de cette technologie en tant qu'appareil de poing notamment. Le troisième s'inscrit dans la volonté d'appréhender la photophysique de la discrimination neutron/gamma à travers son unique représentation, que sont les impulsions sortant du photomultiplicateur. Dans ce cadre, nous avons choisi de numériser les impulsions arrivant à l'anode du PMT puis de les analyser. Aucun module électronique n'est inséré entre les étapes de conversion/amplification du signal électronique et numérisation. De cette manière, le temps mort électronique n'altère pas le taux de comptage du détecteur. Voici effectivement une démonstration de la conservation du taux de comptage du détecteur à l'anode du PMT. Considérons que le système n'est composé que d'un scintillateur irradié par la source de ^{252}Cf et d'un photomultiplicateur avant la numérisation. La distance entre la source radioactive et la fenêtre d'entrée du scintillateur est estimée à 5 cm (cf. Figure II.8 gauche). Pour rappel, si la source est considérée comme ponctuelle, l'angle solide sous-tendu par la source et le scintillateur Ω de rayon r et séparés d'une distance d vaut :

$$\Omega = 2\pi \left(1 - \frac{d}{\sqrt{d^2 + r^2}} \right)$$

Équation II.6

Cela nous permet d'estimer le nombre de particules incidentes (neutrons et photons gamma) reçues par le scintillateur par unité de temps, donné par l'Équation II.7, en considérant que la source de Cf-252 est isotrope, ce qui est le cas.

$$TC_{source} = \frac{\Omega}{4\pi} A_{Cf-252}$$

Équation II.7

TC_{source} représente le nombre de particules émises par la source radioactive par unité de temps irradiant le scintillateur. A_{Cf-252} est l'activité (en Becquerels, soit en s^{-1}) de la source radioactive employée. Ω définit l'angle solide sous-tendu par la source et le matériau. Nous apprécions désormais le taux de comptage en sortie du scintillateur. Le système est non-paralysable : un événement arrivant pendant le temps mort τ du détecteur est perdu mais n'allonge pas ce temps mort, contrairement au système paralysable. La Figure II.8 affiche les différences entre ces deux systèmes. M correspond au nombre de particules comptées par unité de temps, et N représente le nombre de particules arrivant dans le détecteur par unité de temps. Dans un système paralysable, pour une valeur M mesurée, N prend systématiquement 2 valeurs : la première correspondant à un faible taux de comptage, la seconde causée par un fort taux de comptage. Ainsi, un compteur non-paralysable est le mieux pour le fonctionnement d'un détecteur scintillant. Dans ce cadre, il est montré que[9] :

$$TC_s = \frac{TC_{source}}{1 + \tau_s \times TC_{source}}$$

Équation II.8

TC_s évalue le taux de comptage des particules incidentes à l'anode du photomultiplicateur, tandis que TC_{source} mesure le nombre de particules incidentes arrivant sur la face d'entrée du scintillateur. τ_s correspond au temps de décroissance prépondérant du scintillateur plastique, qui dépend évidemment de sa composition chimique. Il vaut généralement quelques nanosecondes (nous prendrons la valeur moyenne de 5 ns). Nous mesurons alors le taux de comptage en sortie du PMT. De même, le système est non-paralysable et appliquons la formule de l'Équation II.9 (identique à la précédente) :

$$TC_{PMT} = \frac{TC_s}{1 + \tau_{PMT} \times TC_s}$$

Équation II.9

Dans ce cas, τ_{PMT} représente le temps de transit du PMT, donné par le constructeur. Pour les valeurs numériques sélectionnées, nous constatons que le taux de comptage à l'issue du photomultiplicateur est quasiment identique à celui du scintillateur (à une trentaine de coups près). Ainsi, le temps mort du PMT n'influe pas sur la détection de particules. En revanche, nous avons évalué l'influence de modules électroniques sur ce taux de comptage. A titre illustratif, un préamplificateur de charge, comme celui utilisé en spectrométrie gamma, réduit le nombre de particules détectées d'un facteur 10 ! Compte-tenu de notre volonté d'analyser le signal le plus brut possible, nous n'intégrons aucun module électronique supplémentaire à notre chaîne d'acquisition, et cette dernière se résume à un PMT et un numériseur.

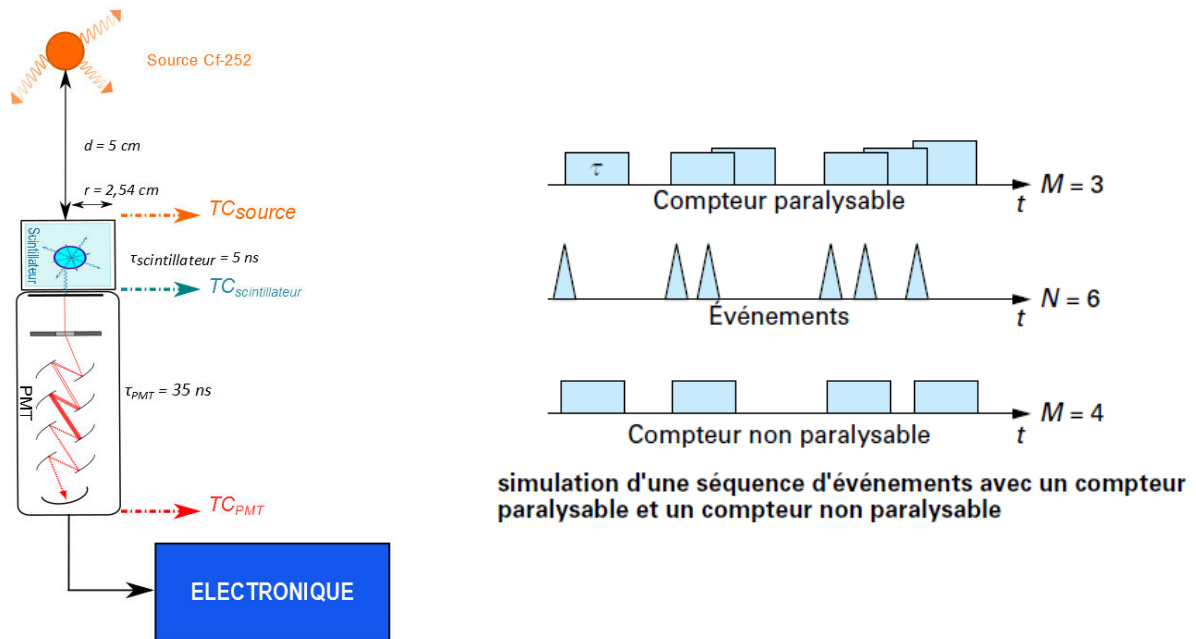


Figure 11.8 : (Gauche) schéma du détecteur - (Droite) simulation d'une séquence d'événements avec un compteur paralysable et un non-paralysable

La sélection du numériseur repose sur plusieurs critères intrinsèques à son fonctionnement :

- La bande passante,
- La fréquence d'échantillonnage,
- La dynamique de résolution,
- La fenêtre temporelle d'acquisition des signaux.

Nous ne nous sommes pas intéressés par le nombre de voies proposé par les numériseurs, car nous ne travaillons pas en coïncidence et ne nécessitons donc qu'un unique câblage entre le PMT et le numériseur. Nous avons testé trois numériseurs que détient le laboratoire. Leurs caractéristiques sont présentées dans le Tableau 11.2.

Caractéristiques	Oscilloscope Lecroy HDO6034-MS	Carte CAEN DT5730B	Carte CAEN DT5743
Bande passante (MHz)	350	250	500
Fréquence d'échantillonnage (GEch./s)	1,25	0,5	Réglable 0,4 – 0,8 – 1,6 – 3,2
Dynamique de résolution (bits)	12	14	12
Analyse en ligne	Non	Oui	Non
Tension pic à pic (V)	5	2	2,5

Tableau II.2 : Caractéristiques principales des numériseurs du laboratoire

Afin d'opérer une sélection sur ces numériseurs, nous commençons par comparer les fréquences d'échantillonnage. Par définition, la fréquence d'échantillonnage est l'inverse de la période séparant deux points numérisés de l'impulsion. Plus celle-ci sera importante, meilleure sera la précision du signal. Nous pourrions instantanément choisir le numériseur proposant la fréquence d'échantillonnage la plus importante. Or, cette caractéristique principale du numériseur est corrélée aux autres critères définis dans le Tableau II.2 et implique notamment des conséquences en termes de temps d'enregistrement des impulsions. Il est donc nécessaire de jauger quelle est la fréquence d'échantillonnage minimale à respecter pour les applications de discrimination neutron/gamma. Nous nous appuyons sur les travaux de Belli *et al.*[10], qui travaillent également sur ces besoins. Rappelons que le signal étudié est sous la forme d'impulsions temporelles et que ce n'est donc pas un signal fréquentiel. Dès lors, le théorème de Shannon énonçant que la fréquence d'échantillonnage doit valoir au moins le double de la fréquence maximale du signal (analogique !) doit être appliqué avec précaution. En effet, nous ne disposons pas du signal analogique et devons étudier l'influence de la fréquence d'échantillonnage avec un signal déjà numérisé. Dans ce cadre, nous enregistrons les impulsions du scintillateur commercial de référence BC-501A exposé à une source de ^{252}Cf et numérisées par la carte DT5743, car elle possède la meilleure bande passante de CAN (« Convertisseur Analogique Numérique ») et sa fréquence d'échantillonnage maximale est également la plus élevée : 3,2 GigaEchantillons/s signifie un point du signal toutes les 312,5 ps. Nous calculons la transformée de Fourier de son impulsion moyenne. Nous en déduisons la fréquence maximale, qui se trouve à 400 MHz. Ainsi, d'après le théorème de Shannon, la fréquence d'échantillonnage convenable pour nos applications vaut –au moins– 800 MEch./s. Cette valeur élimine donc le numériseur CAEN DT5730B de notre comparaison, bien qu'il soit le seul à proposer une analyse des impulsions en ligne. Les deux numériseurs restant en lice détiennent une dynamique de résolution identique, donc nous ne pouvons élire un des deux sur ce critère. Par ailleurs, grâce au travail effectué au laboratoire, nous savons que la valeur de la dynamique de numérisation exigée pour « voir » un scintillateur discriminant séparer les neutrons des photons gamma doit être strictement supérieure à 10 bits. Ce nombre est respecté par les trois numériseurs présentés dans cette étude. Enfin, la bande passante vaut 350 MHz dans le cas de l'oscilloscope LeCroy, contre 500 MHz pour la carte DT5743. Dans l'objectif d'une précision accrue du signal temporel

pour comprendre la photophysique, nous tranchons pour intégrer la carte CAEN DT5743 dans notre chaîne d'acquisition.

Précisons que le numériseur DT5730B sera quelques fois employé pour des mesures de discrimination n/γ . Malgré les inconvénients de ce numériseur, celui-ci fonctionne en ligne, ce qui est un atout majeur pour les besoins industriels pour lesquels nous travaillons. Du reste, nous soupçonnons que les impulsions enregistrées et numérisées par la carte DT5730B subissent un traitement particulier, bien plus complexe que celui que nous appliquons après enregistrement des impulsions issues du numériseur DT5743. Nous avons remarqué que la FoM d'un scintillateur discriminant (comme le BC-501A, notre référence commerciale) est sans conteste plus élevée lorsque la numérisation est effectuée par la carte DT5730B, et ce dans les mêmes conditions opératoires que lorsque nous employons la carte DT5743. Pourtant, la fréquence d'échantillonnage et la bande passante du numériseur DT5730B sont moins importantes : cela laisse donc présumer un traitement des impulsions différent. Certains auteurs citent l'interpolation comme un moyen d'amélioration de la FoM et utilisent volontiers cette technique afin d'accroître les performances de discrimination n/γ de leur détecteur[10][11]. Dans notre cas, l'interpolation nuit aux objectifs que nous nous sommes fixés puisque nous souhaitons analyser le signal le plus brut possible. Ainsi, l'emploi du numériseur DT5743 (avec notre propre programme Matlab, développé dans le chapitre III) est largement favorisé.

Ce numériseur, qui fonctionne avec le logiciel *WaveCatcher*, a l'avantage de se comporter comme un oscilloscope. Les impulsions sont effectivement visibles sur l'écran du logiciel et il est possible de régler plusieurs paramètres listés ci-dessous :

- la fenêtre temporelle d'acquisition : si la fréquence d'échantillonnage vaut 800 MHz, l'axe des abscisses peut s'étendre jusqu'à 1280 ns, ce qui est bénéfique pour appréhender les phénomènes photophysiques illustrés dans la traîne de l'impulsion.
- le nombre de millivolts par division, que l'on règle selon la nature émissive du scintillateur, sachant que la tension pic à pic vaut 2,5 V avec ce numériseur. Pour rappel, la tension pic à pic, habituellement notée V_{pp} dans les fiches techniques, correspond à l'intervalle de tension maximal que l'on peut afficher entre le minimum et le maximum de l'impulsion.
- le trigger, pour ne pas considérer les impulsions de bruit.

Ainsi, nous réglons ces paramètres avant chaque acquisition, de même que nous ajustons la valeur de haute tension délivrée au PMT en fonction de la nature émissive du scintillateur. Nous avons déterminé empiriquement que le nombre d'impulsions à enregistrer pour obtenir une statistique suffisante vaut 25000. Les impulsions sont enregistrées puis traitées par un programme Matlab (détaillé dans la section 3.2 du chapitre III) pour obtenir une valeur du pouvoir discriminant du scintillateur nommé facteur de mérite (FoM). Les critères de discrimination neutron/gamma sont introduits dans la section suivante.

II.4. Critères industriels de discrimination neutron/gamma

Afin de caractériser les performances des scintillateurs organiques en termes d'efficacité de détection des neutrons, des critères numériques de discrimination neutron/gamma ont été introduits. Ceux-ci sont employés aussi bien par les chercheurs que par les industriels. En effet, dans la littérature, toute nouvelle composition chimique de scintillateur organique est assidûment jaugée grâce à l'un de ces critères. De même, les fiches descriptives de scintillateurs commercialisés contiennent souvent l'information quant à la capacité du scintillateur à discriminer les neutrons des photons gamma[12].

Par ailleurs, dans les projets scientifiques portant sur la discrimination neutron/gamma des scintillateurs organiques, il est fait mention de ces indicateurs de performance. C'est par exemple le cas du projet ANR Nessyned, dans lequel le cahier des charges stipule que les compositions chimiques de scintillateurs plastiques devront respecter ces critères.

Alors, que sont ces critères universels ? Et sont-ils véritablement universels ? Ils se subdivisent en deux catégories : ceux relevant de la sensibilité aux neutrons et ceux quantifiant l'insensibilité aux photons gamma.

II.4.1. Le facteur de mérite

Le facteur de mérite (« Figure Of Merit », FoM en abrégé) est sans nul doute le plus emprunté dans le milieu académique pour quantifier les performances discriminantes de scintillateurs. Il définit le pouvoir de séparation neutron/gamma d'un scintillateur sur une plage en énergie fixée. Quel que soit l'algorithme implémenté, un histogramme 3D, nommé diagramme bi-paramétrique, est dessiné. Il est l'expression visuelle du critère de discrimination D en fonction de l'énergie de la particule incidente, comme l'indique la Figure II.9 - gauche. Par définition, le discriminant D est un paramètre qui varie en fonction de l'algorithme de discrimination neutron/gamma implémenté (cf. section 2 du chapitre III). Il s'affiche sur une grille pixellisée, si bien que si des impulsions possèdent des valeurs de discriminant similaires, celles-ci peuvent être superposées. D'où la nécessité de construire un histogramme 3D, dont le troisième axe est le nombre d'évènements. Cette représentation permet d'évaluer à l'œil si le scintillateur discrimine les neutrons rapides des photons gamma. Si tel est le cas, deux lobes distincts apparaissent sur le diagramme bi-paramétrique : sur la Figure II.9, les lobes bleu et rouge correspondent respectivement aux évènements gamma et neutron. Notons le peu de recouvrement entre les lobes figurant sur ce schéma explicatif. Des exemples de scintillateurs plastiques discriminant peu les neutrons des γ seront exposés à la section IV.3.2.2.2 de ce mémoire. Ensuite, la projection cumulée selon l'axe des ordonnées aux abscisses dans la gamme d'énergie souhaitée permet d'évaluer le facteur de mérite (cf. Figure II.9 - droite).

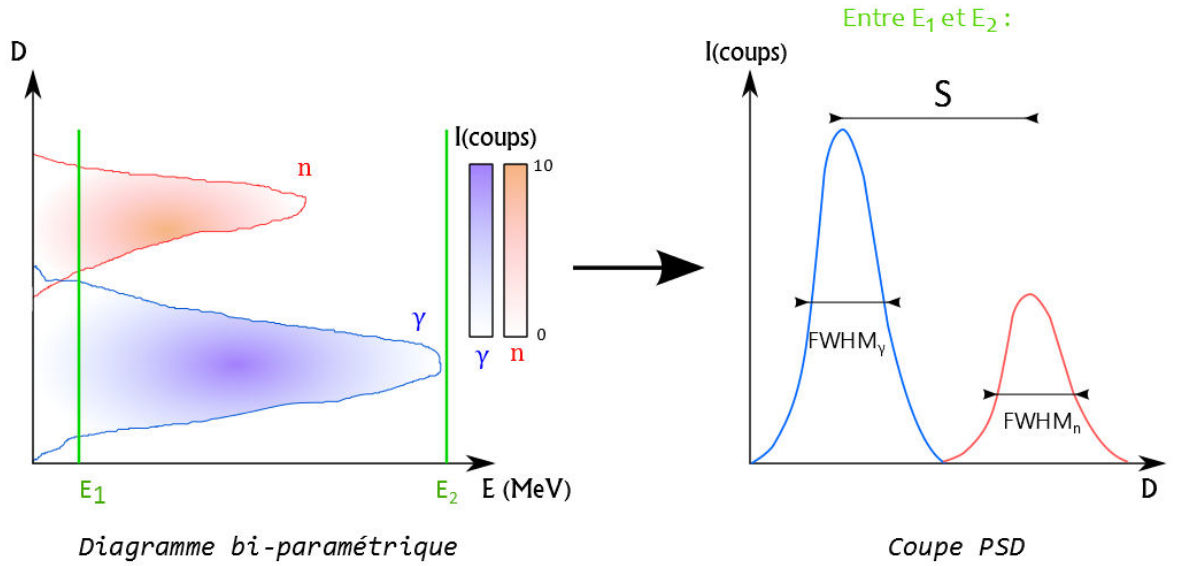


Figure II.9 : Diagramme bi-paramétrique et coupe PSD pour évaluer la FoM

Le facteur de mérite se calcule grâce à l'Équation II.10. Les deux lobes sont ajustés par deux fonctions gaussiennes. μ_n et μ_γ sont respectivement les moyennes des lobes neutron et gamma, tandis que σ_n et σ_γ représentent les écarts-type de ces contributions neutron et gamma. S est la séparation des maxima, $FWHM$ est la largeur à mi-hauteur des deux lobes, comme présenté sur le schéma de droite.

$$FoM|_{[E_1;E_2]} = \frac{|\mu_n - \mu_\gamma|}{2,35(\sigma_n + \sigma_\gamma)} = \frac{S}{FWHM_n + FWHM_\gamma}$$

Équation II.10

Le facteur de mérite est un critère relatif, car il dépend de la configuration de l'expérience (source radioactive blindée par exemple) ainsi que de la chaîne de détection employée, ce qui rend *de facto* discutable son universalité. Il dépend notamment de la fréquence d'échantillonnage du numériseur. Flaska *et al.* ont ainsi identifié la fréquence d'échantillonnage à partir de laquelle le facteur de mérite est le plus élevé, et ce en fonction du nombre effectif de bits (« Effective Number Of Bits », en abrégé ENOB)[13]. Selon ces auteurs, il faut trouver un compromis entre la dynamique de résolution et la fréquence d'échantillonnage pour obtenir un facteur de mérite convenable. Pour un nombre de bits fixé, la fréquence d'échantillonnage doit être supérieure ou égale à 800 MEch.s⁻¹, ainsi que l'a démontré l'application du théorème de Shannon dans le paragraphe précédent. Si elle est supérieure à ce nombre, la valeur de FoM augmente. Le numériseur DT5743 offre la possibilité de régler la fréquence d'échantillonnage, et ce entre 0,4 et 3,2 GEch.s⁻¹. Nous avons délibérément choisi d'échantillonner les impulsions de scintillation à 0,8 GEch.s⁻¹. Effectivement, cette configuration ne nous délivre pas les meilleures valeurs de FoM. En revanche, elle nous permet d'enregistrer et de traiter les impulsions dans un temps décent avec le programme Matlab® (présenté dans le chapitre III) : nous évaluons le temps de post-traitement des impulsions numérisées à 0,8 GEch.s⁻¹ à une vingtaine de minutes, contre environ quarante minutes pour 3,2 GEch.s⁻¹. Par ailleurs, le facteur de mérite dépend également de la

précision avec laquelle les ajustements gaussiens de chaque lobe (neutron et gamma) sont effectués. Le programme Matlab® ajuste ces « fits » en évaluant le critère χ^2 . Celui-ci a été fixé empiriquement et doit être supérieur à 0,99 sous peine d'être rejeté.

Dans ces conditions, les facteurs de mérite calculés ne sont comparables que si l'acquisition des impulsions est strictement identique. Si tel n'est pas le cas, il faut évaluer le quotient de FoM du scintillateur testé avec la FoM d'un scintillateur discriminant de référence (par exemple, le BC-501A ou l'EJ-299-34) obtenus dans des conditions opératoires identiques.

Par ailleurs, la définition du facteur de mérite se fonde sur une hypothèse gaussienne, pour laquelle nous n'avons aucune justification mathématique ou statistique. Nous avons d'ailleurs remarqué que l'ajustement gaussien n'adhère pas exactement aux données expérimentales. Des prochains travaux consisteront à trouver le meilleur ajustement grâce à des lois statistiques plus poussées que la simple loi gaussienne.

L'incertitude de reproductibilité associée à la mesure de FoM s'élève à 2 %, comme en spectrométrie gamma. Enfin, il convient de préciser que bien évidemment la morphologie du scintillateur impacte sa FoM, ce qui limite encore plus une éventuelle comparaison entre données de la littérature. Ce phénomène sera détaillé par la suite.

II.4.2. Sensibilité aux neutrons

Le rendement quantique de détection neutronique η_n est le nombre de neutrons détectés par neutron atteignant le détecteur. Ce critère définit l'efficacité neutronique du détecteur. Afin de lui donner une valeur numérique, on utilise une source d'activité connue A , observée sous un angle solide Ω . Le taux de comptage neutronique absolu T_n correspond au nombre d'événements comptés en fonction du temps pour une masse de source neutronique irradiant le détecteur. Il s'exprime selon l'Équation II.11.

$$T_n = \frac{\Omega}{4\pi} \eta_n A$$

Équation II.11

En pratique, Kouzes *et al.* recommandent d'employer une source de neutrons de ^{252}Cf pour irradier le scintillateur, source de référence selon la norme ANSI 42.35 de 2006[14]. Par essence, le Californium-252 émet en moyenne $2,314 \cdot 10^{12}$ neutrons. $\text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La source doit respecter les conditions suivantes :

- elle doit être placée à 2 m de la face d'entrée du détecteur ;
- elle doit être entourée de 2,5 cm de polyéthylène pour thermaliser les neutrons incidents, et d'au moins 0,5 cm de Plomb afin de réduire le flux de gamma.

Les conditions énumérées ci-dessus ont pour dessein d'obtenir un débit de dose reçu à la face d'entrée du détecteur mesurant $100 \mu\text{Gy} \cdot \text{h}^{-1}$.

Le taux de comptage neutronique imposé pour correspondre aux performances d'un compteur proportionnel à Hélium-3 est, dans le mode opératoire décrit, 2,5 coups.s⁻¹.ng⁻¹[15].

Considérons un scintillateur plastique de diamètre et de hauteur 2'' x 2'' (soit 5,02 x 5,02 cm). L'angle solide entre la source de ²⁵²Cf et le détecteur espacés de 2 m mesure 5,07.10⁻⁴ stéradians. Connaissant la valeur de débit de dose à respecter, nous déduisons l'activité *A* de la source de neutrons. Celle-ci s'exprime selon Équation II.12 :

$$A = \frac{\omega_R D}{F}$$

Équation II.12

D est la dose absorbée s'exprimant en Gray. ω_R correspond au facteur de pondération de rayonnement neutron reliant la dose absorbée exprimée en Gray et la dose équivalente, dont l'unité est le Sievert. *F* est un facteur de correction convertissant la dose équivalente en Sievert en une activité, d'unité Becquerel.

Ainsi, si la configuration opératoire de Kouzes *et al.* est satisfaite, le rendement intrinsèque de détection neutronique η_n d'un scintillateur plastique de diamètre 2'' placé à 2 mètres de la source vaut alors 45 %.

II.4.3. Sélectivité vis-à-vis des photons gamma

Pour qu'un scintillateur soit un excellent détecteur neutronique, il doit être sensible aux neutrons (rapides dans notre application) et il doit également être insensible aux photons gamma émis par la source de neutrons. Kouzes *et al.* ont formellement définis ces critères d'insensibilité dans un rapport datant de 2009[14]. Ils sont :

- Le taux de comptage de photons γ dans la voie neutron η_γ , nommé également en anglais « intrinsic efficiency of gamma rays detected as neutrons »
- L'efficacité de réjection des photons gamma pour les neutrons $GARR_n$

Le taux de comptage de photons γ dans la voie neutron η_γ mesure la réponse du détecteur de neutrons dans une ambiance γ où aucun neutron n'est émis. Ainsi, elle délivre le nombre d'évènements γ identifiés comme neutrons, s'écrivant alors :

$$TC_F = \frac{N_{\text{faux-neutrons}}}{N_{\text{détecteur}}}$$

Équation II.13

$N_{\text{faux neutrons}}$ correspond au nombre de faux neutrons détectés, c'est-à-dire aux photons gamma identifiés comme neutrons. $N_{\text{détecteur}}$ vaut le nombre de photons gamma entrant dans le détecteur. Cela permet de réguler le déclenchement de fausses alarmes, primordial dans des applications telles les portiques de contrôle placés aux frontières[15]. Afin d'évaluer ce critère, une source émettant uniquement des γ est placée à proximité du détecteur. Le radionucléide ⁶⁰Co est le plus usité pour cette caractérisation, car il figure dans la norme ANSI 42.35 datant de 2006. Compte-

tenu des exigences d'utilisation des portiques de contrôle, $\eta_\gamma = \varepsilon_{nt,\gamma n}$ doit être inférieur à 10^{-6} pour un débit de dose de $100 \mu\text{Gy.h}^{-1}$.

Enfin, l'efficacité de réjection des photons gamma pour une source de neutrons $GARR_n$ apprécie la réponse du détecteur lorsqu'une source gamma et une source de neutrons sont disposés côte à côte près de ce détecteur. Il estime le rapport entre deux nombres d'évènements comptés comme neutrons, le premier lorsque le détecteur est irradié par deux sources radioactives, l'une émettant des photons gamma et l'autre émettant des neutrons et des gamma $N_{source_\gamma + source_n}$, et le second lorsque l'irradiation n'est effectuée qu'avec une source neutronique (émettant neutrons et photons gamma) N_{source_n} . L'Équation II.14 illustre ce quotient. Le numérateur et le dénominateur impliquent la détection de :

- neutrons comptés comme des neutrons,
- neutrons non-détectés,
- photons gamma identifiés comme neutrons.

$$GARR_n = \frac{N_{source_\gamma + source_n}}{N_{source_n}} = \frac{A_n \eta_n + A_\gamma \eta_\gamma}{A_n \eta_n}$$

Équation II.14

A_n et A_γ sont les activités respectives des deux sources neutron et gamma.

Défini ainsi, $GARR_n$ n'est pas une grandeur intrinsèque du détecteur car il dépend de l'activité relative des deux sources neutron et gamma. Pour une détection optimale des neutrons, $GARR_n$ doit être comprise entre 0,9 et 1,1 à un débit de dose de 10 mGy.h^{-1} [16]. Ainsi, on pourra détecter aux frontières le passage d'une source neutron dissimulée par une source Cobalt à usage médical.

Dans le cadre de la caractérisation des scintillateurs plastiques du laboratoire, nous nous attachons à évaluer le facteur de mérite FoM pour quantifier le pouvoir discriminant de l'échantillon testé. Nous évaluons également le rendement lumineux et la résolution en énergie (FWHM) lorsque l'étude le demande. Le chapitre suivant détaille l'algorithme implémenté pour évaluer ces critères.

Bibliographie du chapitre II

- [1] "http://www.horiba.com/fr/scientific/products/fluorescence-spectroscopy/steady-state/fluoromax/fluoromax-series-524/." .
- [2] D. Motta and S. Schönert, "Optical properties of bialkali photocathodes," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 539, no. 1–2, pp. 217–235, 2005.
- [3] M. Moszyński, T. Szczęśniak, M. Kapusta, M. Szawlowski, J. Iwanowska, M. Gierlik, A. Syntfeld-Kazuch, Ł. Świdorski, C. L. Melcher, L. a. Eriksson, and J. Glodo, "Characterization of scintillators by modern photomultipliers - A new source of errors," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 57, no. 5, pp. 2886–2896, 2010.
- [4] T. K. Alexander and F. S. Goulding, "An amplitude-insensitive system that distinguishes pulses of different shapes," *Nucl. Instruments Methods*, vol. 13, pp. 244–246, 1961.
- [5] I. Holl, E. Lorenz, and G. Mageras, "A measurement of the light yield of common scintillators," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 35, no. 1, pp. 105–108, 1988.
- [6] M. Bertolaccini, S. Cova, and C. Bussolati, "A technique for absolute measurement of the effective photo-electron per KeV in scintillation counters," *Proceedings of the Nuclear Electronics Symposium*, vol. 8, 1968, pp. 1–14.
- [7] L. Swiderski, M. Moszyński, W. Czarnacki, J. Iwanowska, A. Syntfeld-Kazuch, T. Szczęśniak, G. Pausch, C. Plettner, and K. Roemer, "Measurement of Compton edge position in low-Z scintillators," *Radiat. Meas.*, vol. 45, no. 3–6, pp. 605–607, Mar. 2009.
- [8] P. Blanc, "Etude des phénomènes de discrimination neutron/gamma dans les scintillateurs plastiques," ENS Cachan, 2014.
- [9] P. Chevallier, "Détection et mesure des rayonnements nucléaires," *Tech. l'Ingénieur*, vol. 33, pp. 1–24, 2013.
- [10] F. Belli, B. Esposito, D. Marocco, and M. Riva, "A study on the pulse height resolution of organic scintillator digitized pulses," *Fusion Eng. Des.*, vol. 88, no. 6–8, pp. 1271–1275, 2013.
- [11] C. Liao and H. Yang, "Pulse shape discrimination using EJ-299-33 plastic scintillators coupled with a Silicon Photomultiplier Array," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A*, vol. 789, pp. 150–157, 2015.
- [12] Eljen Technology, "Neutron/gamma PSD plastic scintillators EJ-299-33a and EJ-299-34," 2016. [Online]. Available: http://www.eljentechnology.com/images/products/data_sheets/EJ-299-33A_EJ-299-34.pdf.
- [13] M. Flaska, M. Faisal, D. D. Wentzloff, and S. A. Pozzi, "Influence of sampling properties of fast-waveform digitizers on neutron-gamma-ray, pulse-shape discrimination for organic scintillation detectors," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 729, pp. 456–462, 2013.

- [14] R. T. Kouzes, J. R. Ely, A. T. Lintereur, and D. L. Stephens, "Neutron Detector Gamma Insensitivity Criteria," 2009.
- [15] D. C. Stromswold, E. R. Siciliano, J. E. Schweppe, J. H. Ely, B. D. Milbrath, R. T. Kouzes, and B. D. Geelhood, "Comparison of Plastic and NaI(Tl) Scintillators for Vehicle Portal Monitor Applications," *IEEE Nucl. Sci. Symp. Conf.*, vol. 2, pp. 1065–1069, 2003.
- [16] R. T. Kouzes, J. H. Ely, L. E. Erikson, W. J. Kernan, A. T. Lintereur, E. R. Siciliano, D. L. Stephens, D. C. Stromswold, R. M. Van Ginhoven, and M. L. Woodring, "Neutron detection alternatives to He-3 for national security applications," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 623, no. 3, pp. 1035–1045, 2010.

III. ALGORITHMIQUE

III.1. Introduction

La discrimination entre neutrons rapides et photons gamma est née de la nature de l'émission d'une source neutronique. Par essence, une source de neutrons, telle le Californium-252, émet, conjointement aux neutrons, des photons gamma. Or, ce signal photonique n'est pas constant et il ne suffit pas de le retrancher au flux neutronique mesuré. Plusieurs techniques de séparation neutron/gamma existent.

La première est liée à la vitesse de la particule considérée : c'est la méthode dite du temps de vol (ou « Time-of-flight », TOF, en anglais). Celle-ci consiste à mesurer la vitesse des particules émises par une source radioactive, et ainsi d'en distinguer la nature. Initialement, la technique du temps de vol permet de mesurer des sections efficaces d'interaction. L'énergie cinétique incidente des neutrons s'échelonnent du meV (ce sont des neutrons thermiques) à la centaine de MeV (cf. Tableau I.3). Le faisceau mono-énergétique de neutrons pulsé irradie l'échantillon contenant le radionucléide dont on souhaite mesurer la section efficace. Cette installation a l'inconvénient d'exiger de grandes distances de vol. A titre d'exemple, l'équipement n_TOF du CERN a une distance de vol de 200 mètres[1]. Cette technique de séparation neutron/gamma, fondée sur la différence de vitesses entre ces deux particules, pourrait être adaptée aux applications de détection de matière nucléaire.

La seconde s'attache à la différence temporelle entre les impulsions lumineuses générées par les neutrons et gamma. L'expérience montre que l'impulsion gamma se caractérise généralement par un déclin rapide, défini par une constante de décroissance τ_1 , tandis que le signal neutron comporte une partie rapide et une traîne de temps de décroissance τ_2 (lire la théorie développée par Voltz et Laustriat, expliquée dans la section 4.3 du chapitre I). Cette méthode est le fondement de la discrimination par forme d'impulsion (« Pulse Shape Discrimination », en anglais)[2]. L'acronyme PSD désignera ensuite cette analyse. Différents algorithmes ont été développés pour tirer parti de la disparité temporelle entre signaux gamma et neutrons. Ils seront largement détaillés ci-après.

Enfin, le flux neutronique peut être identifié séparément du flux photonique grâce à la méthode de discrimination par temps d'impulsion (« Pulse Time Discrimination », PTD). Celle-ci se fonde sur la mesure en coïncidence. La séparation neutron/gamma est assurée à l'aide de deux scintillateurs séparés d'une feuille d'absorbant neutronique (par exemple, une feuille de Cadmium) ; le dispositif est alors irradié avec une source émettant neutrons et photons gamma[3]. Précisons que les scintillateurs sont de volumes imposants afin de thermaliser les neutrons rapides, c'est-à-dire de les ralentir à une énergie d'environ 25 meV. Ce type de mesure permet d'isoler des événements neutron, gamma ou muon selon une fenêtre temporelle relative à la vitesse de déplacement de ces particules dans les détecteurs.

Ainsi, ces trois techniques s'appuient sur la physique du neutron et du photon gamma. Plus précisément, la PSD et la PTD reposent sur l'interaction rayonnement/matière. Le sujet des travaux présentés dans ce mémoire concerne la compréhension des phénomènes photophysiques ayant lieu dans les scintillateurs plastiques suite à leur irradiation. La PSD apporte des informations intéressantes quant aux processus de discrimination neutron/gamma, puisqu'elle se fonde sur la forme des impulsions, qui est la représentation claire de la fluorescence prompte et la fluorescence retardée ayant lieu dans les scintillateurs après l'interaction rayonnement-matière. C'est pourquoi nous avons adopté cette technique pour nos travaux.

Ce chapitre décrit les algorithmes de PSD les plus usités dans le domaine de la caractérisation de scintillateurs. Ceux-ci se subdivisent en trois catégories distinctes, que sont les méthodes temporelles, fréquentielles et celles relatives à l'apprentissage. Enfin, l'algorithme implémenté pour nos études, ainsi que le matériel employé, seront décrits.

Précisons que le signal recueilli pour obtenir et analyser la discrimination neutron/gamma d'un scintillateur plastique est de nature électronique analogique ou numérique : il provient de la conversion des photons émis par le scintillateur suite à son irradiation en électrons généralement grâce à un photomultiplicateur. C'est ce signal, encore nommé impulsion, auquel l'algorithme de discrimination neutron/gamma est appliqué. Ces notions font allusion à la partie II.3.3 de ce mémoire brossant la nécessité de convertir le signal lumineux en signal électronique.

III.2. Etat de l'art des algorithmes de discrimination neutron/gamma par PSD

III.2.1. Méthodes temporelles

III.2.1.1. Comparaison de charges (CCM)

L'algorithme de discrimination neutron/gamma par analyse de forme d'impulsion le plus employé est sans conteste la comparaison de charges (« Charge Comparison Method », CCM). Déjà connu en scintillation liquide, Zaitseva *et al.* l'ont implémenté pour analyser la réponse neutronique de scintillateurs organiques, qu'ils soient plastiques[4] ou monocristallins[5]. Pozzi *et al.* l'ont également employé pour caractériser le scintillateur EJ-299-33 récemment commercialisé[6][7].

Cette méthode est fondée sur la comparaison de deux intégrales d'impulsion, c'est-à-dire deux aires, dont les bornes temporelles sont réglables. La première intégrale concerne l'aire de toute l'impulsion Q_{tot} tandis que la seconde correspond à l'aire de la queue de l'impulsion Q_{lent} (cf. Équation III.1 et Équation III.2, où f est l'impulsion). La Figure III.1 - haut illustre le placement des bornes d'intégration :

- t_0 : début de l'impulsion donc début de l'intégration,
- t_l : début d'intégration de la traîne de l'impulsion,
- t_{max} : fin d'intégration.

$$Q_{lent} = \int_{t_l}^{t_{max}} f(t)dt$$

Équation III.1

$$\text{et} \quad Q_{tot} = \int_{t_0}^{t_{max}} f(t)dt$$

Équation III.2

Le quotient des deux charges Q_{lent}/Q_{tot} pour ces intervalles temporels fixés est calculé ; il constitue le critère de discrimination. Si ce quotient dépasse un certain seuil, les évènements sont classés comme des neutrons. A l'inverse, si le quotient est inférieur au seuil de discrimination, les évènements sont considérés comme des photons γ .

Cet algorithme exige d'adapter les bornes -ou portes- temporelles selon chaque scintillateur testé. D'ailleurs, la valeur de FoM est dépendante de leur position, ce qui est le principal inconvénient de cette méthode d'analyse. La Figure III.1 – bas indique la FoM obtenue en fonction de la position de la porte lente t_l (« short gate » en ordonnée) et de la porte totale t_{max} (« long gate » en abscisse) pour un scintillateur PPO/bis-MSB réalisé au laboratoire ($\varnothing$ 42 mm et épaisseur 35 mm). Le pouvoir discriminant varie tout de même de 0 à 1,24 pour des combinaisons de portes d'intégration !

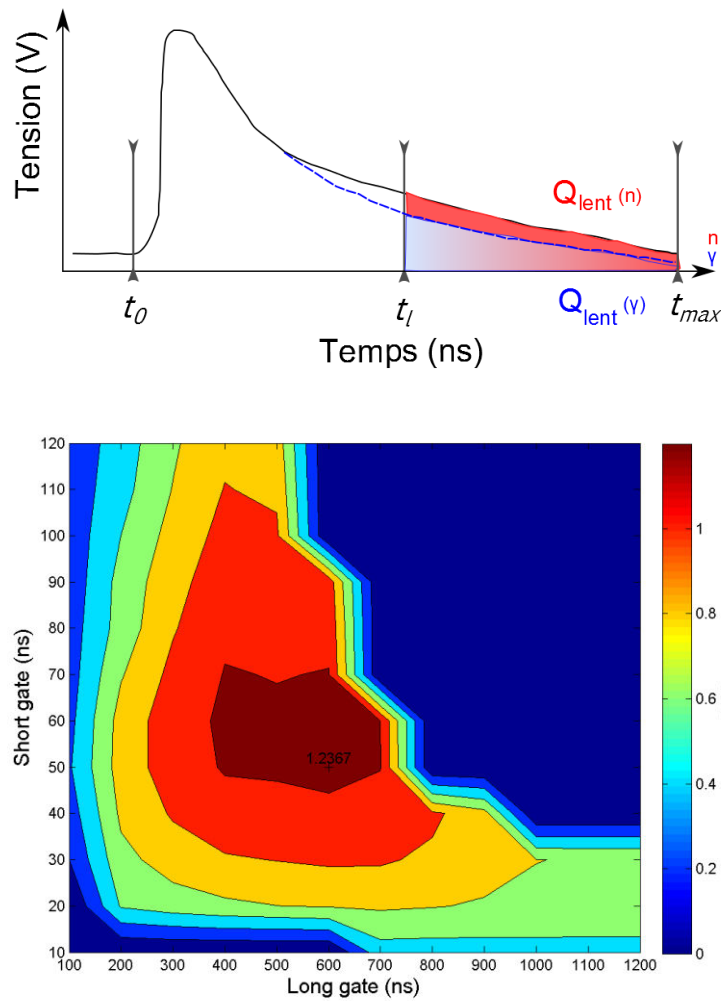


Figure III.1 : (Haut) Schéma descriptif du placement des bornes d'intégration pour la CCM - (Bas) FoM obtenue en fonction des positions des portes lente et totale d'intégration pour le scintillateur EJ-299-34 reproduit au laboratoire ($\varnothing$ 42 mm x e 35 mm)

III.2.1.2. Passage par zéro (ZCO)

L'analyse des formes d'impulsion peut s'opérer avec la méthode de passage par zéro. Cette technique consiste à évaluer indirectement le temps de montée de l'impulsion, en mesurant le temps que met l'impulsion à couper l'axe temporel des abscisses après des opérations de dérivation sur l'impulsion. Eventuellement, une opération d'intégration peut précéder la différentiation, afin d'éliminer les fluctuations statistiques du signal temporel sortant du PMT. Dans le cas d'un traitement analogique, cette opération mathématique est réalisée à l'aide de circuits RC dérivateurs et CR intégrateurs mis en série[2]. Finalement, une horloge est déclenchée par un comparateur sur le passage par zéro, permettant de distinguer l'évènement neutron, qui est plus lent que l'évènement gamma. Le schéma suivant dépeint une opération de dérivation temporelle réalisée sur une impulsion récupérée en sortie du photomultiplicateur et le résultat de discrimination neutron/gamma.

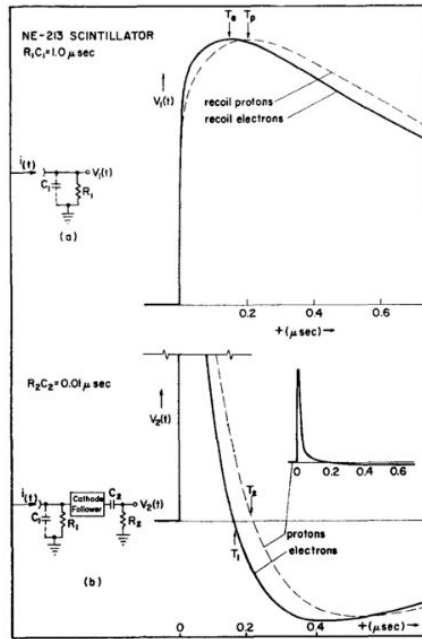


Figure III.2 : Schéma de ZCQ[2]

Si le passage par zéro est réalisé aux moyens d'une dérivation analogique, le temps de passage par zéro (« zero-crossing time») t_0 peut être évalué[8] :

$$t = \frac{\tau_d \tau}{\tau_d - \tau} \ln \left(\frac{\tau_d}{\tau} \right)$$

Équation III.3

- τ_d est la constante de temps de dérivation, qui s'exprime également $\tau = RC$,
- τ représente la constante de décroissance lente de l'impulsion sortant du PMT.

Cette méthode de discrimination neutron/gamma a été implémentée lorsque l'électronique utilisée était entièrement analogique. Elle peut être implémentée sur de l'électronique numérique à condition d'imiter les circuits dérivateurs mis en jeu pour cet algorithme, ce qu'ont par exemple réalisé Nakhostin *et al*[9].

III.2.1.3. Analyse de gradient d'impulsion (PGA)

L'analyse de gradient (« Pulse Gradient Analysis », PGA) est une méthode de discrimination non-linéaire fondée sur la comparaison de l'amplitude du maximum de l'impulsion à l'amplitude correspondant à un temps donné[10] (*cf.* Figure III.4). La pente entre l'amplitude du maximum et l'amplitude de discrimination est ensuite calculée grâce à l'Équation III.4.

$$p = \frac{y_p - y_d}{t_p - t_d}$$

Équation III.4

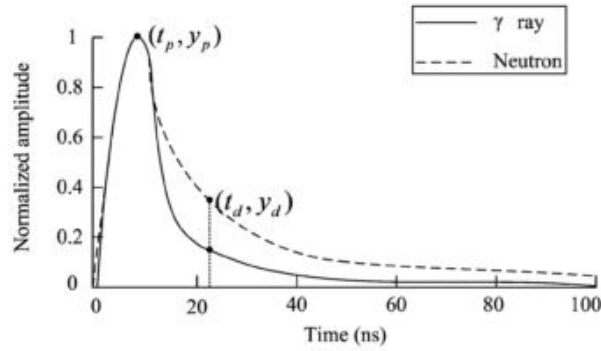


Figure III.3 : Schéma descriptif de la PGA

Le temps dit « de discrimination » t_d est sélectionné par l'opérateur en fonction des caractéristiques du scintillateur et celles du photomultiplicateur.

III.2.1.4. Intégration du temps de montée (IRT)

L'algorithme d'intégration du temps de montée (« Integration of the Rise Time » en anglais, IRT) repose sur le principe d'intégration des impulsions, comme pour la méthode CCM. Les impulsions sortantes sont d'abord normalisées en amplitude à l'unité puis une intégration simple entre deux bornes temporelles est réalisée :

$$Q_i = \int_{t_0}^{t_{\max}} I(t) dt$$

Équation III.5

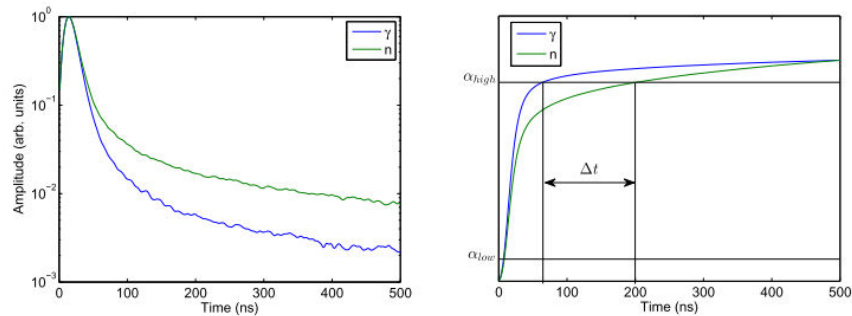


Figure III.4 : Schéma descriptif de l'IRT[12]

t_0 est le temps de début de l'impulsion (comme en CCM), généralement fixé par un seuil en amplitude, tandis que t représente la borne temporelle d'intégration variable de 0 à la fin de l'impulsion[11]. L'indice i associé à la charge Q signifie que cette aire est calculée pour tous les événements, qu'ils soient neutron (en vert sur la Figure III.4) ou gamma (en bleu sur cette même figure). La Figure III.4 - gauche présente un exemple d'impulsions gamma et neutron. A droite

figure l'intégration temporelle de ces deux impulsions. Ainsi, à l'abscisse maximale t_{max} , la charge Q vaut l'aire totale de l'impulsion Q_{tot} . L'identification de la particule incidente est réalisée aux moyens de deux seuils en aire, le premier étant placé à α_{low} et le second à α_{high} de la charge maximale[12]. Ces deux bornes sont variables : α_{low} s'étend généralement entre 0 et 0,1, tandis que α_{high} évolue entre 0,75 et 0,95 fois l'amplitude du signal. L'évènement dépassant le second seuil en aire (nommé α_{high} sur la Figure III.4) est catalogué comme photon gamma, alors que le second, plus lent, compte pour un neutron. On peut du reste évaluer le temps Δt en nanosecondes pour intégrer une certaine fraction de l'impulsion neutron en comparaison avec une impulsion γ . Celui-ci est évalué par l'Équation III.6 si α_{low} vaut zéro.

$$\Delta t = t(\alpha_{high})_{neutron} - t(\alpha_{high})_{gamma}$$

Équation III.6

C'est une méthode de discrimination neutron/gamma largement éprouvée. Elle a été essentiellement implémentée avec une électronique analogique. Elle exige de régler les bornes d'intégration selon le scintillateur testé.

III.2.1.5. Histogramme des différences (HDM)

La méthode d'histogramme des différences (« Histogram Difference Method », HDM) a été introduite très récemment au laboratoire[13]. Elle repose sur la comparaison et la différence de séries d'impulsions de même taille. Le principe pour la discrimination neutron/gamma est le suivant. Un scintillateur organique est d'abord irradié par une ou plusieurs sources radioactives émettant uniquement des photons gamma. Cette première série d'impulsions γ est enregistrée. Ensuite, le scintillateur est mis en présence d'une source neutronique pour une deuxième série d'enregistrement. Les deux séries doivent obligatoirement contenir le même nombre d'impulsions. Celles-ci subissent ensuite un traitement (recentrage, normalisation en amplitude et filtrage) et sont enfin comparées grâce à un critère de discrimination. Ce peut être une distance RMS (« Root Mean Square ») à l'impulsion moyenne γ pure calculée pour chaque impulsion de chaque série de données. Il apparaît que parmi les critères de discrimination usuels, le plus expressif est l'aire – lente et totale – sous chaque impulsion, se référant ainsi à la méthode de comparaison de charges. Ce qui diffère entre la CCM et la HDM, c'est le traitement de ces charges Q_{lent} et Q_{tot} recueillies pour chaque série. En effet, dans le cadre de la HDM, un premier histogramme 3D H_γ de la série γ est tracé. Il répertorie la charge lente en fonction de la charge totale dans une grille pixellisée. Plusieurs impulsions peuvent avoir des valeurs de charges lente et/ou totale identique : le troisième axe de l'histogramme 3D est par conséquent le nombre d'évènements, c'est pourquoi l'échelle des couleurs figure sur la droite de l'image. On fait de même pour les impulsions neutrons et gamma mélangées, et on crée l'histogramme 3D $H_{n+\gamma}$. Une illustration est donnée Figure III.5.

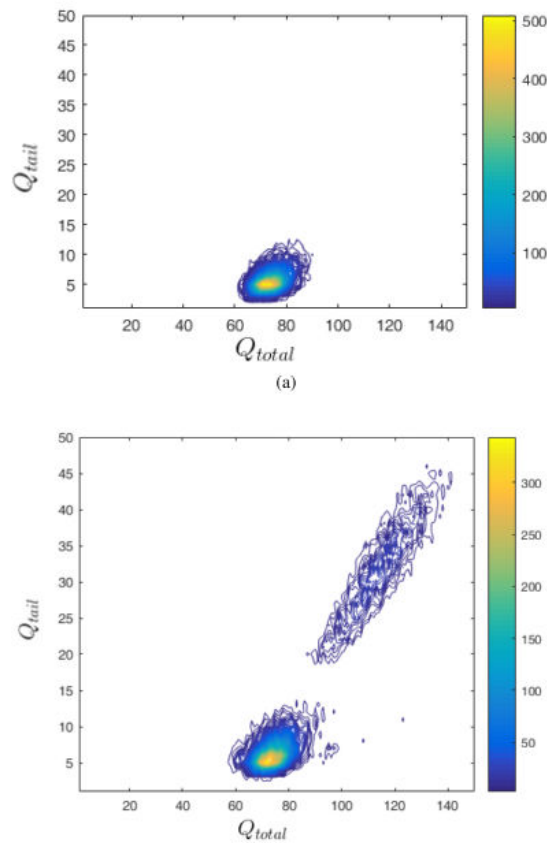


Figure III.5 : Histogrammes 2D gamma et {neutron + gamma}

Etant donné que le nombre d'impulsions dans chaque série est strictement identique, chaque diminution dans un pixel (ou « bin ») est compensée par une augmentation dans un autre pixel. Ces différences résultantes permettent d'affirmer qu'il y a présence d'une source de neutrons à proximité du scintillateur et même d'évaluer le nombre d'évènements « neutron ». Par ailleurs, une autre illustration des différences des deux séries γ et $n+\gamma$ est d'afficher les projections cumulées sur le plan (xz) de l'histogramme 3D. La différence des projections cumulées peut donner une estimation du pourcentage d'évènements neutron par rapport aux évènements gamma.

Le nombre suffisant d'impulsions à enregistrer dans chaque série a été estimé à 8000. Dans ce cas, l'erreur d'attribution (évènement neutron ou gamma) est égale à 1 %.

Hormis la contrainte associée au nombre d'impulsions enregistrées, cette méthode semble indépendante du critère de discrimination sélectionné. Cette méthode, qui utilise le calcul de la distance RMS ou le calcul de charge, ne peut être mise en œuvre en électronique analogique mais peut être implémentée sur FPGA directement.

III.2.2. Méthodes fréquentielles

III.2.1. Transformée de Fourier discrète (DFT)

La discrimination entre neutrons rapides et photons gamma peut être fondée sur la transformée de Fourier, qui est une analyse en fréquence d'un signal. Cette méthode est qualifiée par le nom de l'outil mathématique employé. Pour rappel, si l'on désigne le signal par une fonction dépendant du temps $x(t)$, alors sa transformée de Fourier est :

$$X(f) = FT(x(t)) = \int_{-\infty}^{+\infty} x(t) e^{-j2\pi ft} dt = X_1(f) + jX_2(f)$$

Équation III.7

X_1 et X_2 sont respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction X . f représente la fréquence du signal. Ainsi, le spectre en fréquence de $x(t)$ s'exprime de la façon suivante :

$$|X(f)| = \sqrt{|X_1(f)|^2 + |X_2(f)|^2}$$

Équation III.8

Par ailleurs, le signal x peut être discrétisé. La transformée de Fourier discrète s'écrit alors :

$$X(k) = \sum_{n=0}^{N-1} x(n) \exp\left(-j \frac{2\pi}{N} nk\right)$$

Équation III.9

$$k = 0, 1, \dots, N-1$$

Dans nos applications, la fonction x représente l'impulsion neutron ou gamma. Elle se compose d'une somme de deux exponentielles décroissantes, comme l'explicite la section 3.2 du chapitre I. N est alors le nombre de points décrivant l'impulsion.

La méthode DFT exploite plus spécifiquement la différence entre la composante fréquentielle d'ordre zéro et la composante fréquentielle d'ordre un. Il existe trois paramètres permettant la séparation des signaux neutronique et photonique[14]. Le premier se fonde sur la différence des composantes fréquentielles d'ordre zéro. Les deux suivants mettent en relation la composante d'ordre zéro et celle d'ordre 1 (cf. Équation III.10 et Équation III.11).

$$d_1 = \frac{1}{N} |X(0)|$$

Équation III.10

$$d_2 = \frac{1}{N} (|X(0)| - |X(1)|)$$

Équation III.11

$$d_3 = 1 - \frac{|X(1)|}{|X(0)|}$$

Équation III.12

Le coefficient d_1 peut être cité dans la littérature comme le critère d'analyse de gradient en fréquence, la méthode équivalente à PGA dans le domaine fréquentiel[15].

La méthode FGA est bien plus performante que la PGA, car elle est beaucoup moins sensible au bruit ainsi qu'aux variations d'intensité lumineuse dans le scintillateur[15].

III.2.2. Transformée par Ondelettes (DWT)

La transformée par ondelettes se révèle être un outil mathématique efficace pour analyser des signaux non-stationnaires sur une échelle temps-fréquence, ce qui correspond tout à fait à la nature des impulsions neutron et gamma que nous recueillons en sortie du photomultiplicateur[16].

La transformée par ondelettes employée en discrimination neutron/gamma est celle de Haar[17] ou de Daubechies[18]. Par définition, si f est l'impulsion à traiter, la transformée par ondelettes s'écrit comme un produit de convolution[17] :

$$W_f(a,b) = \left\langle f, \psi_{a,b} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{a}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \cdot \varphi^* \left(\frac{t-a}{b} \right) dt$$

Équation III.13

Les coefficients a et b sont respectivement la position et l'échelle de la transformée. Dans le cas d'un signal, a représente le temps et b incarne la fréquence. Le symbole $*$ désigne le conjugué complexe et φ est une fonction de mérite définie selon certains critères qui ne seront pas explicités ici. Une fonction d'échelle $P(a)$, découlant de la définition de la transformée ci-dessus, symbolise l'énergie déposée par la particule incidente[16] (cf. Figure III.6).

$$P(a) = \frac{1}{1+n_b} \sum_{j=0}^{n_b} \left| W_{\psi}^s(a, b_j) \right|^2$$

Équation III.14

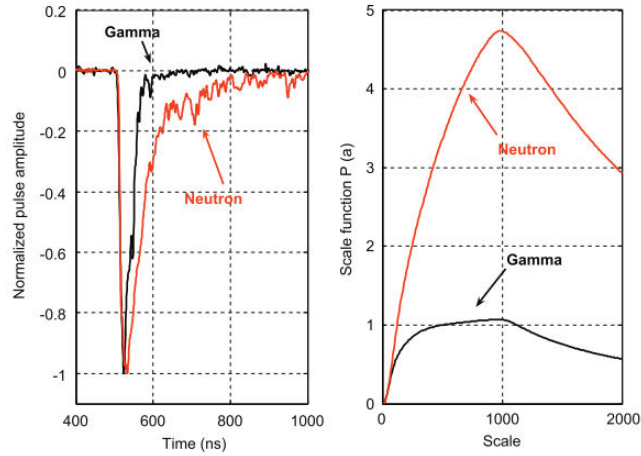


Figure III.6 : Fonction d'échelle appliquée aux impulsions neutron et gamma[16]

Pour une simplicité d'exécution de l'algorithme, la fonction $P(a)$ ne requiert pas d'être évaluée en tout point mais elle peut être évaluée en des échelles précises. Yousefi *et al.* ont par exemple introduit le critère de discrimination f_2 comme étant :

$$f_2 = \frac{P(a)|_{a=1024}}{f_1} \quad \text{sachant que} \quad f_1 = P(a)|_{a=512}$$

Équation III.15

Ainsi, le diagramme bi-paramétrique est l'histogramme de f_2 en fonction de f_1 . Comme dit précédemment, cette méthode est plus robuste que les algorithmes temporels, car elle est moins sensible au bruit ainsi qu'aux variations lumineuses du scintillateur. Toutefois, sa complexité mathématique ne permet pas pour l'heure de l'implémenter en ligne.

III.2.3. Méthodes d'apprentissage

III.2.3.1. Analyse par réseau de neurones (ANN)

Bien qu'existant depuis les années 1950, les réseaux de neurones (« artificial neural network » en anglais, abrégé ANN) ont fait leur apparition dans le domaine de la PSD il y a quelques années seulement. Ils se définissent de façon schématique comme la modélisation mathématique du cerveau humain, mettant en œuvre le principe de l'apprentissage par l'expérience. Un réseau neuronal résulte de l'association plus ou moins complexe d'objets élémentaires que sont les neurones formels. Ceux-ci sont mis en relation par une fonction de combinaison f (cf. Figure III.7). La plus usitée en PSD est le réseau MLP (« Multi-Layer Perceptron »)[19]. En outre, une fonction d'activation peut introduire une non-linéarité dans le fonctionnement du neurone.

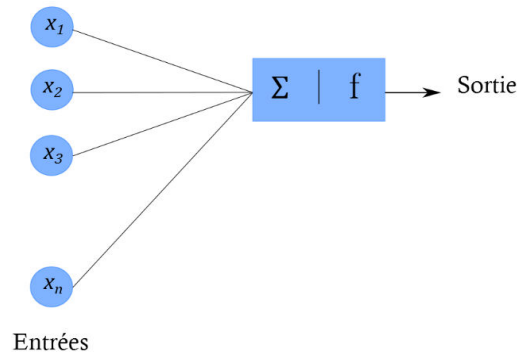


Figure III.7 : Schéma du fonctionnement d'un réseau de neurones

Ces neurones sont assemblés en couches (« layers » en anglais). Pour les besoins de la discrimination neutron/gamma, l'algorithme ANN se compose de trois couches distinctes : l'entrée, la (ou les) couche(s) cachée(s) et la sortie, dans lesquelles le nombre de neurones attirés est différent[20]. Par principe, la couche d'entrée lit les signaux entrants. La couche de sortie fournit la réponse du système algorithmique, et indique si le vecteur d'entrée (par exemple, l'impulsion lue) correspond à un évènement neutron ou non. La ou les couche(s) cachée(s) participe(nt) au transfert : un neurone d'une couche cachée est connecté en entrée à chacun des neurones de la couche précédente, et en sortie à chaque neurone de la couche suivante. Plus le vecteur d'entrée est important, plus il faut de neurones dans la(s) couche(s) cachée(s) pour classer les évènements. Aucune règle mathématique n'indique le nombre de neurones de la(les) couche(s) cachée(s) à fournir selon le nombre de neurones d'entrée. L'entrée peut être la charge lente et la charge totale que l'on calcule selon les bornes temporelles fixées par la méthode CCM. Dans ce cas, la couche cachée classe ces charges et la sortie indique le comptage neutronique. L'entrée peut également être une impulsion sortant du PMT, constituée de plusieurs centaines de points. Ce nombre de points vaut exactement le nombre de neurones d'entrée. La couche cachée est alors plus complexe que dans l'exemple précédent. Pour illustration, il peut y avoir une centaine voire un millier de couches cachées attirées à la classification des évènements. En revanche, la sortie est identique au cas précédent.

La discrimination neutron/gamma grâce à un réseau de neurones recourt pour l'instant nécessairement à une phase d'apprentissage. En effet, il existe des méthodes supervisées où une base d'apprentissage est exigée, et des méthodes non-supervisées où l'on s'en affranchit. Nous n'avons répertorié aucune publication faisant état d'une méthode non-supervisée pour la discrimination neutron/gamma. Ce constat s'expliquerait par la différence trop faible entre un signal temporel neutron et un signal temporel gamma. Pour appliquer un réseau de neurones supervisé à la discrimination neutron/gamma, la base d'apprentissage contient des impulsions étiquetées neutron ou gamma et les soumet au réseau de neurones. Dans un deuxième temps, le réseau classe les impulsions « inconnues » selon ses propres critères : différence de déclin, charges lente et totale sont des exemples. Pour ce faire, ces impulsions sont d'abord normalisées en amplitude puis subissent éventuellement un filtrage[21]. Enfin, certains réseaux comprennent également une unité de séparation des empilements (« pile up » en anglais) avant de séparer les signaux neutron et gamma.

L'inconvénient majeur de cet algorithme est la nécessité absolue de posséder une base d'apprentissage, qui est dépendante du détecteur. Ainsi, si la composition chimique du

scintillateur évolue, la base d'apprentissage devra être modifiée. De même, si la source est altérée par un blindage en Plomb par exemple, la base de données servant à l'apprentissage devra être réenregistrée dans ces conditions opératoires.

III.2.3.2. Support Vector Machine (SVM)

Les machines vectorielles de support (ou « Support Vector Machine » en anglais, SVM) sont un algorithme de « machine learning » connues pour la classification et la régression. Dans le cadre de la classification, le dessein est de trouver l'hyperplan séparant le mieux deux classes d'une même série de données expérimentales. Cette définition convient donc tout à fait à la problématique de la discrimination neutron/gamma. En termes de vocabulaire associé à cet algorithme, les vecteurs de support sont les points expérimentaux les plus proches de l'hyperplan, et la distance entre ces vecteurs et l'hyperplan est nommée marge. Si les vecteurs de support sont supprimés, il y a alors une altération de la position de l'hyperplan. Ces vecteurs sont ainsi les éléments critiques de la série de données. L'hyperplan le plus élémentaire est la droite 2D (cf. Figure III.8- haut). Si la série de données est trop mélangée pour qu'une seule ligne sépare les deux classes, l'hyperplan doit être sélectionné dans l'espace 3D, comme le montre la Figure III.8 - bas. L'idée que les données expérimentales puissent être cartographiées dans un espace de dimension de plus en plus élevée jusqu'à ce qu'un hyperplan satisfaisant sépare ces données en deux blocs s'appelle le « kernelling ». A titre d'exemple, la fonction de Kernel utilisée par Yu *et al.* est la fonction à base radiale[22].

Le discriminant utilisé dans cette méthode varie : il peut aussi bien être une aire, comme en CCM, qu'un moment. Yu *et al.* ont d'abord calculé les moments d'ordre 0 de chaque impulsion avant de classer par SVM.

La précision de cet algorithme est utile pour les besoins de la discrimination neutron/gamma. A sa décharge, plus la série de données expérimentales est importante, plus le temps de classification est long ; cette méthode sera donc difficilement applicable en ligne. Par ailleurs, l'algorithme est peu efficace si les données sont bruitées, ce qui conduit à une superposition de classes. Or, les impulsions enregistrées à l'anode du photomultiplicateur peuvent être bruitées.

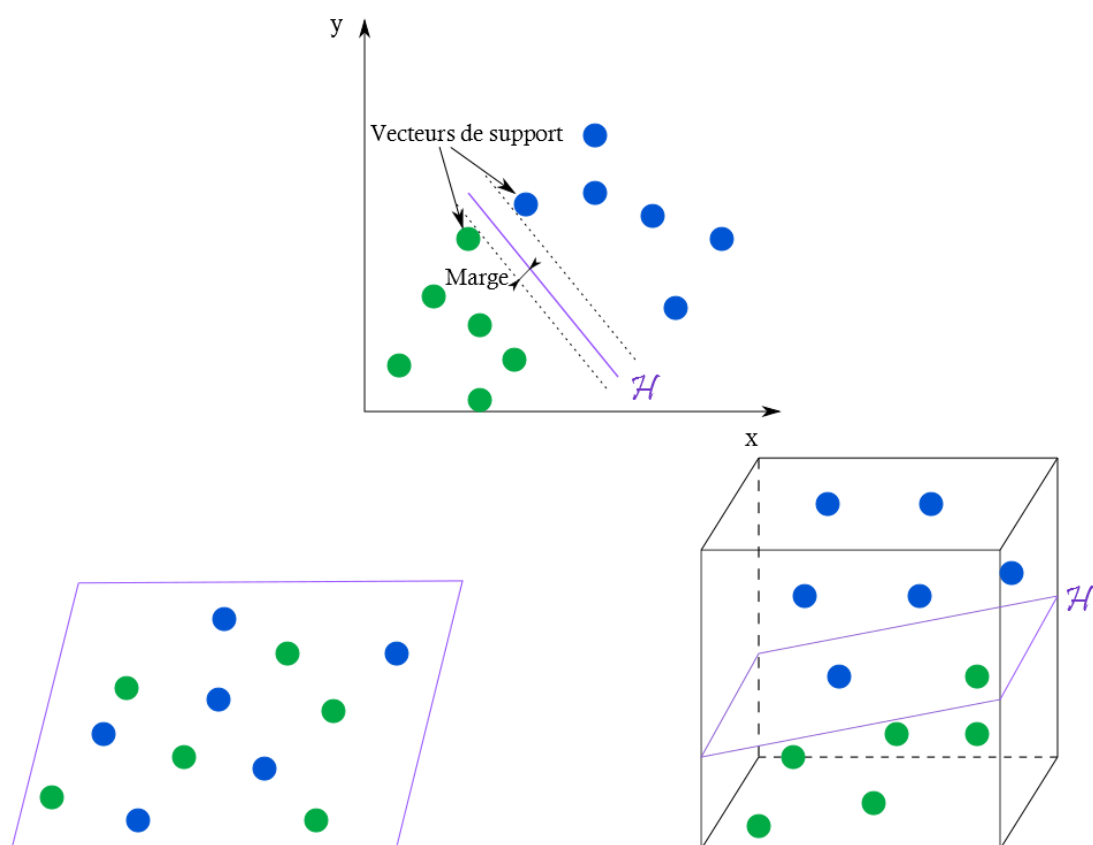


Figure III.8 : Schéma de fonctionnement d'un SVM

III.2.4. Conclusions

De nombreux algorithmes peuvent être appliqués à la problématique de la discrimination entre neutrons rapides et photons gamma. Ceux-ci se scindent en trois catégories : les méthodes temporelles, fréquentielles et les méthodes reposant sur l'apprentissage. Quel que soit l'algorithme implémenté, un critère de discrimination est introduit pour séparer les événements neutron et gamma. Ce discriminant est défini comme un quotient d'aires, un temps, une pente, une différence de pixels, une différence de composante fréquentielles, une fonction d'échelle, ou un moment.

Ces algorithmes présentent tous des avantages et des inconvénients provenant de leur nature (temporel, fréquentiel, ou par apprentissage) et du discriminant sélectionné. Les méthodes temporelles ont l'avantage d'être bien répertoriées et décrites dans la littérature : elles ont effectivement été les premières à être implémentées pour la discrimination neutron/gamma. Toutefois, plusieurs suscitent l'intervention d'un opérateur. Les bornes d'intégration doivent être réglées finement en CCM, le temps de discrimination en PGA est affiné, sous peine de conclure que le scintillateur ne discrimine pas les neutrons des photons gamma, alors qu'il est en réalité discriminant ! Quant à la méthode ZCO, elle a été conçue lorsque l'électronique était analogique : les circuits intégrateur et dérivateur sont des combinaisons de résistances et de capacités. Or, l'électronique est désormais numérique (*cf.* section 3.3 du chapitre II). L'implémentation de cet algorithme exige donc d'imiter des circuits analogiques. En outre, les méthodes fréquentielles priment par leur robustesse au bruit associé aux impulsions, ainsi qu'à la variation d'intensité lumineuse du scintillateur. La méthode FGA obtient d'ailleurs de meilleurs résultats de discrimination neutron/gamma que son équivalent dans le domaine temporel PGA. Cependant, le temps de compilation des impulsions par la méthode FGA est beaucoup plus long, car des prétraitements d'impulsions sont impératifs. Quant à l'algorithme DWT, la mathématique associée est très complexe, ce qui ne permet pas pour l'heure de l'implémenter en ligne. Enfin, les méthodes ANN et SVM s'adaptent à n'importe quel discriminant, ce qui les rend très flexibles. Mais elles impliquent l'utilisation d'une base d'apprentissage dépendant des conditions dans lesquelles l'expérience a été réalisée (distance source-scintillateur, nature de la source, source blindée, ...). Le Tableau III.1 suivant tente de résumer les différentes méthodes et d'y associer des critiques objectives.

Algorithme	Méthode	En ligne ou hors-ligne	Avantages	Inconvénients
CCM	Calcul d'aires selon des bornes temporelles fixées	En ligne	La plus implémentée	Réglage fin des portes temporelles d'intégration selon le scintillateur testé
ZCO	Dérivation du signal et récupération du temps mis par l'impulsion à couper l'axe des abscisses	En ligne	Une des plus implémentées	Imitation d'un réseau RC-CR analogique (filtre numérique)
PGA	Comparaison de l'amplitude du maximum de l'impulsion à l'amplitude d'un temps donné	En ligne	Une des plus implémentées	Fixation par l'opérateur du temps de discrimination
IRT	Comparaison du temps mis par une impulsion intégrée à dépasser un seuil	En ligne	Une des plus implémentées	Réglage fin des bornes d'intégration selon le scintillateur testé
HDM	Comparaison de 2 histogrammes (γ pur et $n+\gamma$) et comptage des différences	En ligne	Indépendant du discriminant	Nécessité d'enregistrer un set de données γ purs
DFT (FGA)	Calcul de la transformée de Fourier discrète des impulsions	En ligne possible	Robuste au bruit et aux variations d'intensité lumineuse du scintillateur ET FoM meilleure qu'en PGA	Moins rapide que PGA car nécessite un prétraitement des impulsions (normalisation)
DWT	Calcul de la fonction d'échelle découlant de la transformée par ondelettes en certains points	Hors ligne	Robuste au bruit et aux changements brusques de formes d'impulsions	Très mathématique ! Hors-ligne

Algorithme	Méthode	En ligne ou hors-ligne	Avantages	Inconvénients
ANN	Classement des impulsions selon leur déclin grâce à un réseau de neurones	En ligne	Classification robuste	Nécessité d'avoir une base d'apprentissage dépendant des conditions expérimentales
SVM	Classement des impulsions selon le meilleur hyperplan (« kernelling »)	Hors ligne si la série de données est importante	Indépendant du discriminant	Nécessité d'avoir une base d'apprentissage dépendant des conditions expérimentales Hors-ligne

Tableau III.1 : Liste des algorithmes de PSD les plus employés en scintillation organique avec leurs avantages et inconvénients

III.3. Implémentation de l'algorithme de comparaison de charges

III.3.1. Lien avec la photophysique

Le précédent paragraphe a dévoilé les algorithmes de discrimination neutron/gamma les plus usités. Leur point commun est le critère de discrimination, indispensable pour classer les impulsions dans un histogramme 3D, autrement appelé diagramme bi-paramétrique. De cet histogramme naît ensuite la possibilité d'évaluer l'efficacité de discrimination neutron/gamma du matériau testé.

Après une étude minutieuse des avantages et inconvénients apportés par les différents algorithmes, nous avons décidé d'implémenter l'algorithme de comparaison de charges (CCM) pour la caractérisation neutronique des scintillateurs plastiques du laboratoire. Certes, les bornes temporelles d'intégration demandent un réglage fin, mais son emploi est très bien documenté dans la littérature. Par ailleurs, cet algorithme construit un lien immédiat avec la photophysique. Il s'appuie effectivement sur la théorie de Voltz et Laustriat présentée dans le paragraphe 4.3 du chapitre I. L'interaction neutron/matériau donne statistiquement naissance à plus de photons retardés que l'interaction gamma/scintillateur. Ainsi, implémenter cet algorithme pour caractériser les scintillateurs plastiques du laboratoire permet de rapprocher deux physiques différentes : l'interaction rayonnement/matière, dont les énergies sont de l'ordre du MeV, et la photophysique, pour laquelle la gamme d'énergie s'échelonne autour de l'eV.

III.3.2. Description du code

L'algorithme de CCM a été implémenté grâce au logiciel Matlab®. Après avoir été numérisées puis enregistrées, les impulsions sont lues par le code. Comme Matlab® repose sur l'utilisation et le maniement de vecteurs (1D) et de matrices (plusieurs dimensions), il range donc tout naturellement les impulsions lues dans une matrice dont le nombre de lignes correspond au nombre d'impulsions enregistrées et le nombre de colonnes vaut le nombre de points décrivant une impulsion. Chaque impulsion connaît quelques opérations avant que les aires lente et totale soient calculées, opérations qui sont décrites dans le paragraphe suivant. Ce prétraitement conserve la forme et les valeurs d'amplitude du signal. En effet, dans un dessein de mieux comprendre la photophysique, nous ne pouvons nous permettre de modifier les impulsions. Nous insisterons de nouveau sur ce point ci-après.

Les impulsions sont acquises sur une fenêtre temporelle que l'opérateur a préalablement choisie. Dans cette fenêtre, nous distinguons plusieurs « zones » : la montée de l'impulsion, son déclin, mais également une plage temporelle précédant la montée de l'impulsion. Cette plage temporelle sert à évaluer la ligne de base, qui est le niveau de signal en absence de lumière, le courant d'obscurité. Pour corriger les impulsions de ce courant d'obscurité, on évalue la moyenne des points sur cette plage temporelle puis on la retranche à toute l'impulsion. Le nombre de points évaluant la ligne de base figure en couleur violette dans la Figure III.9. Ensuite, il faut

identifier le temps zéro de l'impulsion, c'est-à-dire le temps à partir duquel on considère que l'impulsion « arrive » et donc qu'il faut commencer l'intégration. Par simplicité d'exécution et rapidité de calcul, nous marquons le temps t_0 lorsque le seuil en amplitude de 5 % est dépassé. Ainsi, dès que l'amplitude à un certain temps t vaut 5 % de l'amplitude maximale et que 20 points de l'impulsion dépassent ce seuil, ce temps t est désigné comme t_0 . De même, on place les temps t_l et t_{max} qui constituent les bornes d'intégration pour les charges lente et totale. On a pour rappel :

$$Q_{tot} = \int_{t_0}^{t_{max}} f(t)dt = \int_{t_0}^{t_l} f(t)dt + \int_{t_l}^{t_{max}} f(t)dt = Q_{rapide} + Q_{lente}$$

Équation III.16

Sur la Figure III.9, la charge rapide est l'aire sous la partie rouge de l'impulsion et la charge lente est matérialisée en bleu. Les deux intégrations, lente et totale, peuvent alors être calculées. Dans notre application, t_{max} est généralement fixé à la fin de la fenêtre temporelle d'acquisition.

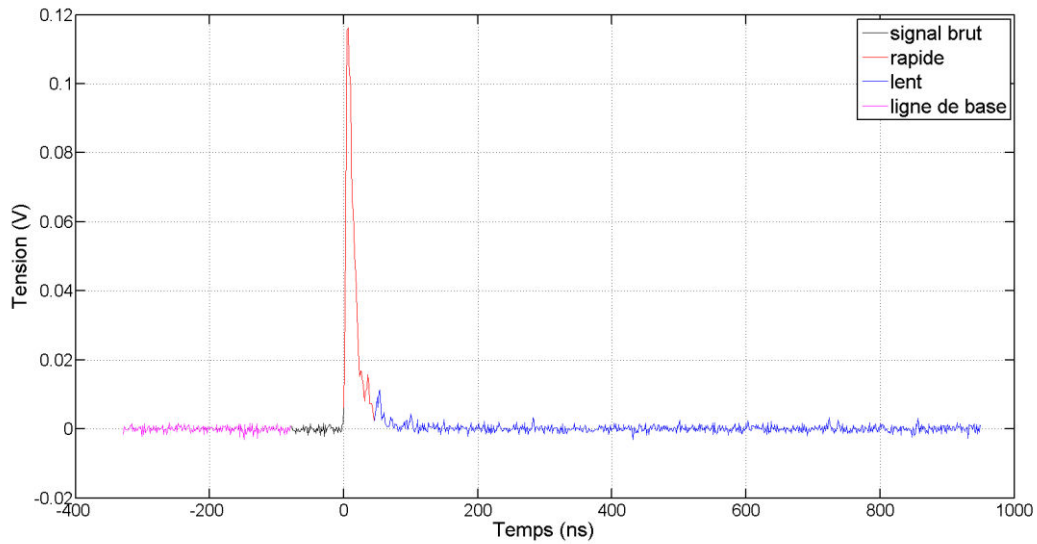


Figure III.9 : Exemple d'une impulsion de scintillation recueillie en sortie de PMT

Une matrice de deux colonnes contenant respectivement les charges lentes et les charges totales est alors générée. La longueur de la matrice vaut le nombre d'impulsions acquises, et le numéro de ligne i se réfère à la i -ème impulsion. Par conséquent, il est possible de retrouver l'impulsion correspondant à une valeur de charge.

Nous affichons alors le diagramme bi-paramétrique, histogramme 3D représentant le quotient des deux charges en fonction de la charge totale (puisque'elle est relative à l'énergie incidente des particules ionisantes) et de l'intensité. Une illustration est donnée en Figure III.10.

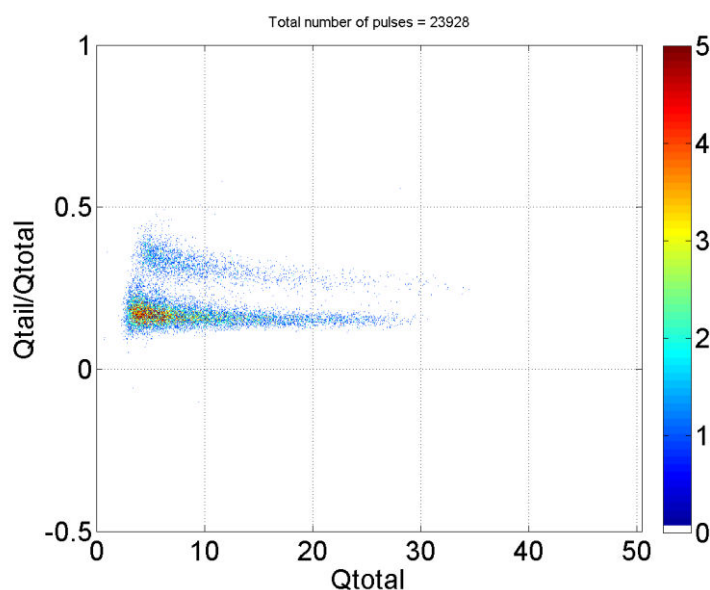


Figure III.10 : Diagramme bi-paramétrique d'un scintillateur plastique discriminant

Nous sélectionnons alors deux bornes de charge totale (relative à l'énergie) entre lesquels nous calculons une projection cumulée, affichée Figure III.10. Cela signifie que nous affichons l'histogramme 2D issu du plan (yz) du diagramme bi-paramétrique intégré entre ces bornes. Cette projection est du reste appelée coupe ou coupe PSD (pour « Pulse Shape Discrimination »). Elle permet d'évaluer le fameux critère de discrimination neutron/gamma : le facteur de mérite (FoM). La procédure d'évaluation a été détaillée dans la partie 4.1 du chapitre II. Les lobes neutron et gamma sont ajustés par deux fonctions gaussiennes, que Matlab® applique si et seulement si la condition suivante est validée : le coefficient χ^2 doit être supérieur à 0,99 pour les deux ajustements. Une valeur de FoM s'affiche automatiquement.

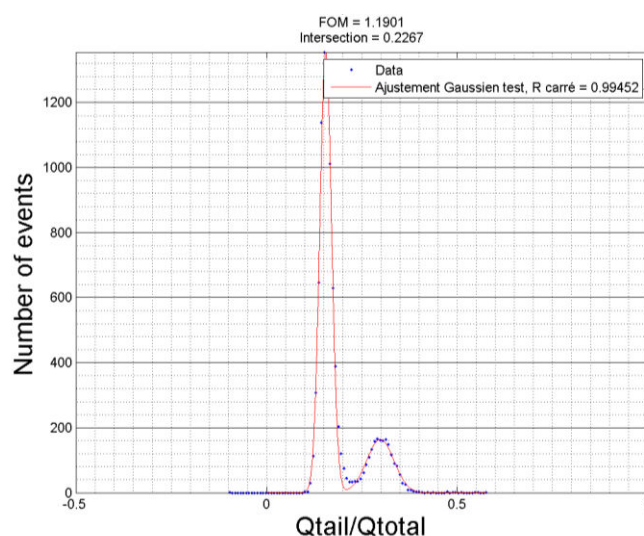


Figure III.11 : Exemple de coupe PSD d'un scintillateur plastique

Enfin, il est possible de calculer une impulsion moyenne selon un zonage préalablement sélectionné. Ce zonage est une sélection rectangulaire séparant les lobes neutron et gamma du diagramme bi-paramétrique, comme le témoigne la Figure III.12. Nous pouvons régler la charge de séparation neutron/gamma Dis . De même, les abscisses sont ajustables. Q_{ZC} , charge de zone de confusion, correspond à la limite inférieure du zonage : elle permet de supprimer certaines impulsions de faible énergie (*i.e.* faible charge) qu'on ne peut identifier comme neutron ou gamma – d'où le nom de zone de confusion (*cf.* Figure III.12). Q_{fin} indique la limite supérieure de la zone considérée. Dans chaque zone, le code évalue l'impulsion moyenne.

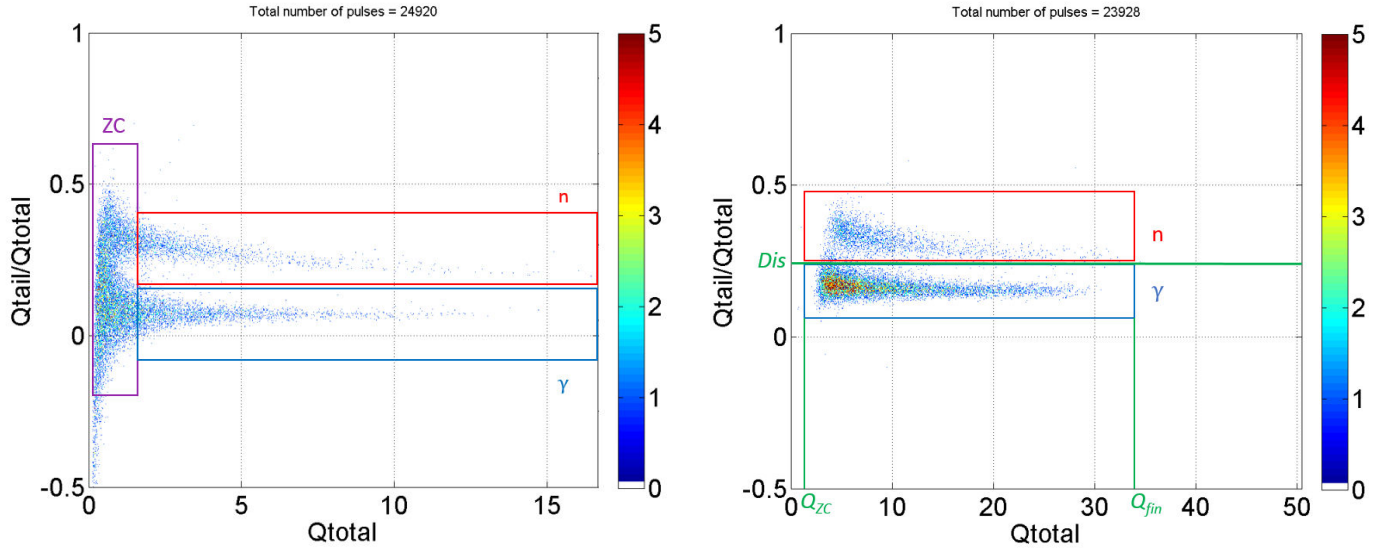


Figure III.12 : Zonage d'un diagramme bi-paramétrique. A gauche, illustration d'une zone de confusion. A droite, placement des bornes Dis , Q_{ZC} et Q_{fin} .

Dans chacun de ces lobes, l'impulsion moyenne est évaluée grâce au code Matlab®, puis le déclin est ajusté par une somme de deux exponentielles décroissantes correspondant aux fluorescences prompte et retardée dont les contributions renseignent sur le pouvoir de discrimination n/γ (*cf.* partie 4.3 du chapitre I). Pour rappel, la fonction d'ajustement s'écrit selon l'Équation III.17 :

$$I(t) = A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right)$$

Équation III.17

τ_1 et τ_2 représentent les temps de décroissance relatifs à la fluorescence prompte et la fluorescence retardée respectivement. A_1 et A_2 sont les amplitudes associées. Nous évaluons également les amplitudes relatives selon l'Équation III.18, pour lesquelles la somme vaut 1.

$$A_{rel,1} = \frac{A_1 \tau_1}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \text{ et } A_{rel,2} = \frac{A_2 \tau_2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}$$

Équation III.18

L'ajustement des déclin moyens a été testé avec trois logiciels différents : Matlab®, Igor Pro (WaveMetrics®) et DAS6, associé au spectrofluorimètre dont nous disposons au laboratoire. Initialement, nous souhaitions que Matlab® ajuste les impulsions moyennes en plus de les évaluer. Or, nous nous sommes aperçus que les valeurs de τ_1 , τ_2 et donc A_1 et A_2 étaient sensiblement différentes de celles obtenues avec le logiciel Igor Pro. Nous affichons en Figure III.13 les ajustements obtenus pour le même scintillateur plastique (DMeP0,1-V14I de longueur 2 cm présenté dans le chapitre IV) par les trois logiciels cités *supra*. Précisons que ceux-ci ont été effectués dans les mêmes conditions, c'est-à-dire que l'ajustement a été réalisé sur le déclin de l'impulsion moyenne neutron dans sa totalité. Nous constatons de grandes divergences d'ajustement. Matlab® et DAS6 offrent un ajustement peu fiable pour la partie lente du déclin, tandis que le logiciel Igor Pro propose un ajustement convenable. Pourtant, tous satisfont la clause $\chi^2 \geq 0,99$. En conséquence, l'ajustement est certainement réalisé par des algorithmes différents, ce qui ne procure pas les mêmes conclusions. Ainsi, nous ajustons tous les déclin d'impulsions moyennes neutron avec le logiciel Igor Pro.

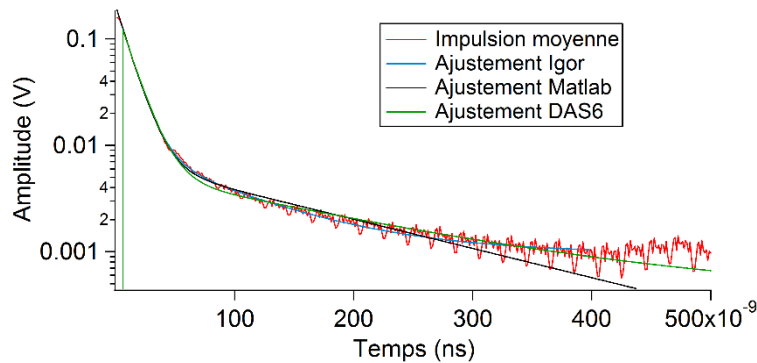


Figure III.13 : Ajustement bi-exponentiel de l'impulsion moyenne neutron d'un scintillateur plastique du laboratoire

III.3.3. Critères de discrimination neutron/gamma évalués par le code

Comme expliqué précédemment, la valeur de FoM est évaluée grâce au code Matlab® que nous avons implémenté. Celui-ci dépend de la gamme d'énergie sur laquelle on souhaite la quantifier. Nous pourrions alors comparer ces valeurs numériques afin d'appréhender le rôle de paramètres intrinsèques et extrinsèques aux scintillateurs sur leurs propriétés discriminantes. En outre, le code Matlab® peut afficher les impulsions moyennes dans deux zones (gamma et neutron en l'occurrence) définies au préalable. Ainsi, il est possible, par un ajustement bi-exponentiel, d'évaluer les constantes de décroissance rapide et lente et les amplitudes associées. Ceux-ci sont certes convolués au temps de transit du photomultiplicateur. Pour obtenir les déclin rapides et lents « réels », il faudrait réaliser une opération de déconvolution. Or, nous n'avons besoin « que » de répertorier ces temps de décroissance et réaliser des comparaisons inter-scintillateurs. Ces temps de décroissance sont un puissant outil pour une première analyse des phénomènes photophysiques ayant lieu suite à l'interaction neutron/matériau et gamma/matériau. Par ailleurs, le programme Matlab® est capable d'évaluer le rendement lumineux et la résolution en énergie si le scintillateur est irradié avec une source gamma. Pour rappel, ces critères, qui n'attestent pas du pouvoir discriminant du scintillateur, sont quand même utiles et nécessaires à la caractérisation d'un échantillon. Le chapitre II de ce manuscrit les a largement détaillés. La Figure III.14 résume le travail qu'effectue le code Matlab® que nous avons implémenté.

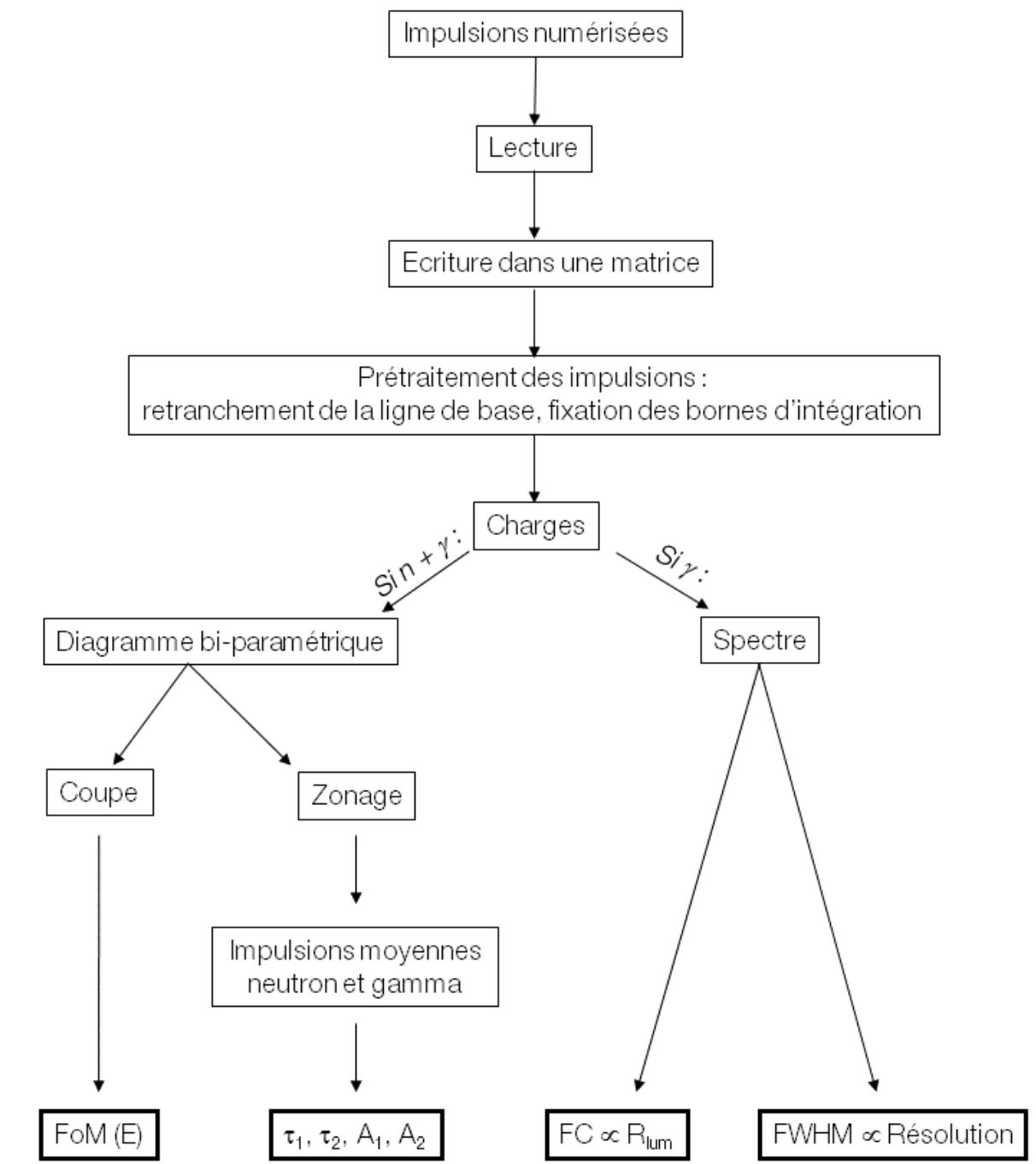


Figure III.14 : Schéma résumant le travail de l'algorithme implémenté sur Matlab®

Bibliographie du chapitre III

- [1] C. Guerrero, A. Tsinganis, E. Berthoumieux, M. Barbagallo, F. Belloni, F. Gunsing, C. Weiss, E. Chiaveri, M. Calviani, V. Vlachoudis, S. Altstadt, S. Andriamonje, J. Andrzejewski, L. Audouin, V. Bécaries, F. Beevar, J. Billowes, V. Boccone, D. Bosnar, M. Brugger, F. Calvino, D. Cano-Ott, C. Carrapiço, F. Cerutti, M. Chin, N. Colonna, G. Cortés, M. A. Cortés-Giraldo, M. Diakaki, C. Domingo-Pardo, I. Duran, R. Dressler, N. Dzysiuk, C. Eleftheriadis, A. Ferrari, K. Fraval, S. Ganesan, A. R. Garcia, G. Giubrone, K. Göbel, M. B. Gomez-Hornillos, I. F. Gonçalves, E. Gonzalez-Romero, E. Griesmayer, P. Gurusamy, A. Hernandez-Prieto, P. Gurusamy, D. G. Jenkins, E. Jericha, Y. Kadi, F. Käppeler, D. Karadimos, N. Kivel, P. Koehler, M. Kokkoris, M. Krtieka, J. Kroll, C. Lampoudis, C. Langer, E. Leal-Cidoncha, C. Lederer, H. Leeb, L. S. Leong, R. Losito, A. Manousos, J. Marganec, T. Martinez, C. Massimi, P. F. Mastinu, M. Mastromarco, M. Meaze, E. Mendoza, A. Mengoni, P. M. Milazzo, F. Mingrone, M. Mirea, W. Mondalaers, T. Papaevangelou, C. Paradela, A. Pavlik, J. Perkowski, A. Plompen, J. Praena, J. M. Quesada, T. Rauscher, R. Reifarh, A. Riego, F. Roman, C. Rubbia, M. Sabate-Gilarte, R. Sarmento, A. Saxena, P. Schillebeeckx, S. Schmidt, D. Schumann, P. Steinegger, G. Tagliente, J. L. Tain, D. Tarrio, L. Tassan-Got, S. Valenta, G. Vannini, V. Variale, P. Vaz, A. Ventura, R. Versaci, M. J. Vermeulen, R. Vlastou, A. Wallner, T. Ware, M. Weigand, T. Wright, and P. Zuege, "Performance of the neutron time-of-flight facility n_TOF at CERN," *Eur. Phys. J. A*, vol. 49, no. 2, pp. 1–15, 2013.
- [2] M. L. Roush, M. A. Wilson, and W. F. Hornyak, "Pulse Shape Discrimination," *Nucl. Instruments Methods*, vol. 31, pp. 112–124, 1964.
- [3] G. Corre, V. Kondrasovs, and S. Normand, "Method Capable Of Discriminating Between A Gamma Component And A Neutron Component In An Electronic Signal," Brevet US 20120166120 A1, 2012.
- [4] N. Zaitseva, B. L. Rupert, I. Pawelczak, A. Glenn, H. P. Martinez, L. Carman, M. Faust, N. Cherepy, and S. Payne, "Plastic scintillators with efficient neutron/gamma pulse shape discrimination," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 668, pp. 88–93, 2012.
- [5] N. Zaitseva, A. Glenn, L. Carman, H. Paul Martinez, R. Hatarik, H. Klapper, and S. Payne, "Scintillation properties of solution-grown trans-stilbene single crystals," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 789, pp. 8–15, 2015.
- [6] S. A. Pozzi, M. M. Bourne, and S. D. Clarke, "Pulse shape discrimination in the plastic scintillator EJ-299-33," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 723, pp. 19–23, 2013.
- [7] M. Flaska and S. A. Pozzi, "Identification of shielded neutron sources with the liquid scintillator BC-501A using a digital pulse shape discrimination method," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 577, no. 2007, pp. 654–663, 2007.

- [8] E. Nadav and B. Kaufman, "A pulse shape discriminator with a tunnel-diode zero-crosser," *Nucl. Instruments Methods*, vol. 33, pp. 289–292, 1965.
- [9] M. Nakhostin and P. M. Walker, "Application of digital zero-crossing technique for neutrongamma discrimination in liquid organic scintillation detectors," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 621, no. 1–3, pp. 498–501, 2010.
- [10] B. D'Mellow, M. D. Aspinall, R. O. Mackin, M. J. Joyce, and A. J. Peyton, "Digital discrimination of neutrons and gamma rays in liquid scintillators using pulse gradient analysis," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 578, no. 1, pp. 191–197, 2007.
- [11] G. Ranucci, "An analytical approach to the evaluation of the pulse shape discrimination properties of scintillators," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 354, no. 2–3, pp. 389–399, 1995.
- [12] Q. Nishada, "Characterisation of a new type of solid organic scintillator for neutron-gamma discrimination using PSD techniques," 2010.
- [13] R. M. French, M. Thevenin, M. Hamel, and E. Montbarbon, "A Histogram-Difference Method (HDM) for Neutron/Gamma Discrimination Using Liquid and Plastic Scintillators," *IEEE TNS*, vol. 64, no. 8, pp. 2423–2432.
- [14] G. Liu, J. Yang, X. L. Luo, C. B. Lin, J. X. Peng, and Y. Yang, "A comparison of different discrimination parameters for the DFT-based PSD method in fast scintillators," *Radiat. Meas.*, vol. 58, pp. 12–17, 2013.
- [15] G. Liu, M. J. Joyce, X. Ma, and M. D. Aspinall, "A Digital Method for the Discrimination of Neutrons and Rays With Organic Scintillation Detectors Using Frequency Gradient Analysis," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 57, no. 3, pp. 1682–1691, 2010.
- [16] S. Yousefi, L. Lucchese, and M. D. Aspinall, "Digital discrimination of neutrons and gamma-rays in liquid scintillators using wavelets," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 598, no. 2, pp. 551–555, 2009.
- [17] A. Haar, "Zur Theorie der orthogonalen Funktionensysteme," *Math. Ann.*, vol. 69, no. 3, pp. 331–371, 1910.
- [18] D. I. Shippen, M. J. Joyce, and M. D. Aspinall, "A Wavelet Packet Transform Inspired Method of Neutron-Gamma Discrimination," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 57, no. 5, pp. 2617–2624, 2010.
- [19] B. Esposito, L. Fortuna, and A. Rizzo, "Neural neutron/gamma discrimination in organic scintillators for fusion applications," in *IEEE International Joint Conference on Neural Networks*, 2004, pp. 2931–2936.
- [20] G. Langrock, N. Wiehl, H. O. Kling, M. Mendel, A. Nähler, U. Tharun, K. Eberhardt, N. Trautmann, J. V. Kratz, J. P. Omtvedt, and G. Skarnemark, "Digital liquid-scintillation counting and effective pulse-shape discrimination with artificial neural networks," *Radiochim. Acta*, vol. 103, no. 1, pp. 15–25, 2015.

- [21] G. Liu, M. D. Aspinall, X. Ma, and M. J. Joyce, "An investigation of the digital discrimination of neutrons and γ rays with organic scintillation detectors using an artificial neural network," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 607, no. 3, pp. 620–628, 2009.
- [22] X. Yu, J. Zhu, S. Lin, L. Wang, H. Xing, C. Zhang, Y. Xia, S. Liu, Q. Yue, W. Wei, Q. Du, and C. Tang, "Neutron–gamma discrimination based on the support vector machine method," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 777, pp. 80–84, 2014.

IV. INFLUENCE DES PARAMETRES INTRINSEQUES AUX SCINTILLATEURS PLASTIQUES SUR LA DISCRIMINATION NEUTRON/GAMMA

IV.1. Liste des paramètres influençant la discrimination n/γ

Les chapitres II et III ont révélé l'influence du matériel ainsi que de l'algorithme employés pour réaliser l'expérience de discrimination neutron/gamma. Effectivement, le facteur de mérite, critère académique quantifiant le pouvoir discriminant d'un scintillateur, est relatif au traitement des impulsions neutron et gamma recueillies en sortie de photomultiplicateur. Ce chapitre fait fi de ces impacts et se focalise uniquement sur l'influence de paramètres intrinsèquement liés à la nature du scintillateur plastique. Ainsi, nous considérerons que la chaîne d'acquisition et l'algorithmique sont fixés. Ceux-ci ont été détaillés dans le chapitre II. Les résultats donnés dans ce chapitre seront d'ailleurs obtenus en conséquence.

IV.2. Présentation des paramètres intrinsèques aux scintillateurs plastiques influençant la discrimination neutron/gamma

IV.2.1. Présentation et justification

Afin d'optimiser les propriétés de discrimination neutron/gamma des scintillateurs plastiques, nous répertorions les paramètres influents. La liste, que nous estimons exhaustive, est donnée en Figure IV.1.

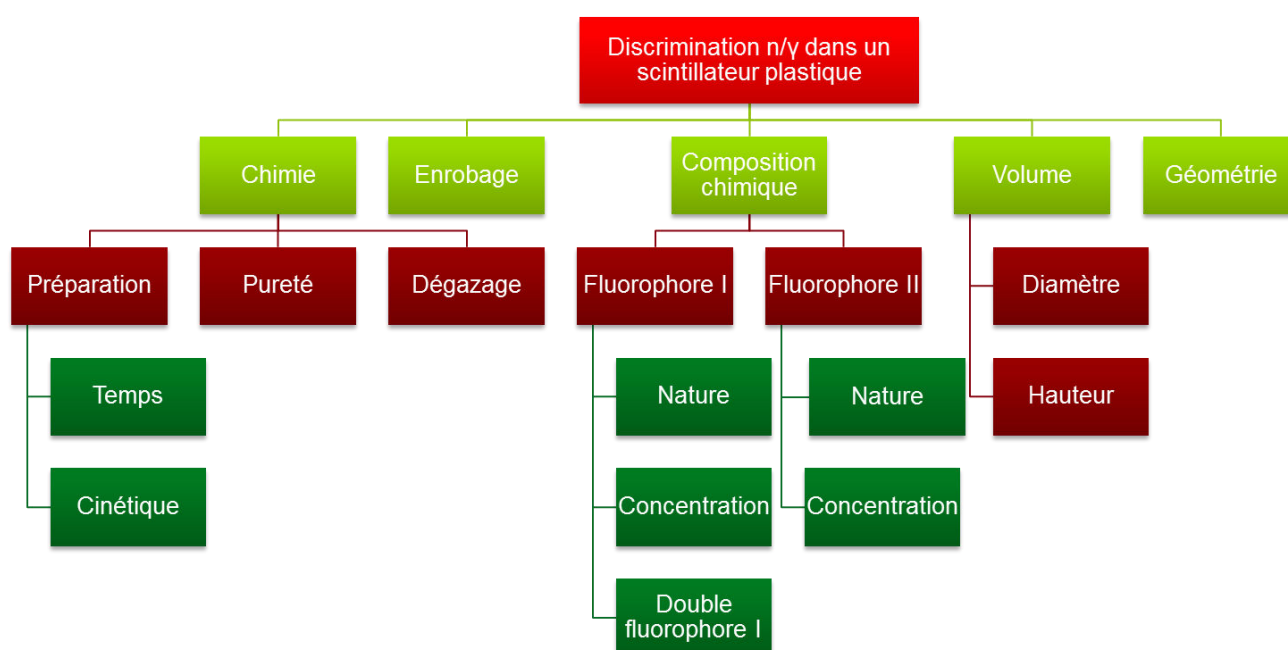


Figure IV.1 : Liste exhaustive des paramètres influençant les propriétés discriminantes des scintillateurs plastiques

La préparation chimique peut influencer la discrimination neutron/gamma d'un scintillateur plastique. Elle comprend le temps et la cinétique de cuisson, la pureté des produits et le dégazage de la solution au cours de la préparation. L'enrobage du matériau influe sur la collecte des photons de scintillation émis et donc affecte la séparation n/γ. La composition chimique est également vectrice d'influence. Nous avons décrit ce matériau comme étant un système unitaire, binaire, ternaire voire quaternaire : la nature ainsi que la concentration des espèces jouant le rôle de fluorophores primaire et secondaire doivent être soigneusement sélectionnées. Enfin, le volume, comprenant le diamètre et la hauteur (si le matériau est cylindrique), et la géométrie du scintillateur conditionnent le pouvoir discriminant du matériau.

IV.2.2. Fixation de paramètres

Au cours du doctorat, plusieurs études ont été exécutées afin d'appréhender la photophysique expliquant la discrimination n/γ . Pour les mener à bien, nous avons fixé deux des paramètres précédemment introduits. Le premier est l'enrobage. Parmi les enrobages répertoriés dans la littérature, nous distinguons les réflecteurs spéculaires et les réflecteurs diffusants[1][2]. Les plus employés sont répertoriés dans le Tableau IV.1. Les réflecteurs en rouge sont fluorescents, donc non adaptés à la scintillation. Le Spectralon et la nitrocellulose présentent des coefficients de réflexion légèrement moins élevés que la peinture, le téflon et le gore de l'ordre de 90 % contre 95 % à 98 %. Les réflecteurs testés au laboratoire sont ainsi l'aluminium, la peinture et le téflon.

Spéculaire	Diffusant
Aluminium	Peinture
VM2000	Téflon
VM2002	Gore
VM3000	Spectralon
	Nitrocellulose

Tableau IV.1 : Liste des réflecteurs diffusants et spéculaires employés pour couvrir les scintillateurs

Le téflon d'une épaisseur 200 μm confère les meilleurs résultats en termes de rendement lumineux et de discrimination n/γ . C'est pourquoi nous avons sélectionné cet enrobage et n'en avons jamais varié au cours de nos expérimentations.

De même, le choix de la géométrie a été figé : tous les scintillateurs plastiques sont testés dans une forme géométrique, dont le diamètre et la hauteur peuvent évoluer. La raison de ce choix est d'ordre pratique. Effectivement, les moules de préparation des matériaux employés au laboratoire sont exclusivement cylindriques.

IV.3. Etude de l'influence de paramètres sur les propriétés discriminantes des scintillateurs plastiques

Notre travail a porté sur l'examen de plusieurs paramètres influençant la discrimination n/γ des scintillateurs plastiques. La première analyse se concentre sur la préparation chimique des matériaux.

IV.3.1. Reproductibilité des matériaux

Afin de jauger la reproductibilité des scintillateurs plastiques, 15 matériaux de composition chimique identique ont été préparés au laboratoire. Cette famille de scintillateurs est communément nommée REP. Leur matrice est du polystyrène réticulé, à laquelle est ajoutée un fluorophore primaire en concentration importante et du POPOP. Leurs dimensions sont identiques : la géométrie cylindrique mesure 28 mm de diamètre par 15 mm de hauteur. De même, les lots de réactifs, c'est-à-dire le monomère, le fluorophore primaire et le fluorophore secondaire, sont les mêmes pour tous. Enfin, la même cinétique de cuisson a été respectée pour les 15 échantillons. 10 scintillateurs ont été préparés par un premier opérateur et sont numérotés de 1 à 10 (ils figureront en rouge sur les résultats exposés ci-après), tandis que les 5 suivants ont été préparés par l'opérateur n°2 et sont numérotés de 11 à 15 (ils seront représentés en bleu). Afin de qualifier la reproductibilité de ces matériaux, les expériences de spectrométrie γ et de discrimination n/γ ont été conduites successivement. En voici les résultats.

Rappelons que le protocole opératoire a été décrit dans le chapitre II. Lors des mesures de spectrométrie γ , nous avons quantifié l'incertitude de reproductibilité liée à l'emploi d'un scintillateur uniquement. De fait, nous avons enregistré une quinzaine de spectres γ en enlevant puis disposant de nouveau le scintillateur et la source à leur position de détection. L'incertitude associée à la position du front Compton relevée à 50 % de l'amplitude maximale vaut 2 % (en relatif). Le spectre γ de chaque scintillateur REP est affiché en Figure IV.2. La Figure IV.2 fait état de disparités de réponse lumineuse entre les différents scintillateurs plastiques. La famille préparée par l'opérateur n°2 détient de plus faibles rendements lumineux que celle de l'opérateur 1. Le plus lumineux est le matériau n°4 ; *a contrario*, l'échantillon émettant le moins de photons de scintillation est le n°12 (*cf.* Tableau IV.2).

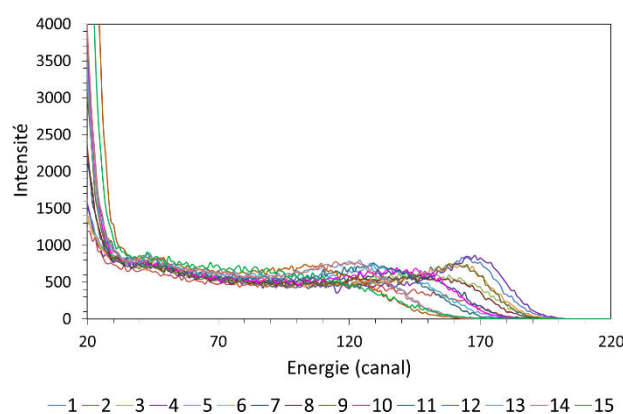


Figure IV.2 : Spectres gamma des scintillateurs REP n°1 à 15 soumis à la source de ^{137}Cs

REP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
R_{lum}	100	72,6	76,8	100	72,6	94,6	78,0	71,4	95,8	84,5	76,8	61,9	73,8	68,5	79,2

Tableau IV.2 : Position du front Compton (canal) pour chaque scintillateur REP relative à celle de REP-1

L'incertitude associée à la position du front Compton, relative au rendement lumineux, équivaut à 8 % pour la famille 1 et à 17 % pour la famille n°2. Au total, l'incertitude atteint la valeur numérique de 15 %. Ces premiers résultats témoignent de la complexité à reproduire des matériaux plastiques, bien que toutes les conditions opératoires soient strictement identiques : seul l'opérateur et ses techniques propres de manipulation diffèrent.

En outre, la mesure de discrimination n/γ dévoile des performances que l'expérience de spectrométrie γ ne laisse en aucun cas présager. Les valeurs numériques de FoM, calculées sur tout le diagramme bi-paramétrique excepté la zone de confusion, sont exposées en Figure IV.3. De même, deux exemples de diagrammes bi-paramétriques sont affichés, afin d'illustrer la différence entre scintillateurs discriminant (sur la figure, n°4) et non-discriminant (REP n°15). Il est incroyable de s'apercevoir qu'aucun des scintillateurs préparés par l'opérateur 2 ne discrimine les neutrons des photons γ . En outre, la FoM des échantillons 1 à 10 est très hétérogène. Enfin, le scintillateur n°10 n'est pas discriminant non-plus. Ces résultats impliquent des incertitudes associées à la valeur de FoM considérables : pour la famille 1, l'incertitude associée s'élève à 43 %. Rappelons que l'incertitude associée à la position du front Compton ne laissait pas deviner ce comportement si disparate. Certes, les matériaux de la famille 2 sont moins lumineux, mais nous n'envisageons pas cette absence totale de propriétés discriminantes.

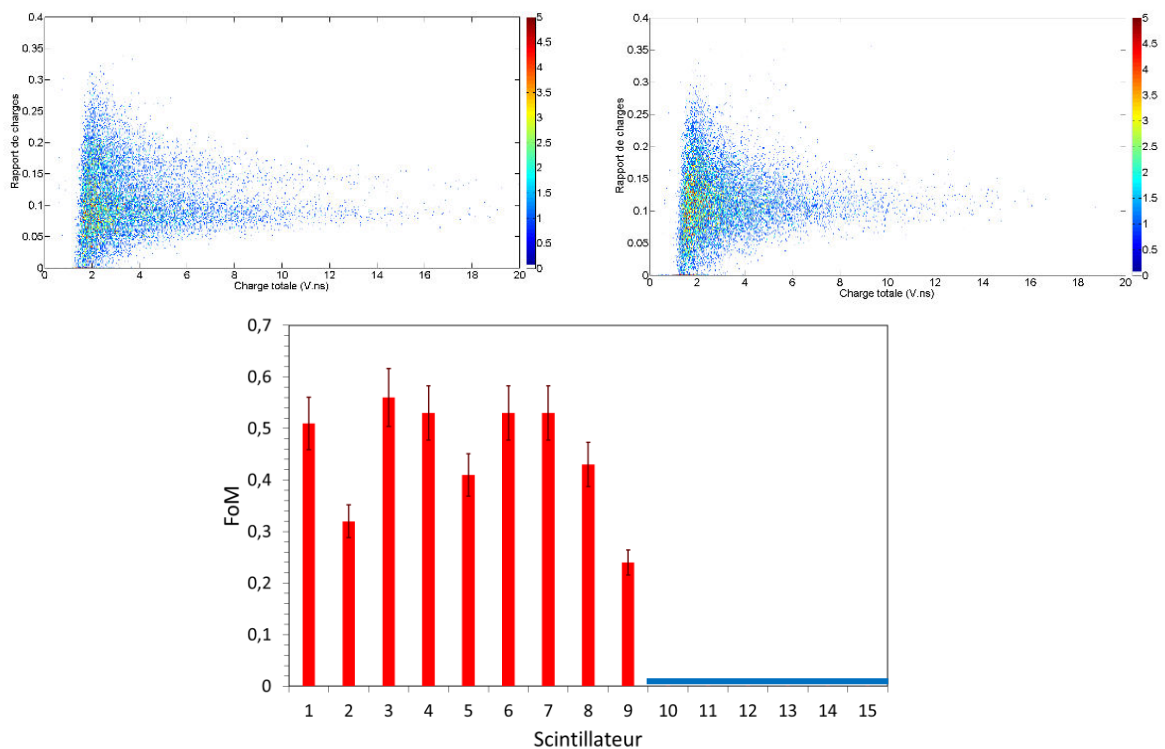


Figure IV.3 : (Haut) Diagrammes bi-paramétriques des scintillateurs n° 4 (gauche) et 15 (droite) - (Bas) FoM évaluée à toutes les énergies sauf la zone de confusion pour chaque scintillateur REP

Etant donné que le matériel employé pour la préparation de ces matériaux est strictement identique, nous avons enquêté sur une possible déviation dans la manipulation chimique par les opérateurs. Pour rappel, la fabrication de scintillateurs plastiques a été détaillée en partie 2.3 du chapitre I. Une étape de la préparation chimique consiste à dégazer la solution contenant le

IV.3. Etude de l'influence de paramètres sur les propriétés discriminantes des scintillateurs plastiques

monomère et les fluorophores en respectant plusieurs cycles de baisse – hausse de température. Conjecturant que la différence de manipulation proviendrait de la durée attribuée au dégazage, l'opérateur 2 a reproduit 2 nouveaux scintillateurs numérotés 16 et 17, pour lesquels il a augmenté significativement cette étape. L'hypothèse sous-jacente que nous avons formulée est la suivante : si le dégazage n'est pas assez long, il resterait des molécules d'O₂ dans la solution. Or, dans la partie I.3.2.4.2, nous avons évoqué le quenching des états triplets créés dans le matériau par le dioxygène. Les propriétés discriminantes des scintillateurs en pâtiraient. La Figure IV.4 livre les diagrammes bi-paramétriques des échantillons 16 et 17. Nous nous devons de mentionner que ceux-ci détiennent un volume légèrement différent des autres scintillateurs REP : leur diamètre vaut effectivement 25 mm au lieu de 28 mm. Leur hauteur mesure, comme les précédents, 15 mm. Les FoM obtenues pour ces 2 échantillons (dans les mêmes conditions opératoires que les précédentes expériences) valent respectivement 0,3 et 0,1. Certes, ces valeurs attestent d'une capacité à discriminer les neutrons des photons, mais elle est faible en comparaison à la valeur moyenne de la famille 1, qui vaut 0,4. La différence de diamètre pourrait expliquer cette disparité. La surface des scintillateurs 11 à 15 en contact avec la photocathode du PMT mesure 616 mm², tandis qu'elle n'équivaut plus qu'à 491 mm² pour les échantillons 16 et 17. La perte de surface est estimée à 20,3 %. Ainsi, la collecte des photons de scintillation par le PMT s'en trouve largement détériorée.

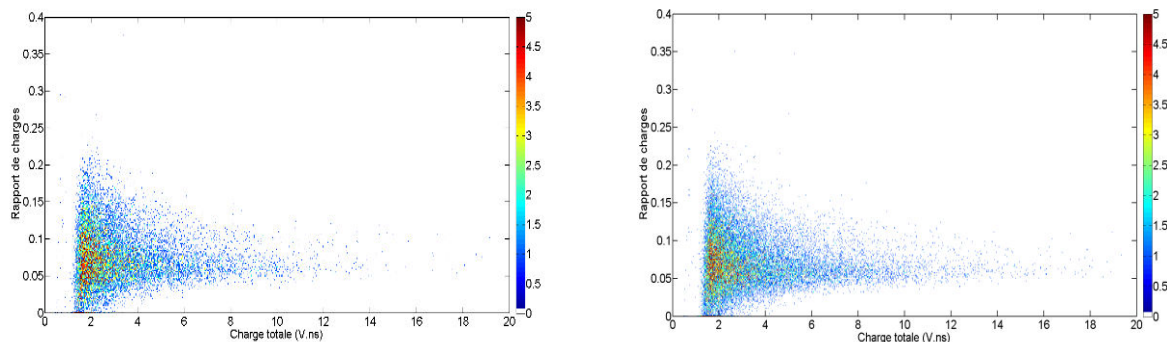


Figure IV.4 : Diagrammes bi-paramétriques des nouveaux échantillons REP 16 (gauche) et 17 (droite)

Nous ne pouvons conclure quant à la nature des divergences de propriétés discriminantes entre ces deux groupes de scintillateurs plastiques préparés par l'opérateur 2. L'accroissement du temps de dégazage a permis de dégager une capacité à séparer neutrons et photons γ , mais sa faible valeur peut être interprétée selon deux voies : la surface de contact entre scintillateur et PMT amoindrie et la durée du dégazage. Il faudrait donc renouveler l'expérience avec des scintillateurs de diamètre 28 mm. Quelle que soit la conclusion, la reproductibilité des scintillateurs plastiques implique une dimension humaine qu'il ne faut pas négliger.

IV.3.2. Influences du volume et du fluorophore secondaire sur les propriétés discriminantes des scintillateurs plastiques

Les études qui suivent ont été menées à bien grâce à plusieurs familles de scintillateurs plastiques, tous préparés au laboratoire. Ces matériaux sont répertoriés dans le Tableau IV.3 suivant selon :

- la nature et la concentration du fluorophore primaire,
- la nature et la concentration du fluorophore secondaire
- le diamètre, la hauteur (donc le volume).

Précisons que la matrice de polystyrène réticulé est identique pour tous. D'ailleurs, à quelques exceptions près, le fluorophore primaire est incorporé à 17 % m. Le nom du scintillateur fait référence au fluorophore secondaire employé, à sa concentration massique et à son volume. Il ne mentionne le fluorophore primaire que lorsque celui-ci n'est pas celui usuellement utilisé au laboratoire (et dont la formulation reste propriétaire). Certains matériaux détenant exactement le même volume mais pas la même géométrie, cette différence est spécifiée par les lettres l (signifiant « long »), c (pour « compact ») et a (pour « autre »). Ainsi, le scintillateur « P0,1-V14l » signifie qu'il est composé de biphényle à 17 % m, de 0,1 % m de POPOP, que son volume vaut 14 cm³, et qu'il est de géométrie allongée. Cette classification permet de ne pas le confondre avec « P0,1-V14c », qui est de forme compacte.

L'intérêt d'évaluer et quantifier les propriétés discriminantes d'un scintillateur volumineux n'est pas récent. Il repose sur les besoins de détecteurs imposants pour le domaine de la Sécurité Intérieure. Or, il a été remarqué, et ce, dès les années 1970, que les propriétés émettrices et discriminantes d'un scintillateur organique décroissent lorsque son volume augmente.

Effectivement, Kalyna et Taylor ont effectué des expériences de discrimination n/γ avec des scintillateurs organiques de différents diamètres, mais d'épaisseur identique (1'', soit 2,54 cm)[3]. Ils ont ainsi montré que la FoM du NE213 de diamètre 4'' atteint 1,75 avec leur montage, tandis qu'elle ne vaut que 0,9 pour un diamètre 8''. Selon eux, la manière de s'affranchir de cette disproportion consiste à sélectionner le PMT et sa tension d'alimentation en fonction des dimensions de matériau testées. Sipp et Miehe ont comparé les déclin de radioluminescence de solutions fluorescentes de BIBUQ (4,4''-bis-(2-butyl-octyloxy)-p-quaterphényle) disposés dans des cuvettes de 0,2, 1 et 5 cm de trajet optique[4]. Leur temps de décroissance court, relatif à la fluorescence prompt, varie peu, mais la largeur à mi-hauteur augmente de 1,58 ns à 2,28 ns pour des trajets optiques de 0,2 et 5 cm respectivement. Selon leur travail, ces variations ne sont pas dues à l'influence de réflexions lumineuses sur le temps de transit des photons émis, mais plutôt à un phénomène d'absorption de photons et de réémission secondaire. Moszynski *et al.* ont noté que la FoM d'un scintillateur liquide NE213 de dimensions 16 cm de diamètre x 20 cm de hauteur vaut 1,58 à 300 keVee, tandis qu'elle atteint 2,61 lorsque le même scintillateur mesure 5 cm de diamètre et 5 cm de hauteur[5]. Ces auteurs expliquent tous la perte de signal lumineux et discriminant des matériaux organiques par l'auto-absorption.

Pour rappel, l'auto-absorption est un phénomène d'absorption de photons émis puis de réémission (par émission secondaire donc). Dans un système ternaire, elle est due au

recouvrement spectral plus ou moins important du spectre d'absorption et du spectre d'émission du fluorophore secondaire, quantifié par le décalage de Stokes. Le phénomène est donc intrinsèquement lié à la nature et la concentration du fluorophore secondaire ainsi qu'au volume du matériau.

A notre connaissance, une seule publication décrit la dépendance entre fluorophore secondaire et volume du matériau. En effet, Adadurov *et al.* s'attachent à adapter la concentration du fluorophore secondaire selon le volume du matériau, afin d'empêcher le phénomène d'auto-absorption[6]. Grâce à des mesures de spectrométrie β , ils établissent une relation entre efficacité de scintillation – relative à la position du maximum du spectre – en fonction de la concentration massique en POPOP. De même, ils tracent la concentration massique en fonction du trajet optique (*cf.* Figure IV.5).

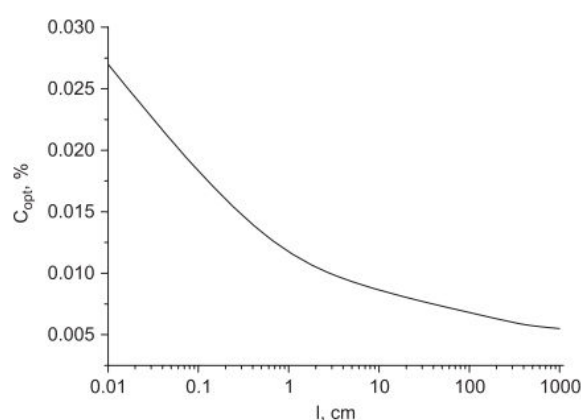


Figure IV.5 : Concentration massique de POPOP incorporé dans le scintillateur plastique en fonction du trajet optique[6]

Ainsi, nous pouvons en conclure qu'avant de lutter contre l'auto-absorption, il vaut mieux comprendre le phénomène et ses interdépendances. Car c'est un problème à trois variables indépendantes : l'auto-absorption est fonction du volume, de la nature du fluorophore secondaire et de sa concentration. Comment faire pour réduire autant que possible, voire annihiler le phénomène d'auto-absorption dans des matériaux plastiques ? Notre stratégie a d'abord été de quantifier l'auto-absorption dans des scintillateurs plastiques standards pour le laboratoire, soit un système ternaire {matrice + biphényle} auquel on ajoute un fluorophore secondaire tel que le bis-MSB, le 9,10-DPA, le DiMePOPOP ou le POPOP. La seconde étape est d'employer un fluorophore secondaire à décalage de Stokes élevé pour réduire l'auto-absorption. Les travaux présentés ici s'inscrivent entièrement dans la stratégie énoncée et suivent cette chronologie.

Nom	Fluorophore primaire	Concentration massique (% m)	Fluorophore secondaire	Concentration massique (% m)	Diamètre (mm)	Hauteur (mm)	Volume (mm ³)
P0,02-V2,5	biphényle	17	POPOP	0,02	28	4	2463
P0,02-V88	biphényle	17	POPOP	0,02	40	70	87965
DPA0,02-V3	biphényle	17	9,10-DPA	0,02	28	5	3079
DPA0,02-V13	biphényle	17	9,10-DPA	0,02	40	104	130690
MSB0,1-V14I	biphényle	17	Bis-MSB	0,1	12	120	13572
MSB0,2-V14I	biphényle	17	Bis-MSB	0,2	12	120	13572
DPA0,1-V14I	biphényle	17	9,10-DPA	0,1	12	120	13572
DPA0,2-V14I	biphényle	17	9,10-DPA	0,2	12	120	13572
DMeP0,1-V14I	biphényle	17	DiMePOPOP	0,1	12	120	13572
DMeP0,2-V14I	biphényle	17	DiMePOPOP	0,2	12	120	13572
P0,1-V14I	biphényle	17	POPOP	0,1	12	120	13572
P0,2-V14I	biphényle	17	POPOP	0,2	12	120	13572
MSB0,1-V14c	biphényle	17	Bis-MSB	0,1	28	24	14162
DPA0,1-V14c	biphényle	17	9,10-DPA	0,1	28	24	14162
DPA0,2-V14c	biphényle	17	9,10-DPA	0,2	28	24	14162
DMeP0,1-V14c	biphényle	17	DiMePOPOP	0,1	28	24	14162
DMeP0,2-V14c	biphényle	17	DiMePOPOP	0,2	28	24	14162
DMeP0,01-V414	biphényle	17	DiMePOPOP	0,01	73	99	414353
DMeP0,05-V414	biphényle	17	DiMePOPOP	0,05	73	99	414353
DMeP0,1-V414	biphényle	17	DiMePOPOP	0,1	73	99	414353
DMeP0,2-V414	biphényle	17	DiMePOPOP	0,2	73	99	414353
PPO-DMeP0,1-V414	PPO	17	DiMePOPOP	0,1	73	99	414353
Per0,02-V14a	biphényle	17	pérylène	0,02	45	9	14314
HF0,1-V18	biphényle	17	3-HF	0,1	55	76	180563
HF0,2-V14a	biphényle	17	3-HF	0,2	45	9	14314
PMP5-V8	PMP420	5			31	11	8302
PMP5-V10	PMP420	5			12	91	10292
PMP20-V12,5I	PMP420	20			12	111	12554

Tableau IV.3 : Liste des scintillateurs plastiques du laboratoire

IV.3.2.1. Quantification du phénomène d'auto-absorption dans des scintillateurs plastiques standards

Le dessein des travaux décrits ici est de caractériser et quantifier le phénomène d'auto-absorption ayant lieu dans les scintillateurs plastiques de différents volumes préparés au laboratoire. En effet, la littérature ne fait état de ce processus que dans des scintillateurs liquides ou des monocristaux. Sa mise en évidence a été réalisée grâce :

- aux spectrométries d'absorption et d'émission (en fluorescence et radioluminescence),
- à la TCSPC,
- à la discrimination n/γ .

Ainsi, en sélectionnant un fluorophore secondaire et en fixant sa concentration massique, nous réduisons le problème à une variable : le volume.

IV.3.2.1.1. Spectrométries d'absorption et d'émission

Le POPOP est l'un des fluorophores secondaires les plus employés pour la scintillation organique. La Figure IV.6 – gauche livre le spectre d'absorption et celui d'émission normalisé en amplitude d'une solution de 0,1 % m de POPOP dans du cyclohexane. La fluorescence indique trois bandes d'émission distinctes, centrées sur 385, 408 et 431 nm. Il existe aussi un léger épaulement à la longueur d'onde de 460 nm. Le recouvrement spectral informe que les photons émis dans la gamme [370 nm ; 390 nm] peuvent être réabsorbés. D'ailleurs, le décalage de Stokes de cette solution mesure 3240 cm^{-1} . La première bande d'émission est donc potentiellement sujette à l'auto-absorption.

Considérons désormais deux scintillateurs plastiques contenant du POPOP à même concentration massique, dont seul le volume diffère. La Figure IV.6 – droite affiche les spectres de radioluminescence réalisée au laboratoire des scintillateurs P0,02-V2,5 et P0,02-V88. Deux observations sont à relever : d'abord, l'intensité de radioluminescence est plus intense pour le scintillateur volumineux. Etant donné que la mesure est réalisée avec une source SrY émettant des particules β d'énergie maximale de 2,28 MeV (cf. chapitre II), nous pouvons évaluer la distance de parcours de ces particules dans le scintillateur plastique. Selon l'approximation de Katz et Penfold, la portée (mesurée en cm) des électrons d'énergie E (en MeV) dans un matériau de masse volumique ρ (en g.cm^{-3}) se formule[7] :

$$\text{Portée} = 0,412 \times \frac{E^{(1,265-0,0954 \cdot \ln(E))}}{\rho}$$

Équation IV.1

En considérant l'énergie maximale soit 2,28 MeV, la portée, *i.e.* le parcours à vol d'oiseau, des électrons dans le polystyrène mesure 1,05 cm. Précisons que cette valeur est maximale : les électrons ne détiennent pas tous cette énergie en impactant le scintillateur. Ainsi, la hauteur du scintillateur P0,02-V2,5 ne permet pas d'arrêter toutes les particules β . Ceci explique donc que le scintillateur P0,02-V2,5 détienne une intensité de radioluminescence moindre par rapport à celle de P0,02-V88.

En outre, l'effet s'explique également par le fait que le diamètre du petit matériau est si faible qu'il ne couvre pas entièrement la surface de détection dans la cuve du spectrofluorimètre, donc certains photons émis ne sont pas détectés. Par ailleurs, les spectres ont une forme similaire, sauf que celui du matériau le plus volumineux est tranché dans la gamme [385 ; 405 nm]. Nous attribuons cette perte d'émission au phénomène d'auto-absorption, dû à la variation d'épaisseur –donc de trajet optique – du matériau (passant de 4 à 70 mm). D'Ambrosio

et al. avaient visualisé le même effet sur les spectres d'émission du POPOP[8]. La comparaison du spectre de fluorescence d'une solution liquide de POPOP (gauche) et des spectres de radioluminescence des plastiques montrent que la première bande d'émission, centrée sur 385 nm, est complètement réabsorbée. En outre, l'augmentation de la taille du scintillateur accroît la réabsorption de la deuxième bande d'émission. Ainsi, le phénomène dont nous devons nous préoccuper pour les propriétés lumineuses et discriminantes des matériaux plastiques est la réabsorption possible de cette deuxième bande d'émission, d'autant plus qu'elle est centrée sur les longueurs d'onde correspondant à la meilleure conversion photon-photoélectron par un PMT standard.

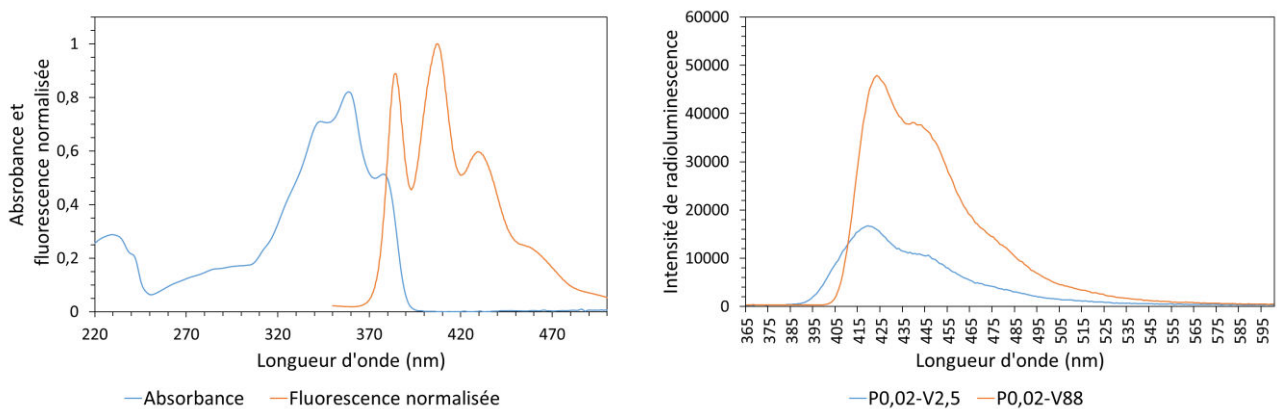


Figure IV.6 : (Gauche) Spectres d'absorption et d'émission normalisé du POPOP - (Droite) Spectres de radioluminescence des scintillateurs P0,02-V2,5 et P0,02-V88

Ces premières expériences nous ont poussés à évaluer les déclins de fluorescence de scintillateurs plastiques en fonction de leur taille.

IV.3.2.1.2. TCSPC de scintillateurs plastiques

Lors de ces expériences, les mesures de déclins de fluorescences ont été réalisées à l'ENS Paris-Saclay.

Matériel

Le montage ayant servi à mesurer les premiers déclins de temps de vie de fluorescence est présenté sur la Figure IV.7. Un laser Titane-Saphir est pompé par un laser Nd:YAG. Les cristaux KDP servent à obtenir la seconde harmonique du laser. Le signal infra-rouge est récupéré par une photodiode, dont le rôle est de déclencher l'enregistrement des impulsions par le PMT. Le signal UV traverse un ensemble de miroirs complété d'un shutter. Le faisceau sortant impacte le scintillateur plastique à une position préalablement déterminée. L'émission de lumière résultante est filtrée puis passe dans le photomultiplicateur. Le PMT est refroidi par effet Peltier à 18-19°C. Enfin, le signal de photoélectrons traverse un préamplificateur et est analysé par le logiciel SPC-630 d'Horiba Jobin-Yvon. La longueur d'onde du PMT est centrée sur 430 nm. La résolution temporelle du montage vaut 30 ps. La Figure V.7 représente une excitation transversale

IV.3. Etude de l'influence de paramètres sur les propriétés discriminantes des scintillateurs plastiques

du matériau plastique, mais celle-ci peut également être axiale. Les résultats de ces deux configurations sont présentés.

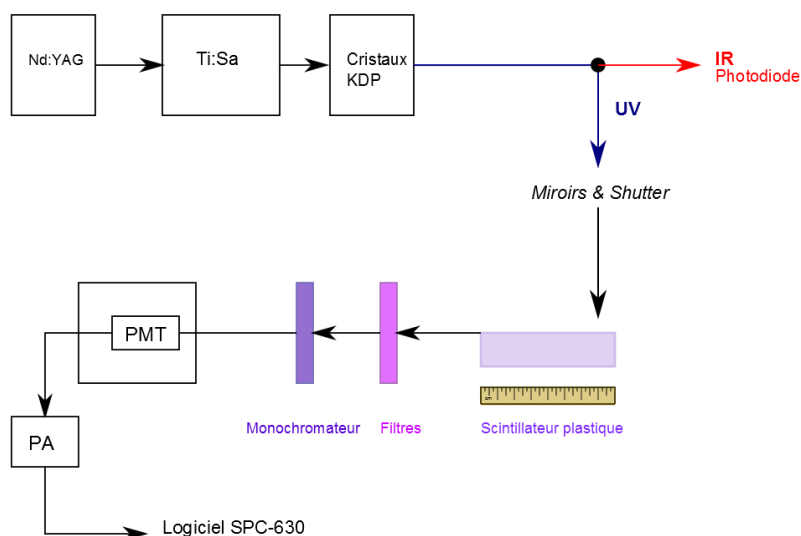


Figure IV.7 : Schéma du montage servant à évaluer les déclin de fluorescence de barreaux plastiques

Résultats de TCSPC

La première expérience a été d'exciter transversalement le barreau plastique P0,02-V88 en faisant varier l'endroit d'impact du laser, afin de contrôler la longueur du matériau excitée. Le déclin de fluorescence est enregistré à chaque déplacement d'impact du laser. La Figure IV.8 illustre les déclin de fluorescence obtenus en fonction de la longueur de scintillateur excitée. L'effet est net : plus les photons ont de la matière à traverser, plus ils sont absorbés puis réémis (etc...) jusqu'à être captés à la face de sortie du scintillateur et convertis en photoélectrons par le PMT. Toutefois, l'excitation transversale ne permet pas d'exciter de façon homogène la tranche du matériau. Les résultats de TCSPC sont peut-être liés à des effets de bords. Pour parer à ce problème, nous décidons de fournir une excitation axiale au système.

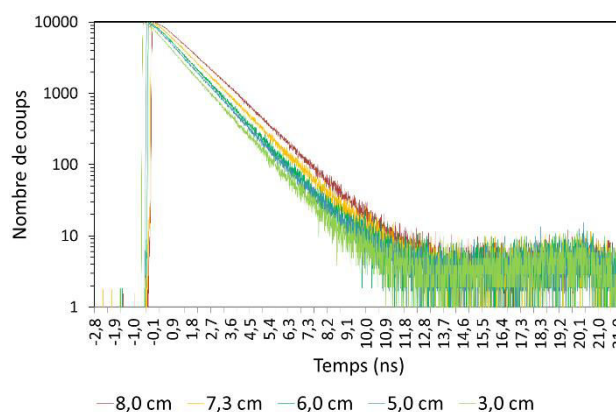


Figure IV.8 : Déclin de fluorescence du P0,02-V88 en fonction de la longueur de scintillateur excitée

Dans ce cadre, nous excitons les barreaux plastiques P0,1-V14I et DPA0,1-V14I dans l'axe de la longueur. Nous les avons percés, centimètre après centimètre, par un foret de taille 12 cm et de diamètre 3 mm. Le faisceau laser, de diamètre 3 mm, passe d'abord par un diaphragme avant d'entrer dans le scintillateur plastique. Le diaphragme sert effectivement à réduire le diamètre du faisceau, pour que celui-ci puisse atteindre le fond du scintillateur percé.

La Figure IV.9 (haut - gauche) représente les déclins de fluorescence bruts enregistrés lorsque les scintillateurs ne sont pas encore percés. Cela constitue la mesure de référence. Ainsi, on s'aperçoit que le 9,10-DPA possède un temps de décroissance environ cinq fois plus long que celui du POPOP (déclins valant respectivement 9,6 et 1,75 ns). D'ailleurs, le déclin s'allonge encore lorsque la concentration massique de 9,10-DPA est doublée : le déclin mesure 12,2 ns pour ce scintillateur, contre 1,9 ns pour P0,2-V14I. Les déclins sont évalués par ajustement bi-exponentiel, comme cela a été décrit dans la partie 3.2.3 du chapitre I par l'équation I.16. Dans notre expérience, les déclins sont mono-exponentiels. Ce travail a été réalisé pour les 4 scintillateurs DPA0,1-V14I, DPA0,2-V14I, P0,1-V14I et P0,2-V14I. Deux exemples de déclins en fonction de la longueur de scintillateur percée sont donnés dans la colonne droite de la Figure IV.9. Ce sont ceux des scintillateurs composés de 0,1 % m de 9,10-DPA et POPOP. Leurs temps de décroissance s'échelonnent entre 9,4 et 10,2 ns, et 1,5 et 2,1 ns respectivement. Aucune tendance ne peut être décelée (voir colonne de droite de la Figure IV.9), et c'est le cas pour les 2 scintillateurs restants. Les résultats obtenus ne correspondent pas aux attentes que nous avons formulées. Dans nos hypothèses, nous supposons que le faisceau laser « injecterait » ses photons en direction de la face de sortie du scintillateur à travers le trou percé. Ainsi, nous ne détecterions que les photons émis par une longueur de scintillateur de plus en plus courte. Or, le fait d'avoir percé et non découpé le barreau plastique laisse un certain volume en amont du point d'impact du laser. Ce volume peut tout à fait être la cible d'interactions avec le laser. Certains photons interagissant avec le matériau plastique peuvent aller dans le sens opposé, cela constitue une perte non-négligeable (cf. schéma explicatif en bas à gauche de la Figure IV.9). C'est ce qu'indiquent nos résultats expérimentaux. Enfin, la répartition aléatoire des temps de décroissance tient peut-être également aux conditions de manipulation. En effet, le faisceau laser n'était peut-être pas suffisamment bien aligné dans le scintillateur et il heurtait peut-être un bord du trou et non dans le fond, créant ainsi une perte de photons. Par ailleurs, lorsque nous perçons le scintillateur, la surface percée n'est pas polie, ce qui crée également des pertes photoniques.

Ainsi, ces mesures de TCSPC avec excitation transversale ou axiale nous ont permis d'appréhender le phénomène d'auto-absorption. Toutefois, les conditions d'expériences ne permettent pas de quantifier ce phénomène.

IV.3. Etude de l'influence de paramètres sur les propriétés discriminantes des scintillateurs plastiques

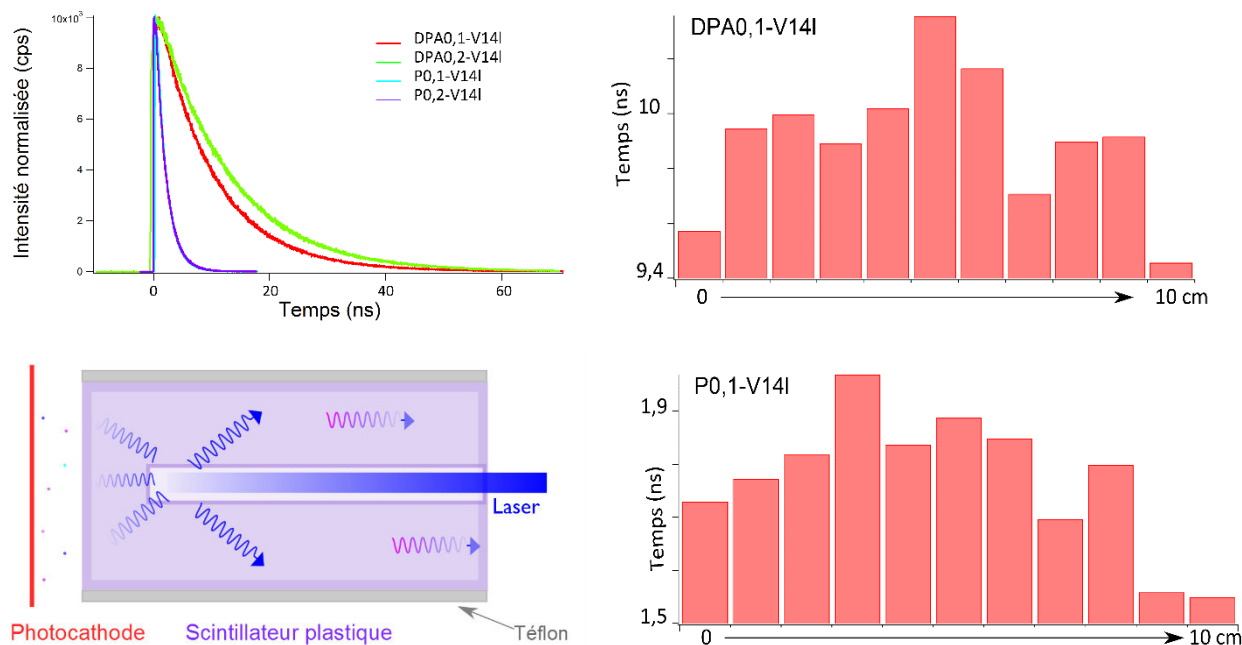


Figure IV.9 : Colonne gauche : (Haut) Déclins de fluorescence enregistrés pour les 4 scintillateurs plastiques non-percés- (Bas) Schéma de la diffusion de photons dans le matériau. Colonne droite (Haut) Déclins de fluorescence du DPA0,1-V14I en fonction de la longueur de matériau percée – (Bas) Déclins de fluorescence du P0,1-V14I en fonction de la longueur du matériau percée

IV.3.2.1.3. Discrimination n/γ

Les mesures de discrimination n/γ ont porté sur les scintillateurs DMP0,1-V14I et DMP0,2-V14I. Leur fluorophore primaire ainsi que sa concentration et leur géométrie sont identiques à ceux précédemment percés, sauf qu'ils contiennent du diméthylPOPOP au lieu du 9,10-DPA et du POPOP. Nous avons débité les scintillateurs cm après cm dans la longueur et mesuré leur FoM à chaque découpe. La Figure IV.10 - gauche schématise l'opération. La Figure IV.10 - droite reporte les résultats de FoM à chaque découpe.

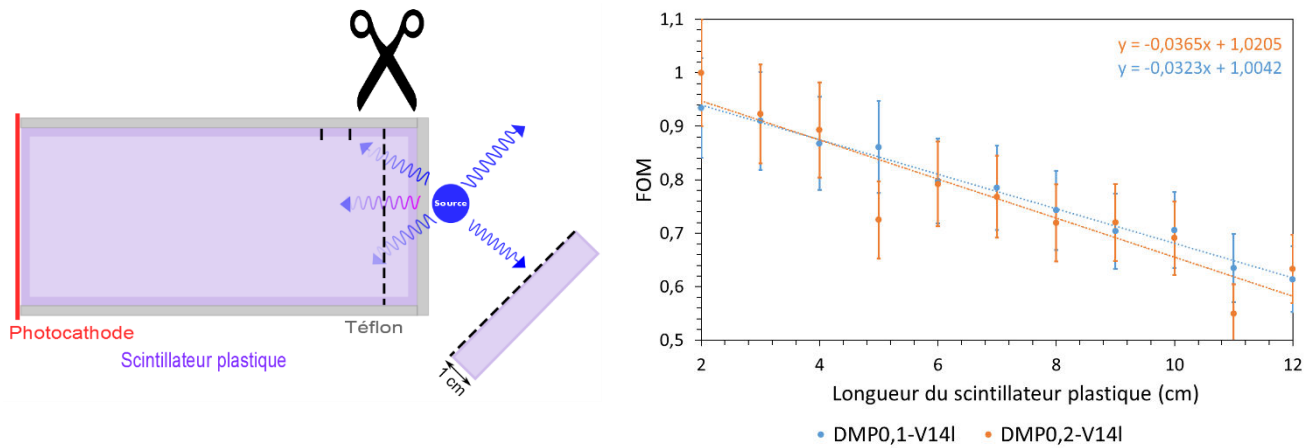


Figure IV.10 : (Gauche) Schéma de la découpe - (Droite) FoM en fonction de la longueur du matériau pour les 2 scintillateurs DMP0,1-V14I (bleu) et DMP0,2-V14I (orange)

Que la concentration massique de DiMePOPOP soit simple ou double, la FoM varie linéairement en fonction de la longueur du matériau. Les équations des « fits » réalisés avec Igor Pro sont proposées sur la Figure IV.10. En outre, la variation moyenne de FoM pour ces deux matériaux atteint 55 %, c'est-à-dire que le pouvoir discriminant perd plus du double de sa valeur lorsque la taille du scintillateur est augmentée de 10 cm ! Enfin, les ajustements linéaires indiquent que la concentration massique du DiMePOPOP influe sur la variation de FoM selon la taille. Ces résultats défendent d'autant plus la thèse de l'auto-absorption.

IV.3.2.1.4. Premières conclusions sur l'effet de volume

L'influence du volume sur les propriétés discriminantes de scintillateurs plastiques a été mise en exergue grâce à des mesures d'absorption et fluorescence, de TCSPC, et de discrimination n/γ . La spectrométrie d'émission indique que l'auto-absorption a lieu lors de l'accroissement de la taille du scintillateur. Les mesures de déclins de fluorescence manifestent un allongement de l'impulsion lorsque la longueur du scintillateur excité est accrue. Mais ces expériences n'ont pas pu quantifier l'effet d'auto-absorption. En revanche, les mesures de discrimination n/γ révèlent une dépendance nette et linéaire entre pouvoir discriminant et longueur du scintillateur. L'auto-absorption a donc un effet néfaste sur les propriétés scintillantes et discriminantes des matériaux plastiques, et ce dès une taille de matériau de l'ordre du centimètre.

IV.3.2.2. Lutte contre l'auto-absorption : influence du fluorophore secondaire sur les propriétés scintillantes et discriminantes des matériaux

Les travaux décrits ici s'appuient sur le rôle qu'a le fluorophore secondaire et sa concentration massique sur les propriétés de discrimination n/γ du scintillateur plastique.

IV.3.2.2.1. Bibliographie

A notre connaissance, la littérature s'attache souvent à détailler l'importance du fluorophore secondaire sur le rendement de scintillation, mais elle ne considère que très peu l'influence de ce fluorophore sur les propriétés discriminantes du scintillateur dans lequel il est incorporé. De même, l'influence du fluorophore secondaire sur le processus de scintillation est peu décrite. Effectivement, le fluorophore secondaire est considéré comme une espèce décalant le spectre d'émission du matériau en longueur d'onde (cf. partie 2.3 du chapitre I). En revanche, la littérature énonce souvent de « nouveaux » fluorophores secondaires qui contrent le phénomène d'auto-absorption par un décalage de Stokes élevé, voire qui peuvent jouer en pratique à la fois le rôle de primaire et de secondaire.

Ainsi, D'Ambrosio *et al.* souhaitent trouver un scintillateur de rendement lumineux suffisant et peu sujet à l'auto-absorption[8]. Les applications leur demandant d'obtenir un détecteur rapide, ils se sont naturellement tournés vers les scintillateurs organiques, pour lesquels le temps de déclin moyen vaut 5 ns. Ils choisissent de travailler avec des scintillateurs binaires, dont le premier fluorophore centre déjà le spectre d'émission du matériau sur une longueur d'onde du domaine de transparence. Ils relèvent que la PMP420 (1-phényl-3-mésityl-2-pyrazoline) et la 3-HF (3-hydroxyflavone) sont particulièrement adaptées pour la détection de particules ionisantes. Leur structure topologique est illustrée en Figure IV.11. Tout d'abord, le décalage de Stokes de solutions de 0,025 mol.L⁻¹ de ces molécules diluées dans du toluène atteint respectivement 10200 et 10650 cm⁻¹, tandis que celui d'une solution de 0,0025 mol.L⁻¹ de POPOP dans du toluène ne vaut que 4485 cm⁻¹. Pour rappel, le décalage de Stokes s'écrit selon l'Équation II.3. Par ailleurs, le rendement lumineux relatif en fonction du trajet optique donne la PMP420 comme favorite en scintillation liquide. Pour une longueur d'atténuation de 100 cm, le rendement lumineux d'un scintillateur composé de PMP420 mesure 0,7 (normalisé par rapport au rendement lumineux évalué à la longueur d'atténuation la plus faible), tandis que celui d'un scintillateur avec POPOP n'atteint que 0,27. Barni *et al.* ont travaillé sur des structures différentes de PMP, qu'ils ont nommées PMP410, 470 et 480 car leur spectre d'émission est centré sur ces longueurs d'onde[9]. Le rendement lumineux de scintillateurs plastiques {polystyrène + PMP4x0 ou x = 1, 7, 8} n'est évalué qu'à 35 – 65 % de celui d'un matériau composé de PMP420. Mais le décalage de Stokes de ces nouvelles molécules introduites dans une matrice polymère est plus élevé que celle de la 3-HF et de la PMP420. Les valeurs sont référencées dans le Tableau IV.4.

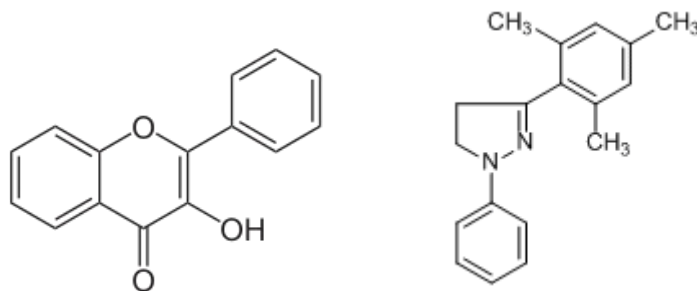


Figure IV.11 : Structure topologique de la 3-HF (gauche) et de la PMP420 (droite)

Composé	Décalage de Stokes (cm ⁻¹)	Rendement lumineux relatif
PMP420	8960	1
PMP410	10377	0,5
3-HF	10215	0,272

Tableau IV.4 : Décalage de Stokes et rendement lumineux relatif à un scintillateur plastique composé de PMP420 pour les molécules suivantes : PMP420, PMP410 et 3-HF[9]

Enfin, Zhu *et al.* ont étudié l'influence de la concentration massique du fluorophore secondaire sur les propriétés scintillantes du matériau plastique[10]. Selon eux, le fluorophore permettant le meilleur rendement lumineux est le POPOP – leur scintillateur détient 75 % du rendement lumineux de l'anthracène - ajouté à une concentration massique de 0,025 % m. Les auteurs ne font aucune mention de la dimension des scintillateurs testés.

En conséquence, aucune publication n'aborde la sélection d'un fluorophore secondaire pour la discrimination n/γ. Nous décidons donc de tester les propriétés discriminantes de matériaux identiques, à matrice et fluorophore primaire fixes et donc seul le fluorophore secondaire et sa concentration varient.

IV.3.2.2.2. Résultats de discrimination n/γ de scintillateurs plastiques du laboratoire

Fluorophores secondaires classiques : bis-MSB, 9,10-DPA, DiMePOPOP et POPOP

La première étude consiste à tester sous rayonnements neutron et gamma une famille de scintillateurs plastiques, dont le diamètre et la longueur sont identiques (12 mm x 120 mm). Ils contiennent tous le même fluorophore primaire à la même concentration, seul le fluorophore secondaire change. Ce dernier est incorporé à deux concentrations massiques différentes : 0,1 et 0,2 % m. Les mesures de discrimination n/γ nous permettent d'évaluer la FoM, les déclins moyens rapide (τ_1) et lent (τ_2) de l'impulsion moyenne neutron, ainsi que l'intensité relative lente selon la méthode décrite dans le chapitre III, section 3.2. Ces paramètres sont répertoriés dans le Tableau IV.5. Précisons que les déclins sont convolués avec le temps de transit du PMT, donc ils ne sont comparables que lorsque le même PMT est employé (ici le PMT R7724-100). Selon ces critères, nous remarquons d'emblée que le pouvoir discriminant varie en fonction de la nature

IV.3. Etude de l'influence de paramètres sur les propriétés discriminantes des scintillateurs plastiques

et de la concentration du fluorophore secondaire. Par ailleurs, il est le plus élevé pour 0,2 % m de 9,10-DPA et moindre pour 0,2 % m de bis-MSB. De même, la concentration influe sur la FoM : dès que celle-ci est doublée, la FoM augmente, sauf dans le cas des matériaux composés de bis-MSB. Nous repérons qu'une intensité relative lente élevée permet d'obtenir une FoM élevée. Nous notons également que les temps de décroissance prompts sont relativement similaires, bien que ceux du 9,10-DPA soient allongés, ce que nous avons remarqué lors de l'expérience de TCSPC sur les mêmes barreaux plastiques (cf. Figure IV.9). Quant aux temps de décroissance lents, ils varient en fonction du composant secondaire de 86 ns pour le scintillateur constitué de 0,2 % m de DiMePOPOP à 126 ns pour le scintillateur constitué de 0,2 % m de 9,10-DPA. L'ajustement de la partie lente du déclin du scintillateur MSB0,2-V14I est divergent et ne permet donc pas de quantifier le temps de décroissance et l'intensité relative associés. Compte-tenu des résultats obtenus, il semblerait que le facteur de mérite résulte d'une corrélation entre temps de décroissance lent et intensité relative lente. Ainsi, il ne suffit pas d'avoir un fluorophore secondaire dont le déclin est lent (ici, plus d'une centaine de ns) mais il faut également que la proportion de traîne, soit l'efficacité d'ATT, soit suffisante.

Scintillateur	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	Intensité relative lente	FoM
MSB0,1-V14I	$11,51 \pm 0,11$	115 ± 15	0,30	$0,51 \pm 0,05$
MSB0,2-V14I	$11,52 \pm 0,13$	Ajustement non fiable	-	$0,44 \pm 0,04$
DPA0,1-V14I	$17,78 \pm 0,19$	103 ± 11	0,26	$0,58 \pm 0,06$
DPA0,2-V14I	$15,82 \pm 0,17$	126 ± 11	0,29	$0,68 \pm 0,07$
DMeP0,1-V14I	$11,59 \pm 0,05$	$88,9 \pm 4$	0,32	$0,60 \pm 0,06$
DMeP0,2-V14I	$10,16 \pm 0,05$	$86,2 \pm 3,7$	0,36	$0,72 \pm 0,07$
P0,1-V14I	$11,15 \pm 0,12$	$89,8 \pm 9$	0,30	$0,57 \pm 0,06$
P0,2-V14I	$10,73 \pm 0,16$	$99,7 \pm 12$	0,41	$0,74 \pm 0,07$

Tableau IV.5 : Critères évalués pour les barreaux plastiques dont seul le fluorophore secondaire varie : temps de décroissance rapide et lent, intensité relative lente et FoM

D'ailleurs, en calculant le rapport de l'intensité relative lente et le temps de décroissance lent, nous nous rendons compte que ce nouveau critère suit parfaitement la tendance de la FoM, comme l'indique la Figure IV.12. La valeur de l'ajustement bi-exponentiel pour le DMeP0,1-V14I est l'unique exception, mais elle découle d'un « fit » peu fiable et dont nous ne tenons compte. Ce critère mesure donc l'efficacité de fluorescence retardée du matériau testé, ce qui est directement lié à la définition de la FoM, bien que celle-ci s'appuie sur une hypothèse gaussienne (cf. chapitre II, section 4.1).

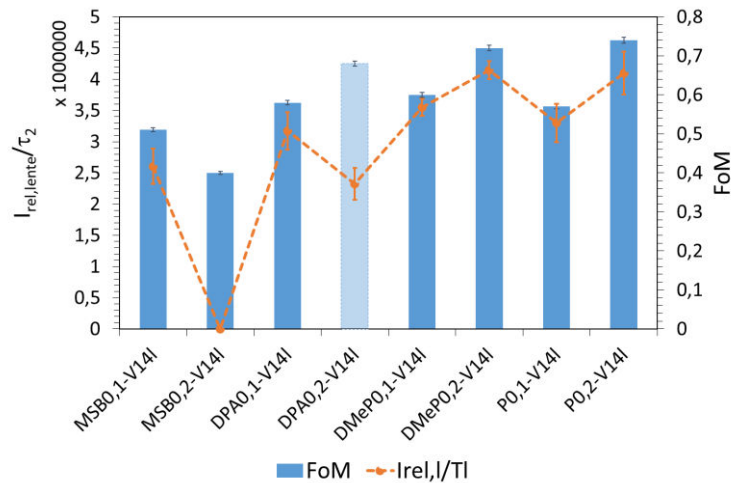


Figure IV.12 : FoM et intensité lente divisée par le temps de décroissance lent pour les barreaux plastiques dont le fluorophore secondaire change

La caractérisation des scintillateurs de volume identique à la famille précédemment testée mais de diamètre et hauteur différents (nommé scintillateurs « compacts » dans le Tableau IV.3) a été réalisée. De même, le matériau le plus discriminant est composé de 0,2 % m de 9,10-DPA, tandis que le moins discriminant est MSB0,1-V14c, comme l'illustrent les diagrammes bi-paramétriques de ces scintillateurs (*cf.* Figure IV.13). Les valeurs numériques de FoM sont référencées dans le Tableau IV.6 ; celles des scintillateurs de volume identique mais de géométrie longue, qui sont listées dans le Tableau IV.5, sont rappelées dans le Tableau IV.6. Nous constatons ainsi que la géométrie impacte le pouvoir discriminant du matériau. Nous sommes surpris de constater que les valeurs de FoM les plus élevées reviennent aux scintillateurs dont la géométrie couvre moins la surface de détection avec la photocathode. Cet effet est peut-être dû à la longueur du scintillateur : sa taille étant 5 fois plus grande (120 mm contre 24 mm pour les scintillateurs compacts), le dépôt d'énergie des neutrons dans le matériau permettrait d'obtenir des traces plus denses, qui *in fine* engendrerait plus d'ATT.

Scintillateur compact	FoM	Scintillateur long	FoM
MSB0,1-V14c	0,10 ± 0,01	MSB0,1-V14l	0,51 ± 0,05
DPA0,1-V14c	0,47 ± 0,05	DPA0,1-V14l	0,58 ± 0,06
DPA0,2-V14c	0,73 ± 0,10	DPA0,2-V14l	0,68 ± 0,07
DMeP0,1-V14c	0,42 ± 0,06	DMeP0,1-V14l	0,60 ± 0,06
DMeP0,2-V14c	0,39 ± 0,04	DMeP0,2-V14l	0,72 ± 0,07

Tableau IV.6 : Valeurs de FoM pour les scintillateurs plastiques de volume 14 cm³ et de géométrie compacte comparées aux FoM obtenues pour les scintillateurs de même volume mais de géométrie longue

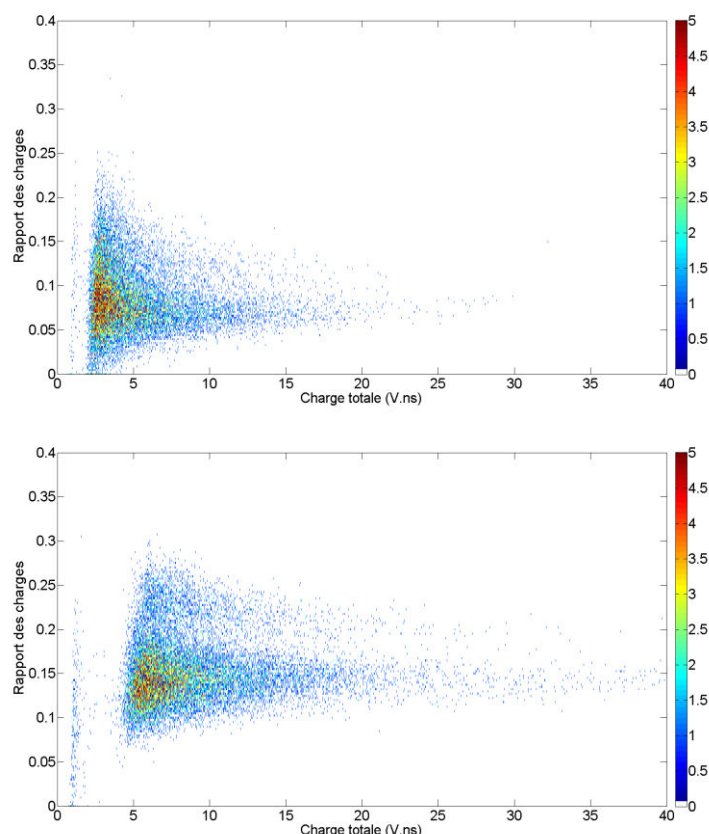


Figure IV.13 : Diagrammes bi-paramétriques du MSB0,1-V14c (haut) et DPA0,2-V14c (bas)

Nous remarquons que ces valeurs numériques de FoM ne sont pas en corrélation directe avec les distances de Förster entre molécules de fluorophore primaire et fluorophore secondaire présentés dans le Tableau I.2. En effet, plus la distance de Förster du couple de fluorophores est courte, plus la FoM est élevée :

$$d_{\text{Förster}}(\text{biphényle} - 9,10\text{-DPA}) < d_{\text{Förster}}(\text{biphényle} - \text{POPOP}) < d_{\text{Förster}}(\text{biphényle} - \text{bis-MSB})$$

Ainsi, compte-tenu de la forte concentration massique de fluorophore primaire, nous concluons que les molécules de fluorophores primaire et secondaire sont écartées d'une distance plus faible que celle de Förster.

Enfin, une dernière étude s'est attachée à relier la concentration massique du fluorophore secondaire au volume du scintillateur. Pour ce faire, nous avons préparé 5 scintillateurs de volume imposant (414 cm³) dont la concentration massique en DiMePOPOP est comprise entre 0,01 % m et 0,2 % m. Un scintillateur composé de 17 % m de PPO (au lieu du biphényle) et 0,1 % m de DiMePOPOP permet de comparer les fluorophores primaires.

La mesure de spectrométrie γ indique que le rendement lumineux varie en fonction de la concentration du DiMePOPOP incorporé dans les scintillateurs (cf. Figure IV.14). Le matériau disposant des meilleures propriétés scintillantes est sans conteste celui constitué de PPO au lieu du biphényle. A concentration de fluorophore secondaire égale (0,1 % m), le PPO apporte une émission de photons de scintillation de 40 % meilleure. D'ailleurs, ces résultats expriment une

relation quasi-linéaire entre concentration en fluorophore secondaire et réponse lumineuse du matériau, au moins dans la gamme de concentrations étudiée ici.

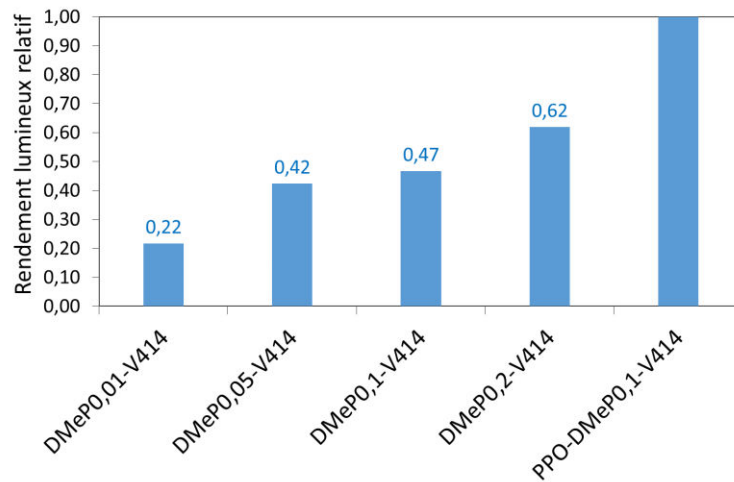


Figure IV.14 : Rendement lumineux relatif des scintillateurs de 414 cm³ composés de DiMePOPOP à différentes concentrations massiques

Etant donné que le rendement lumineux et la FoM sont intrinsèquement liés, il est attendu que la FoM varie quasi-linéairement en fonction de la concentration de fluorophore secondaire. Les résultats de discrimination n/γ sont répertoriés dans le Tableau IV.7. Les conditions opératoires sont bien sûr identiques pour permettre la comparaison. Elles sont également identiques à celles des mesures précédentes, dont les résultats ont été présentés dans le Tableau IV.5.

Nous remarquons d'emblée les valeurs bien plus faibles de pouvoir discriminant, alors que nous ne considérons pourtant pas la zone de confusion. Ceci est dû au phénomène d'auto-absorption sévissant dans ces scintillateurs volumineux (414 cm³ comparé au volume de 14 cm³ des barreaux plastiques). Par ailleurs, l'évolution de la FoM selon la concentration n'est pas linéaire : les concentrations massiques procurant la meilleure capacité de discrimination n/γ sont 0,05 et 0,1 % m pour ce volume de scintillateur. En conséquence, la concentration de fluorophore secondaire doit être astucieusement adaptée en fonction du volume.

Scintillateur	FoM
DMeP0,01-V414	0,20
DMeP0,05-V414	0,26
DMeP0,1-V414	0,38
DMeP0,2-V414	0,18
PPO-DMeP0,1-V414	0,27

Tableau IV.7 : FoM des scintillateurs de volume 414 cm³ dont la concentration massique en DiMePOPOP varie

Fluorophores à large décalage de Stokes : 3-HF et PMP420

Les matériaux incorporant les fluorophores ayant un grand décalage de Stokes ont ensuite été testés. Ces scintillateurs contiennent de la PMP420 ou de la 3-hydroxyflavone. Etant donné que le spectre d'émission de la 3-HF est centré sur la longueur d'onde de 520 nm[8], nous employons le PMT 9954B dont l'efficacité quantique est maximale à 500 nm (cf. section 3.2 du chapitre II). Dans ce cadre, nous en profitons pour caractériser un scintillateur plastique dont le fluorophore est le pérylène (un hydrocarbure aromatique polycyclique) nommé Per0,02-V14a. Sa structure topologique est donnée en Figure IV.16. Il est connu comme photoconducteur organique dans le domaine des OLEDs et présente un maximum d'absorption à 434 nm, tandis que la fluorescence détient trois bandes d'émission comprises entre 435 et 520 nm[11].

Premièrement, nous étudions la radioluminescence des échantillons Per0,02-V14a et HF0,2-V14a, dont la géométrie et le volume sont identiques. Le volume vaut 14 cm³ comme celui des scintillateurs testés dans la partie précédente. Nous constatons que l'émission de photons est réalisée dans la gamme de longueurs d'onde [450 ; 650 nm], avec des maxima d'émission centrés sur 477 nm pour Per0,02-V14a et 530 nm pour HF0,2-V14a, comme l'illustre la Figure IV.15. Ainsi, pour des mesures de spectrométrie γ et de discrimination n/γ , il faudra utiliser en priorité un PMT dont la photocathode possède un rendement quantique correct dans cette gamme de longueurs d'onde (cf. section II.3.3). Selon la mesure d'aire sous les spectres, le rendement lumineux du HF0,2-V14a vaut 75 % de celui du Per0,02-V14a. Pourtant, nous avons convenu qu'un dopage important en fluorophore secondaire améliore les propriétés discriminantes, et donc les propriétés lumineuses du scintillateur. La tendance observée ici est inverse. Enfin, l'expérience de séparation n/γ de ces deux scintillateurs ne révèle aucune capacité discriminante avec le matériel employé, et ce quelle que soit le placement de la porte d'intégration de la partie lente du signal. L'emploi exceptionnel du numériseur DT5730B, présenté dans la section 3.3 du chapitre II, permet d'obtenir une légère discrimination n/γ de la part de ces échantillons. La FoM n'a pas été quantifiée. Mais cette expérience n'est en aucun cas comparable aux autres, puisqu'en remplaçant le numériseur usuel DT5743 par celui précité, le traitement des impulsions est altéré. N'ayant aucune communication sur le traitement réalisé par ce nouveau numériseur par l'entreprise CAEN, nous ne pouvons nous permettre de rapprocher les résultats avec ceux des scintillateurs dont le fluorophore secondaire est plus « classique ».

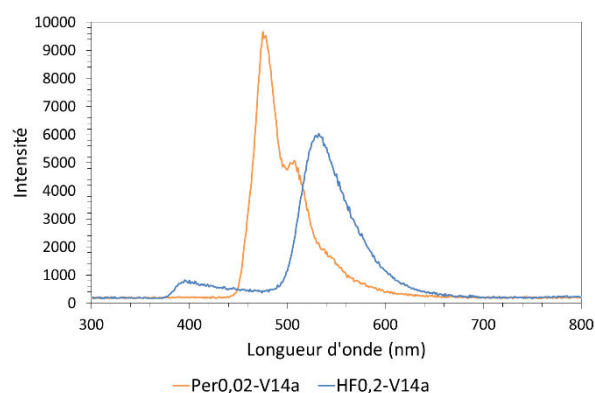


Figure IV.15 : Spectres de radioluminescence des scintillateurs Per0,02-V14a et HF0,2-V14a

Une tentative d'explication porte sur la forme de l'impulsion dégradée manifestement par ces nouveaux fluorophores secondaires. Que ce soit le pérylène, la PMP420 ou la 3-HF qui est incorporée comme fluorophore secondaire, les impulsions sont discrétisées (cf. Figure IV.16 - droite). Il est donc complexe de réaliser une intégration temporelle des impulsions.

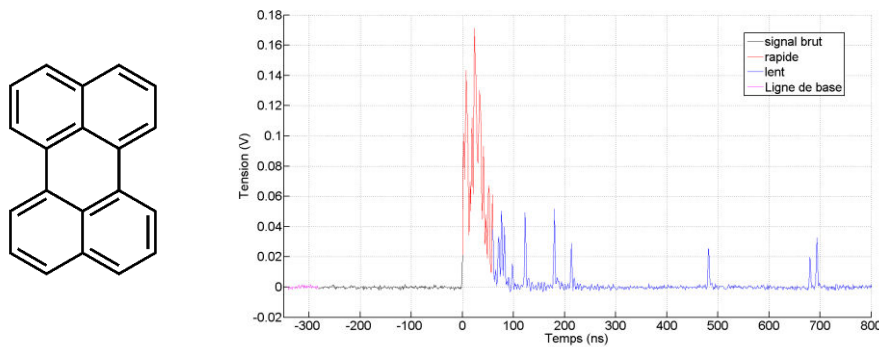


Figure IV.16 : (Gauche) Structure topologique du pérylène – ((Droite) Exemple d'impulsion du Per0,02-V14a en sortie du numériseur

Enfin, il reste les scintillateurs composés de PMP420, qui ne nécessitent pas l'ajout de fluorophore secondaire puisque leur spectre d'émission est centré en 420 nm. Trois échantillons ont été préparés au laboratoire dans des volumes différents et à deux concentrations massiques distinctes. Ainsi, PMP5-V8 et PMP5-V10 contiennent 5 % m de PMP420. Du reste, PMP20-V12,5l est dopé à 20 % m de PMP420. Les deux derniers matériaux cités sont de même morphologie que les scintillateurs caractérisés dans le Tableau IV.5 : leur diamètre mesure 12 mm et leur hauteur est évaluée à 91 et 111 mm respectivement.

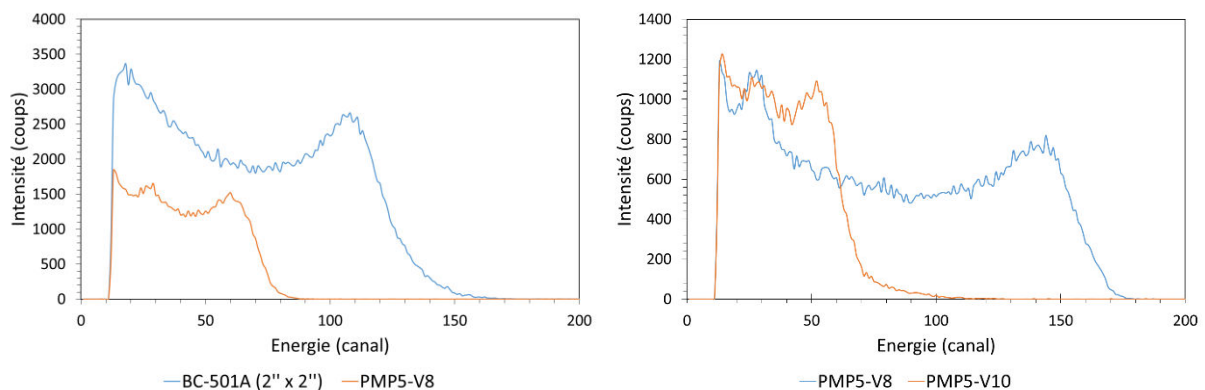


Figure IV.17 : Spectres des scintillateurs BC-501A et PMP5-V8 (gauche) et PMP5-V8 et PMP5-V10 (droite)

La spectrométrie γ des matériaux constitués de 5 % m de PMP420 informe que ceux-ci sont beaucoup moins émissifs qu'un scintillateur standard, ici une cellule commerciale de BC-501A (de dimensions 2'' x 2''). Les spectres γ obtenus sont représentés en Figure IV.17. Selon une mesure comparative de position des fronts Compton (pris à 50 % de l'amplitude maximale

du fond), le rendement lumineux du PMP-V8 vaut 56 % de celui du BC-501A (2'' x 2''), alors que celui du PMP-V10 n'atteint que 21 % du rendement lumineux du même BC-501A. Ainsi, l'ordre de grandeur du rendement lumineux de ces matériaux est apprécié à 6700 et 2500 photons.MeV⁻¹ respectivement. Dans ces conditions, les mesures sous rayonnements {neutron + gamma} n'ont révélé aucune capacité de discrimination n/γ de la part de ces scintillateurs. Pour illustration, la Figure IV.18 affiche les diagrammes bi-paramétriques des matériaux PMP5-V8 et PMP5-V10.

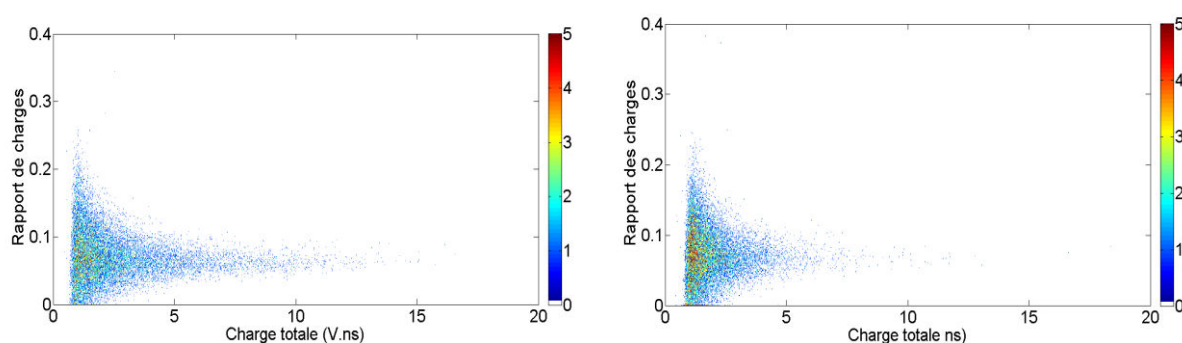


Figure IV.18 : Diagrammes bi-paramétriques de PMP5-V8 et PMP5-V10

Nous nous sommes alors demandés si la concentration de PMP420 était suffisante pour assurer un transfert de Förster convenable entre la matrice, qui recueille l'énergie de la source radioactive, et ce fluorophore primaire. Dans les paragraphes précédents, nous avons perçu que la concentration du dernier fluorophore influe sur le pouvoir discriminant du scintillateur plastique. Dans ce cadre, nous avons testé un dernier matériau constitué de 20 % m de PMP420 et dont les dimensions sont sensiblement identiques à celles du PMP5-V10, puisqu'il possède le même diamètre (12 mm) que ce dernier. Il est en réalité légèrement plus grand (1 cm de plus en longueur) ; il se nomme PMP20-V12,5I. Le diagramme bi-paramétrique résultant de l'interaction entre neutrons et gamma avec le matériau est tracé en Figure IV.19. Aucun pouvoir discriminant n'est noté pour ce scintillateur non plus. Des mesures identiques ont été réalisées avec le numériseur DT5730B (cf. section 3.3 du chapitre II pour les détails), et montrent une très légère discrimination neutron/gamma.

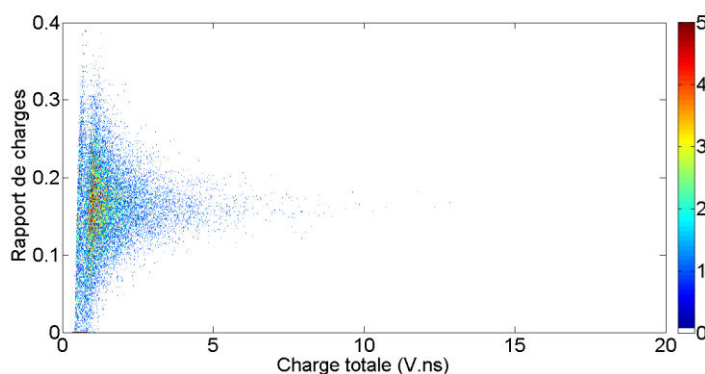


Figure IV.19 : Diagramme bi-paramétrique du PMP20-V12,5I

En conclusion, l'idée d'incorporer un fluorophore à décalage de Stokes élevé permettrait de réaliser des scintillateurs volumineux sans que leurs propriétés lumineuses souffrent d'auto-absorption. Or, pour l'instant, ces scintillateurs ne discriminent pas les neutrons des photons γ , quelle que soit la nature du fluorophore à large décalage de Stokes et quelle que soit la concentration massique à laquelle il est incorporé. Il faudrait préparer et tester d'autres scintillateurs plastiques avec plus de variété dans les concentrations massiques, afin d'adapter cette dernière au mieux pour nos besoins de séparation n/γ .

IV.3.3. Interprétation des résultats de discrimination n/γ

IV.3.3.1. Hypothèse de la participation des triplets du fluorophore secondaire

Les résultats présentés dans les paragraphes précédents témoignent du rôle particulier qu'a le fluorophore secondaire. Il ne sert pas qu'à décaler le spectre en longueur d'onde, il agit de manière active dans la capacité du matériau à séparer les neutrons des photons γ . L'hypothèse que nous formulons alors est que l'état triplet du fluorophore secondaire est largement sollicité lorsque le scintillateur est exposé à une source {neutron + gamma}. Les résultats de séparation n/γ présentés dans les Tableau IV.5, Tableau IV.6, et Tableau IV.7 attestent effectivement que le taux d'annihilation triplet-triplet, responsable de la fluorescence retardée, varie en fonction de la nature du fluorophore secondaire et de sa –somme toute faible – concentration.

Dans ce contexte, nous cherchons à identifier la réaction des états triplets avec d'autres états excités qui justifieraient ces différences de FoM. Selon la photophysique du scintillateur énoncée dans le chapitre I, nous pensons que l'interaction entre fluorophore primaire et fluorophore secondaire est l'instigatrice de la capacité du matériau à séparer les neutrons des photons γ , à la nuance près de la nécessité en milieu plastique d'avoir une concentration importante en fluorophore primaire. Bien sûr, une interaction entre matrice et fluorophore secondaire peut éventuellement avoir lieu, mais celle-ci est statistiquement peu probable (ce point sera d'autant plus confirmé dans le chapitre VII). Selon nous, l'intervention des états triplets du fluorophore secondaire peut se faire selon deux voies :

- la formation d'exciplexes entre fluorophore primaire et fluorophore secondaire,
- le transfert énergétique par transferts de Förster ou de Dexter entre fluorophore primaire et fluorophore secondaire.

IV.3.3.2. Vérification de la formation d'exciplexes

Nous souhaitons vérifier si des exciplexes se forment entre molécules excitées de fluorophores primaire et secondaire. Pour rappel, un exciplexe est un complexe à l'état excité décrit dans la partie 3.2.4.2 du chapitre I. Si le donneur est à l'état triplet, l'exciplexe sera à l'état triplet également. La principale conséquence de la formation d'exciplexes est le décalage en longueur d'onde et la déformation du spectre d'émission du matériau.

IV.3. Etude de l'influence de paramètres sur les propriétés discriminantes des scintillateurs plastiques

Parce qu'il est plus aisé de procéder en milieu liquide, nous avons reproduit des compositions chimiques de scintillateurs standards et avons testé ces liquides par spectrométrie d'émission. Les conditions d'expérience sont les suivantes : dans des cuvettes en quartz de 3 cm³, 0,1 % m de fluorophore secondaire est introduit. Les fluorophores secondaires testés sont le bis-MSB, le 9,10-DPA et le POPOP. La spectrométrie d'émission est réalisée dans plusieurs conditions :

- la cuvette est placée sous air,
- la cuvette est placée sous argon,
- 15 % m de fluorophore primaire sont ajoutés à la préparation et de nouveau, la cuvette est placée sous air, puis sous argon.
- l'excitation est effectuée aux longueurs d'onde 300 et 350 nm successivement.

Les spectres de fluorescence sont présentés en Figure IV.20. Pour les fluorophores bis-MSB et 9,10-DPA (haut de la figure), les spectres sont identiques quelles que soient les conditions d'enregistrement (longueur d'onde d'excitation, dégazage à l'argon ou non) et que le fluorophore primaire soit incorporé ou non. Les résultats du POPOP montrent une légère divergence entre les spectres : le spectre d'amplitude plus faible est celui réalisé lorsque seul le POPOP est présent dans la cuvette, cuvette excitée à 350 nm et non dégazée. Toutefois, ces minces différences ne permettent pas d'affirmer la présence d'exciplexes. Au contraire, les résultats attestent qu'aucun exciplexe n'est créé. Alors, quelle est l'interaction expliquant les variations de FoM ?

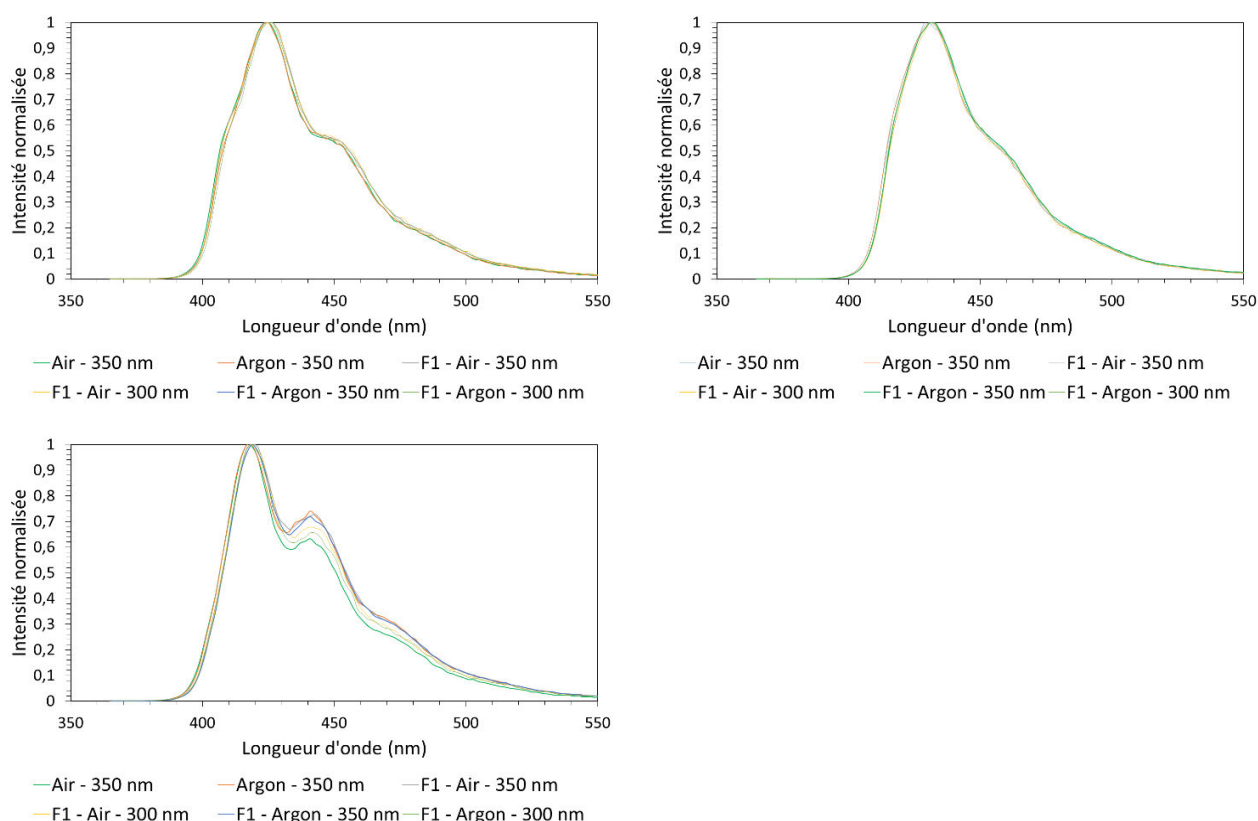
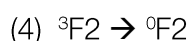
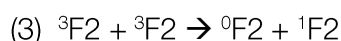
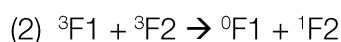
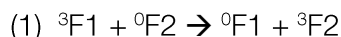


Figure IV.20 : Spectres de fluorescence des scintillateurs liquides composés de 0,1 % m de : bis-MSB(haut – gauche), 9,10-DPA (haut – droite) et POPOP (bas)

IV.3.3.3. Transferts entre fluorophores primaire et secondaire

Les transferts mettant en jeu l'état triplet du fluorophore secondaire peuvent être de diverses natures. Ils sont listés ci-dessous. Les deux premières réactions concernent les transferts non-radiatifs entre fluorophores primaire et secondaire ; et les deux secondes n'impliquent que le fluorophore secondaire. Deux de ces transferts sont des ATT. La dernière équation est la phosphorescence du triplet du fluorophore secondaire.



Les durées de vie de l'état triplet ont été examinées grâce à une expérience d'absorption transitoire réalisée à l'ENS Paris-Saclay. Le laser employé est le même que celui des mesures de TCSPC (section IV.3.2.1.2). Nous excitons un échantillon liquide à la longueur d'onde 266 nm à une énergie de 3 mJ. L'échantillon est composé de $1,46 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de biphényle et $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de POPOP dilués dans du cyclohexane. Il est disposé dans une cuve d'1 cm de trajet optique et est sous dégazage à l'argon constant. Nous observons à la fois l'absorbance et la luminescence de cette solution, ce qui permet d'identifier l'état triplet du POPOP contenu dans l'échantillon.

Avant de se focaliser sur l'absorption de la solution, nous avons enregistré ses signaux de fluorescence. Nous avons reconstruit le spectre de fluorescence de la solution {biphényle + POPOP} en évaluant l'aire sous chaque impulsion de fluorescence. Le spectre d'émission est reporté en Figure IV.21 - gauche. Nous le comparons au spectre théorique du POPOP (cf. Figure IV.6). Les spectres se superposent exactement : ils reproduisent même la structure vibrationnelle. En conséquence, nous pouvons affirmer qu'aucun exciplexe ne se forme dans l'échantillon, au moins dans ces conditions expérimentales.

Le signal d'absorption transitoire est enregistré pour la solution à différentes longueurs d'onde. En calculant l'aire sous chaque signal enregistré, nous pouvons reconstruire le spectre des triplets du POPOP. Il est illustré en Figure IV.21 - droite. Le spectre est très large et ne montre aucun maximum local. Le maximum global se situe dans des longueurs d'onde valant 500 – 520 nm. Il est intéressant de préciser que Pavlopoulos *et al.* ont déjà observé un spectre similaire[12].

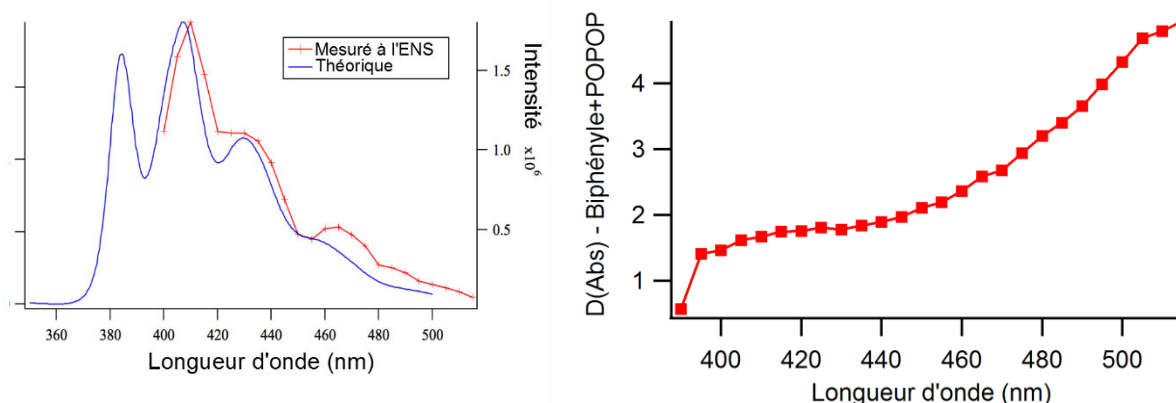


Figure IV.21 : (Gauche) Spectre de fluorescence de la solution {biphényle + POPOP} comparé au spectre du POPOP connu - (Droite) Spectre de l'état triplet du POPOP obtenu grâce aux mesures d'absorption transitoire

Le signal d'absorption transitoire est ensuite moyenné puis ajusté par une somme de deux exponentielles décroissantes. On réinjecte ces composantes ajustées dans l'équation différentielle dite de Bernoulli, qui définit la cinétique de l'annihilation triplet-triplet. Elle a préalablement été introduite dans le chapitre I (Équation I.11). Le signal de fluorescence moyen de la solution {biphényle + POPOP} s'ajuste très bien avec la fonction de Bernoulli, comme le montre la Figure IV.22, où les paramètres k_1 , A et $Norm$ sont évalués. Ainsi, les états triplets de la solution sont sujets à un processus d'ATT. Enfin, la phosphorescence du POPOP a été identifiée pour la solution dégazée en continu, et détient un déclin valant 44 μ s.

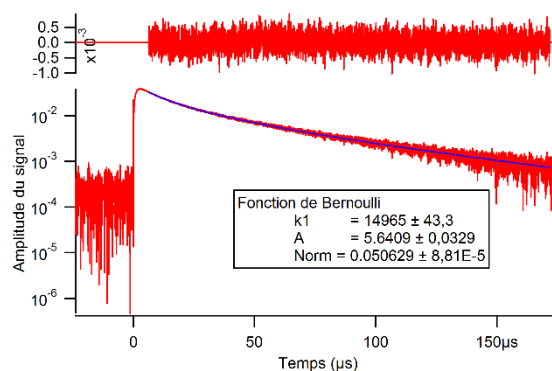


Figure IV.22 : Signal de fluorescence de la solution {fluorophore primaire biphényle + POPOP} ajusté par l'équation de Bernoulli

Enfin, rappelons que si une ATT a lieu entre deux molécules excitées à l'état triplet, la concentration de la molécule à l'état singulet est proportionnelle au carré de la concentration des états triplets. En superposant les déclins de fluorescence du POPOP et du carré de l'absorption du POPOP (cf. Figure IV.23), nous pouvons affirmer que de l'ATT a lieu dans l'échantillon, et ce entre molécules de fluorophore primaire et fluorophore secondaire. Du reste, nous avons identifié un transfert non-radiatif entre fluorophore primaire et fluorophore secondaire (défini par l'équation 1 représentant le transfert de Dexter entre fluorophores primaire et secondaire) ; la

cinétique de cette équation se réalise en 1 μ s selon l'ajustement des signaux d'absorption transitoire.

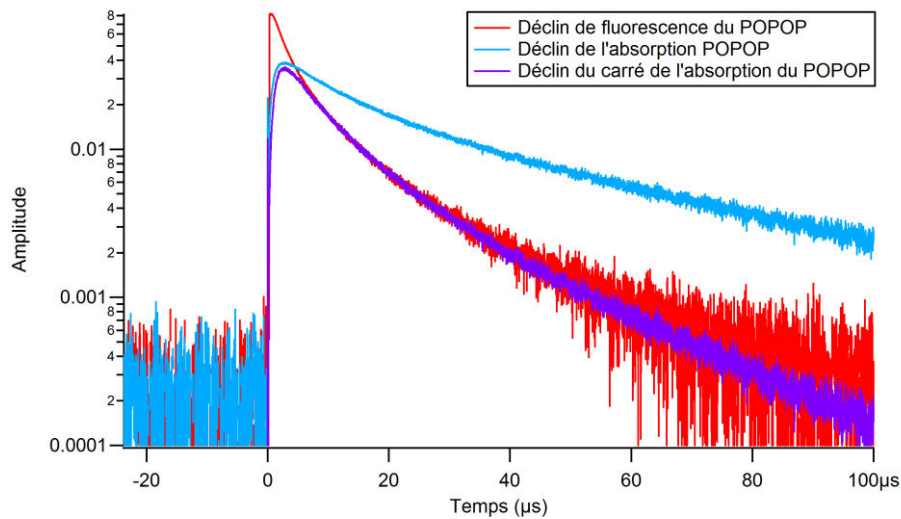


Figure IV.23 : Déclins de fluorescence, d'absorption et du carré de l'absorption du POPOP dans la solution

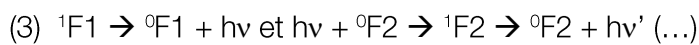
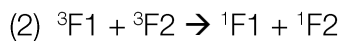
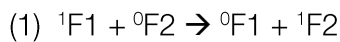
Ainsi, ces mesures nous ont permis d'observer et quantifier les déclin associés aux transferts énergétiques présentés plus tôt. La phosphorescence étant un processus extrêmement long (44 μ s), nous considérons qu'elle n'est pas compétitive par rapport aux autres transferts. De même, le transfert non-radiatif de Dexter entre fluorophores primaire et secondaire (équation 1) se réalise en 1 μ s, ce qui est lent par rapport à la fluorescence et la fluorescence retardée observés en scintillation. Si l'on extrapole ces résultats pour des scintillateurs plastiques, les deux processus les plus probables sont les annihilations triplet-triplet (équations 2 et 3). Compte-tenu de la concentration massique de fluorophore secondaire – qui vaut environ 100 fois moins que celle de fluorophore primaire-, nous attribuons les variations de FoM observées en discrimination n/γ à une ATT entre fluorophores primaire et secondaire. Cette théorie est une première dans ce domaine.

IV.3.3.4. Conclusions

Les mesures réalisées sur plusieurs familles de scintillateurs plastiques nous ont révélé que le fluorophore secondaire joue un rôle important dans la discrimination n/γ . Cette molécule ne sert pas qu'à adapter le spectre d'émission du matériau à l'efficacité quantique de la photocathode du PMT employé. Nous avons émis deux hypothèses pour expliquer ce phénomène : soit une formation d'exciplexes entre fluorophore primaire et fluorophore secondaire, soit un transfert énergétique privilégié entre fluorophore primaire et fluorophore secondaire. La spectrométrie de fluorescence nous a appris qu'aucun exciplexe ne se forme dans une solution liquide de composition chimique analogue aux matériaux plastiques précédemment caractérisés. Nous considérons alors qu'aucun exciplexe ne se crée dans les scintillateurs plastiques de composition identique. Les mesures d'absorption transitoire réalisées

aux moyens d'un laser de puissance ont mis en évidence une annihilation triplet-triplet entre fluorophore primaire et fluorophore secondaire. Cette ATT « spécifique » pourrait être une explication des variations de FoM observées en scintillation plastique.

Ainsi, la photophysique d'un scintillateur plastique irradié par une source {neutron + gamma} consiste en un savant mélange de transferts non-radiatifs, que sont les transferts de Förster et de Dexter entre fluorophore primaire et fluorophore secondaire, et des transferts radiatifs, qui est incarné par l'auto-absorption. Ces réactions, qui sont les plus probables, sont en compétition ; elles sont listées ci-dessous :



L'équation 1 a été mise en évidence lors des expériences de discrimination n/γ des barreaux plastiques de volume 14 cm³. L'équation 2 est ressortie des mesures d'absorption transitoire. Enfin, l'équation 3 a été largement illustrée au cours des précédents paragraphes par les mesures de TCSPC, spectrométrie d'émission, spectrométrie γ et discrimination n/γ .

IV.3.4. Conclusions

Les propriétés de discrimination n/γ de scintillateurs plastiques sont impactées par des facteurs intrinsèquement liés à la nature du matériau. Sans considérer la chaîne de détection ni l'algorithme de traitement des impulsions, les capacités discriminantes de scintillateurs sont influencées par des paramètres touchant aussi bien la préparation chimique que la composition chimique, ou encore la géométrie du matériau. Les travaux réalisés ont permis de mettre en évidence et de quantifier certaines influences. Ainsi, nous avons étudié l'influence de la préparation chimique par la reproductibilité des matériaux, liée notamment au dégazage. Nous avons également sondé l'influence du volume et du fluorophore secondaire sur les propriétés de discrimination n/γ de matériaux plastiques. Ces expérimentations ont mis en exergue le phénomène d'auto-absorption, néfaste pour les propriétés lumineuses et discriminantes des scintillateurs plastiques. De même, nous avons réalisé que le fluorophore secondaire, ainsi que sa concentration massique, doivent être soigneusement sélectionnés en fonction de l'application et du volume du scintillateur. Ainsi, le fluorophore secondaire influe sur la séparation n/γ , ce qui n'est pas intuitif. De manière plus poussée, nous avons identifié le transfert photophysique responsable de ce phénomène.

Bibliographie du chapitre IV

- [1] M. Janecek, "Reflectivity Spectra for Commonly Used Reflectors," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 59, no. 3, pp. 490–497, 2012.
- [2] M. Janecek and W. W. Moses, "Optical Reflectance Measurements for Commonly Used Reflectors," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 55, no. 4, pp. 2432–2437, 2008.
- [3] J. Kalyna and I. J. Taylor, "Pulse shape discrimination : an investigation of n-gamma discrimination with respect to size of liquid scintillator," *Nucl. Instruments Methods*, vol. 88, pp. 277–287, 1970.
- [4] B. Sipp and J. A. Miehe, "Fluorescence self-absorption effect and time resolution in scintillation counters," *Nucl. Instruments Methods*, vol. 4, no. 114, pp. 255–262, 1974.
- [5] M. Moszyński and B. Bengtson, "Light pulse shapes from plastic scintillators," *Nucl. Instruments Methods*, vol. 142, no. 3, pp. 417–434, 1977.
- [6] A. F. Adadurov, P. N. Zhmurin, V. N. Lebedev, and V. D. Titskaya, "Optimizing concentration of shifter additive for plastic scintillators of different size," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 599, pp. 167–170, 2009.
- [7] L. Katz and A. S. Penfold, "Range-energy relations for electrons and the determination of beta-ray end-point energies by absorption," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 24, no. 1, pp. 28–44, 1952.
- [8] C. D'Ambrosio, H. Leutz, M. Taufer, and H. Güsten, "New Organic Scintillators with Large Stokes Shifts," *Soc. Appl. Spectrosc.*, vol. 45, no. 3, pp. 484–490, 1991.
- [9] E. Barni, G. Viscardi, C. D'Ambrosio, H. Leutz, D. Puertolas, S. Tailhardat, P. Destruel, P. Jolinat, and H. Güsten, "Three new organic scintillators with large Stokes Shifts," *Appl. Spectrosc.*, vol. 51, no. 8, pp. 1193–1199, 1997.
- [10] J. Zhu, C. Deng, H. Jiang, Z. Zheng, R. Gong, Y. Bi, L. Zhang, and R. Lin, "The impact of fluorescent dyes on the performances of polystyrene-based plastic scintillators," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 835, pp. 136–141, 2016.
- [11] I. Beriman, *Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules*, Academic P. New York, 1971.
- [12] T. G. Pavlopoulos and P. R. Hammond, "Spectroscopic Studies of Some Laser Dyes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 96, no. 21, pp. 6568–6579, 1974.
- [13] E. Y. Choi, L. Mager, T. T. Cham, K. D. Dorkenoo, A. Fort, J. W. Wu, A. Barsella, and J.-C. Ribierre, "Solvent-free fluidic organic dye lasers," *Opt. Express*, vol. 21, no. 9, p. 11368, 2013.
- [14] J. H. Kim, M. Inoue, L. Zhao, T. Komino, S. Seo, J. C. Ribierre, and C. Adachi, "Tunable and flexible solvent-free liquid organic distributed feedback lasers," *Appl. Phys. Lett.*, vol.

- 106, no. 5, 2015.
- [15] W. L. Buck and R. K. Swank, "Use of isopropylbiphenyl as solvent in liquid scintillators," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 29, no. 3, p. 252, 1958.
- [16] Eljen Technology, "EJ-301 - EJ-309." [Online]. Available: http://www.eljentechnology.com/images/products/data_sheets/EJ-301_EJ-309.pdf.
- [17] K. Kubota, S. Hirata, Y. Shibano, O. Hirata, M. Yahiro, and C. Adachi, "Liquid carbazole substituted with a Poly(ethylene oxide) group and its application for liquid organic light-emitting diodes," *Chem. Lett.*, vol. 41, pp. 934–936, 2012.
- [18] E. Montbarbon, F. Sguerra, G. H. V. Bertrand, É. Magnier, R. Coulon, R. B. Pansu, and M. Hamel, "N-(2-Ethylhexyl)carbazole: A New Fluorophore Highly Suitable as a Monomolecular Liquid Scintillator," *Chem. Eur. J.*, vol. 22, pp. 12074–12080, 2016.
- [19] B. L. Rupert, N. J. Cherepy, B. W. Sturm, R. D. Sanner, and S. A. Payne, "Bismuth-loaded plastic scintillators for gamma-ray spectroscopy," *EPL*, vol. 22002, pp. 1–5, 2012.
- [20] N. J. Cherepy, R. D. Sanner, T. M. Tillotson, S. A. Payne, and P. R. Beck, "Bismuth-Loaded Plastic Scintillators for Gamma Spectroscopy and Neutron Active Interrogation," pp. 1972–1973, 2012.
- [21] E. Montbarbon, F. Sguerra, G. H. V. Bertrand, S. Gaillard, J.-L. Renaud, R. B. Pansu, and M. Hamel, "Variations around the carbazole moiety for plastic scintillation applications," *Chem. Photo. Chem.*, sous presse, 2017.
- [22] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, and C. Adachi, "Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence," *Nature*, vol. 492, pp. 234–238, 2012.

V. UN SCINTILLATEUR UNITAIRE

V.1. Introduction

Lors des précédents travaux, nous nous sommes focalisés sur la composition ternaire d'un scintillateur organique. Or, la scintillation peut être assurée par un système unitaire, binaire, ternaire voire quaternaire, comme nous l'avons introduit en début de chapitre I. Ce paragraphe s'attache à décrire la molécule fluorescente *N*-(2-éthylhexyl)carbazole employée comme système unitaire en scintillation. Les premières études que nous avons menées se sont d'abord concentrées sur l'emploi de cette molécule en scintillation liquide. Puis, nous avons poursuivi ces travaux pour incorporer cette molécule en milieu solide. Enfin, le motif carbazole est plus largement étudié : nous confions à cette structure différents rôles afin d'appréhender sa photophysique et son comportement sous rayonnements ionisants.

V.2. Scintillation d'un système unitaire liquide

V.2.1. Introduction

La molécule *N*-(2-éthylhexyl)carbazole (en abrégé, EHCz) contient un motif carbazole, dans lequel l'atome d'azote est substitué par un groupe alkyle ramifié. Sa représentation topologique est donnée en Figure V.1. Elle est connue depuis quelques années dans le domaine des lasers à colorants, contribuant à l'émission spontanée amplifiée. Choi *et al.* réalisent une solution composée d'EHCz et de fluorophores (notamment de la Coumarine 153) afin de contrôler la longueur d'onde du maximum d'émission [1], de même que Kim *et al.* [2]. Le réglage de la longueur d'onde d'émission grâce aux transferts de Förster rend ces lasers à colorants très pratiques. Plus important, cette molécule présente l'avantage d'être liquide à température ambiante, ce qui est rare pour les structures comportant des carbazoles comme fonction principale. D'où l'intérêt de l'utiliser en scintillation, soit en liquide en tant que corps pur, soit en plastique pour éviter les phénomènes largement observés de relargage du fluorophore primaire lorsqu'il est ajouté à des concentrations élevées.

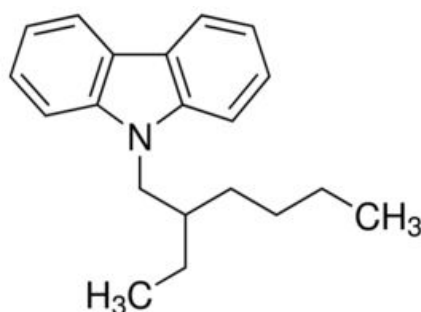


Figure V.1 : Structure topologique de l'EHCz

Selon nous, aucune littérature ne mentionne l'utilisation de l'EHCz comme scintillateur, qu'il soit liquide ou plastique d'ailleurs. Nous l'avons donc d'abord caractérisé en tant que corps pur liquide. Ses propriétés photophysiques ont ensuite été comparées à celles d'autres solvants plus traditionnels dans le domaine de la fluorescence, qui sont des dérivés alkylés du benzène, du naphthalène ou du biphenyle (cf. Figure V.2 : le LAB n'y est pas représenté du fait de ses structures multiples) :

- *p*-xylène (*p*-Xy),
- pseudocumène (PC en abrégé),
- diisopropylnaphtalène (DIN),
- alkylbenzènes linéaires (LAB),
- 4-isopropylbiphényle (4-*i*PrB),
- 1-méthylnaphtalène (1-MeNapht).

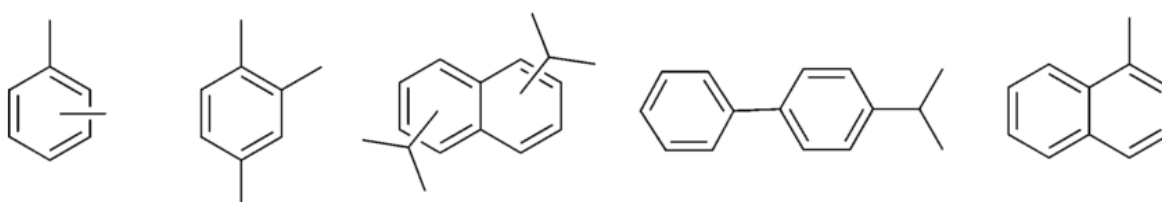


Figure V.2 : Structures topologiques des solvants traditionnels en fluorescence (de gauche à droite) : xylène(s), pseudocumène, diisopropylnaphtalène, 4-isopropylbiphényle et 1-méthylnaphtalène

Mentionnons que l'intégration de scintillateurs liquides dans des systèmes de détection pour la Sécurité Intérieure est accompagnée d'inconvénients majeurs. Effectivement, ils détiennent régulièrement un faible point éclair (« flash point » en anglais). Le plus faible des points éclair des solvants figurant dans la liste ci-dessus est celui du *p*-xylène et vaut 25 °C. En revanche, le plus élevé, celui du LAB, atteint 140 °C. Rappelons que le point éclair correspond à la température la plus basse à laquelle un corps combustible liquide émet des vapeurs formant, avec l'air ambiant, un mélange gazeux qui s'enflamme momentanément. Leur inflammabilité est donc accrue. Ils doivent alors être conservés sous atmosphère inerte. Du reste, bien que les scintillateurs liquides discriminent bien les neutrons rapides des photons gamma (comme le BC-

501A par exemple), leur toxicité et leur éventuelle biodégradation s'ajoutent à la liste des obstacles quant à leur emploi pour la détection de matières radioactives et nucléaires dans le cadre de la Sécurité Intérieure.

Afin de pallier ces défauts, des recherches ont porté sur l'inflammabilité de scintillateurs liquides. Buck et Swanck ont, dès 1958, repéré que l'isopropylbiphényle était moins dangereux en termes d'inflammabilité : son point éclair vaut 139 °C et il est peu volatil[3]. Ils ont de même remarqué que le rendement lumineux d'une solution binaire de 4-isopropylbiphényle avec 5 g.L⁻¹ de PPO était plus élevée que son équivalent avec du toluène comme solvant. Les rendements lumineux relatifs à celui d'une solution {toluène + 2-phényl-5-(4-biphénylyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD)} valent respectivement 0,93 et 0,82 dans une ambiance saturée en air. Plus récemment, le scintillateur EJ-309 commercialisé par Eljen Technology revendique un haut point éclair, atteignant 144 °C, ainsi qu'un rendement lumineux élevé de 12300 ph.MeV⁻¹[4]. Le solvant incorporé dans la préparation serait le phénylxylyléthane (PXE en abrégé). *A contrario*, le scintillateur nommé Pico-Fluor 40 détient un faible point éclair de 48 °C seulement, car il est constitué de pseudocumène.

V.2.2. Etat de l'art des solvants

Tout d'abord, nous avons répertorié et comparé les caractéristiques physico-chimiques de l'EHCz à celles de solvants cités ci-dessus. Celles-ci figurent dans le Tableau V.1. Les valeurs de tous les solvants, excepté l'EHCz, proviennent de la littérature, notamment les fiches de données de sécurité (FDS, ou MSDS en anglais pour « Material Safety Data Sheet »). Quant aux caractéristiques de l'EHCz, elles ont été déterminées expérimentalement, hormis l'indice de réfraction. Grâce à ce tableau comparatif, nous notons que l'EHCz détient une masse volumique moyenne pour un solvant employé en scintillation liquide, ainsi qu'un indice de réfraction adapté. En revanche, son point éclair est le plus élevé de tous les solvants comparés. Ainsi, l'inquiétude concernant l'inflammabilité du matériau liquide est complètement écartée. L'EHCz possède 2 bandes d'absorption (présentes sur la Figure V.4 - gauche, que l'on détaillera plus tard). La mesure de spectrométrie de fluorescence révèle deux longueurs d'onde d'émission : la première est centrée sur 417 nm et l'autre est axée sur 434 nm. La seconde indique la présence d'excimères ou de dimères dans le solvant. Comme nous n'effectuons pas la distinction, nous les nommerons ci-après « excimères ». Nous nous attacherons à détailler ce phénomène ensuite car elle est la clé de l'utilisation de l'EHCz en tant que scintillateur monomoléculaire. La radioluminescence informe d'une émission de scintillation centrée sur 430 nm, tandis que la longueur d'onde de radioluminescence des autres solvants est bien plus faible (comprise entre 308 et 395 nm). Cette observation statue quant à la nécessité de ne pas décaler le spectre d'émission en longueur d'onde afin de l'adapter au rendement quantique de la photocathode d'un photomultiplicateur standard. Effectivement, un PMT standard détient un rendement quantique maximal entre 400 et 450 nm. Ainsi, la détection de photons de scintillation issus des solvants « traditionnels » (*p*-Xy, PC, DIN, LAB, 4-*i*PrBiph et 1-MeNapht) est bien moins efficace. D'où naît le besoin de les associer à un fluorophore (ou deux !) pour décaler leur spectre en émission. La longueur d'onde d'émission adaptée au système de détection n'est pas l'unique critère d'émission de photons : il faut du reste vérifier que le décalage de Stokes est suffisant afin d'éviter l'auto-absorption. Celui de l'EHCz est dans la gamme des autres solvants. Il est d'ailleurs

illustré en Figure V.4 (gauche), que nous détaillerons ensuite. Enfin, la mesure de TCSPC révèle que le déclin de l'EHCz est assez lent : il vaut 20,6 ns comparé à celui d'une dizaine de ns pour des scintillateurs plastiques dont le fluorophore secondaire est le 9,10-DPA, qui est le fluorophore le plus lent de ceux habituellement employés.

Caractéristiques	<i>p</i> -Xy	PC	DIN	LAB	4- <i>i</i> PrBiph	1-MeNapht	EHCz
Masse volumique (g.cm ⁻³)	0,86	0,88	0,96	0,86	1,46	1,02	1,00
Indice de réfraction	1,50	1,50	1,56	1,48	1,58	1,62	1,58
Point éclair (°C)	25	48	130	140	133	82	170
λ_{abs} (nm)	273	273	285	265	257	287	231, 262
$\lambda_{\text{ém}}$ (nm)	301 350	362	351	340	328	380 426	417 434
$\lambda_{\text{radioluminescence}}$ (nm)	308	378	364	348	370	394	430
Décalage de Stokes (cm ⁻¹)	3400	9005	6600	8300	8420	8520	5720
τ_{TCSPC} (ns)	8,2	2,15	30,6	34,7	4,1 (26 %) 9,7 (74 %)	27,6	20,6

Tableau V.1 : Caractéristiques physico-chimiques principales des solvants utilisés en scintillation liquide

Grâce à ces premières caractérisations, l'EHCz apparaît comme un solvant pouvant être utilisé comme scintillateur unitaire. Maintenant, qu'en est-il de ses capacités émettrices et discriminantes ?

La mesure de radioluminescence (non corrigée de la sensibilité du détecteur) a montré que l'émission de photons de l'EHCz pur est centrée sur 430 nm, longueur d'onde viable pour employer un PMT standard afin de convertir et amplifier le signal électronique. Elle nous informe également que le rendement lumineux de l'EHCz est tout à fait convenable pour un scintillateur unitaire (cf. Figure V.3) : L'intensité maximale de radioluminescence mesure effectivement 61 % de celle du BC-501A, tandis que celles des autres solvants s'échelonnent de 12 à 22 % uniquement. Nous retrouvons également la même valeur numérique (60 %) lors de l'évaluation relative du rendement lumineux de l'EHCz pur par rapport à celui du BC-501A en spectrométrie gamma. Précisons que tous les solvants ont été testés dans des cuvettes de volume 3 mL et de trajet optique d'1 cm au cours des diverses caractérisations (excepté pour les mesures d'absorbance) ; l'auto-absorption est donc négligeable. Cela explique la concordance des mesures de radioluminescence et de spectrométrie gamma.

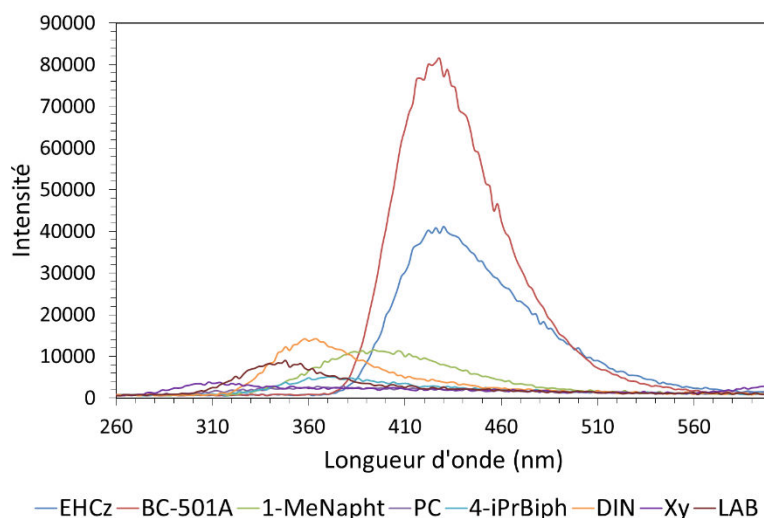


Figure V.3 : Spectres de radioluminescence des solvants

Nous nous sommes rendus compte que la dilution de l'EHCz dans du dichlorométhane décale le spectre de fluorescence de façon hypsochrome. Ainsi, la première bande d'émission des solutions de concentrations molaires $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ vaut respectivement 380 et 351 nm. La Figure V.4 - gauche exhibe ces spectres de fluorescence ainsi que le spectre d'absorption, qui a été enregistré en employant une cellule de trajet optique 0,05 mm d'EHCz pur. Le décalage hypsochrome observé lors de la dilution de l'EHCz atteste de la présence d'excimères dans cette solution. Plus il est dilué, moins il y a de molécules qui participent à la formation d'excimères. A faible concentration (ici $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), la structure du spectre d'émission est celle de l'EHCz monomoléculaire. Kubota *et al.* avaient reporté ce déplacement vers des plus faibles longueurs d'onde [4]. Par ailleurs, la formation d'excimères dans la solution pure d'EHCz est confirmée par les mesures de TCSPC illustrées en Figure V.4 - droite. En effet, les déclin de fluorescence des solutions pure, à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ont une durée de vie de respectivement 30 ns, 11 ns, et 7,0 ns. La réponse temporelle de plus en plus prompte indique que l'état excité est moins délocalisé, jusqu'à devenir un exciton monomoléculaire. En revanche, la formation d'excimères déstabilise les états excités : c'est pourquoi leur déclin de fluorescence est allongé.

Ainsi, ces mesures nous ont permis d'attester la présence d'excimères dans la solution pure d'EHCz. Ceux-ci sont responsables des caractéristiques physico-chimiques présentées dans le Tableau V.1.

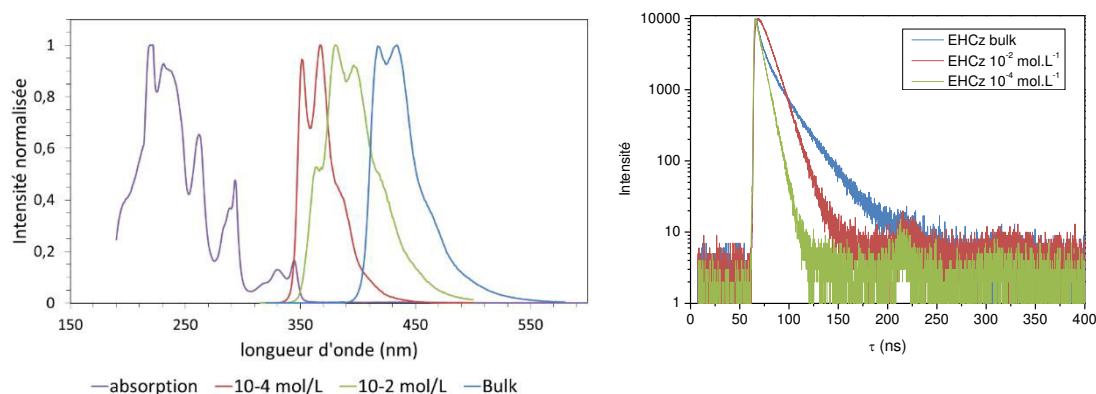


Figure V.4 : (Gauche) Spectre d'absorption de l'EHCz pur et spectres de fluorescence de l'EHCz à 3 concentrations molaires : Pur (bleu), 10⁻² mol/L (vert) et 10⁻⁴ mol/L (rouge) - (Droite) TCSPC de ces solutions d'EHCz aux mêmes concentrations molaires

Afin d'appréhender les effets liés à la formation d'excimères dans l'EHCz sur le phénomène de scintillation, nous avons conduit des mesures de radioluminescence sur des solutions d'EHCz introduites à différents pourcentages volumiques dans du *p*-xylène. Le solvant *p*-Xy joue ainsi le rôle de matrice, dans lequel le dépôt d'énergie après irradiation par les β de la source SrY a majoritairement lieu. De même que les mesures de fluorescence précédentes, la dilution de l'EHCz décale le spectre d'émission vers les longueurs d'onde plus faibles (cf. Figure V.5). Cette famille de spectre présente un point isobestique à 400 nm. Ceci indique que nous sommes en présence du remplacement d'un émetteur par un autre (le monomère au profit de l'excimère).

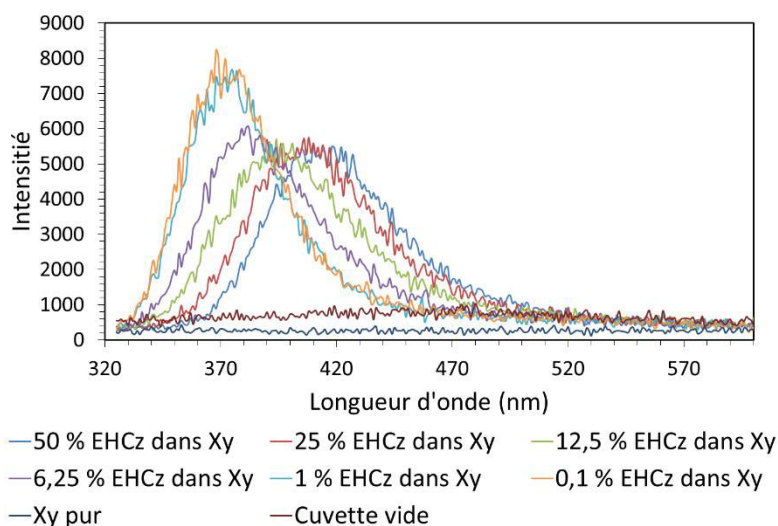


Figure V.5 : Spectres de radioluminescence de solutions d'EHCz diluées à différents pourcentages volumiques dans du *p*-xylène

A haute concentration d'EHCz, le spectre résulte de l'émission de l'excimère. *A contrario*, à faible concentration, le spectre d'émission est celui d'un excimère de faible ordre ou de l'exciton monomoléculaire. L'aire sous chaque spectre, relative au rendement lumineux, a été évaluée.

Etant quasiment identique pour tous, elle nous informe que la formation d'excimères n'affecte pas la scintillation, ce qui est assez unique dans cette application. Ainsi, pour mettre en place un détecteur à base d'EHCz, il est préférable d'employer l'EHCz pur, dont l'émission est centrée sur des longueurs d'onde convenables pour le PMT standard. L'efficacité quantique du couplage {solution liquide + PMT} (définie par l'Équation II.4 du chapitre II) est maximisée. Dans le cas d'un couplage {EHCz pur + PMT standard}, elle atteint 21,0 %, alors que celle du BC-501A (de mêmes dimensions couplé au même PMT est très légèrement supérieure : elle vaut 22,3 %.

Enfin, la détection de particules ionisantes a été testée avec l'EHCz pur. Pour ce faire, les mêmes cuvettes de trajet optique 1 cm contenant de l'EHCz ont été soumises à une source γ afin d'enregistrer le spectre en énergie associé (la procédure a été décrite dans le chapitre II). Il est représenté en Figure V.6, où figurent également ceux du BC-501A, 4-*i*PrBiph et 1-MeNapht pour la comparaison. Comme nous l'avions abordé précédemment, la comparaison des fronts Compton de l'EHCz pur et du BC-501A indique un rapport de 60 %, soit un rendement lumineux de l'EHCz atteignant 7200 photons.MeV⁻¹. Cette valeur numérique est tout à fait convenable pour un scintillateur d'autant plus qu'il est un système unitaire. L'expérience démontre ici que la formation d'excimères est bénéfique pour les propriétés émettrices de l'EHCz.

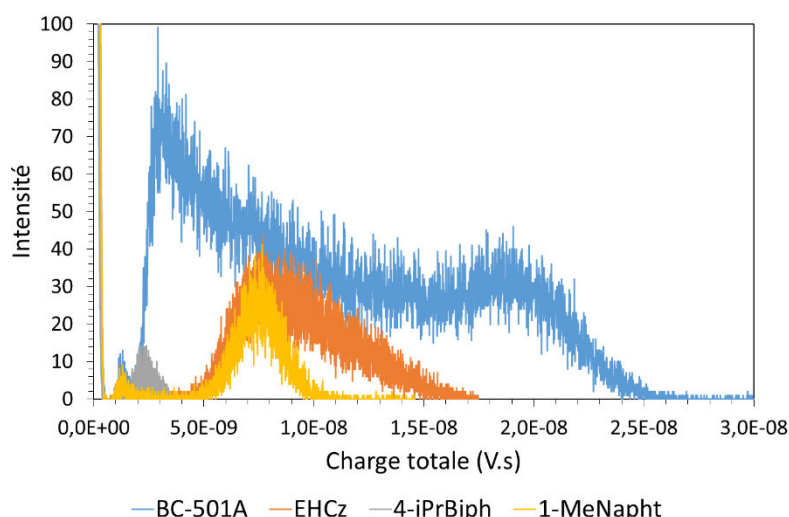


Figure V.6 : Spectres gamma du BC-501A, EHCz pur, 4-*i*PrBiph et 1-MeNapht

Enfin, les propriétés de discrimination n/γ ont été examinées. Les solvants traditionnels, que sont le 1-MeNapht et 4-*i*PrBiph, ne présentent aucune capacité de discrimination n/γ . L'ajoute de fluorophores à ces solvants devient donc nécessaire pour élever le rendement lumineux et pour séparer les neutrons des photons. En revanche, l'EHCz présente une légère capacité à discriminer ces deux types de particules (cf. Figure V.7). Celle-ci a été enregistrée avec le numériseur DT5730B présentée dans le chapitre II. Les mesures ont été réalisées dans une ambiance privée d'oxygène, car la présence de ce gaz exclut toute PSD. Le BC-501A a été testé dans les mêmes conditions opératoires que l'EHCz, bien que les paramètres d'ajustement ne soient pas optimisés, en raison des temps de décroissance de photoluminescence différents entre ces deux scintillateurs liquides.

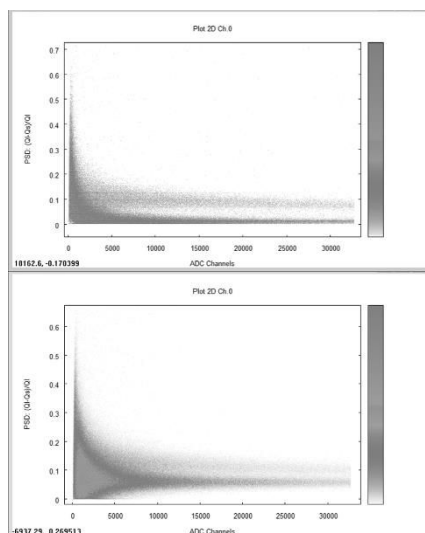


Figure V.7 : Diagrammes bi-paramétriques du BC-501A (haut) et de l'EHCz pur (bas) réalisée avec un protocole opératoire identique

Ainsi, c'est la première fois à notre connaissance qu'une molécule fluorescente affiche des propriétés émettrices et discriminantes aussi bénéfiques dans sa forme excimérique. Notons que son emploi sans dilution est meilleur pour la spectrométrie gamma, et probablement aussi pour la PSD. Certes, l'EHCz n'est pas le premier solvant formant des excimères (le *p*-xylène et le 1-méthyl-naphtalène en produisent également), mais c'est le premier qui ne nécessite aucun ajout de fluorophores. Ainsi, aucun transfert de Förster entre différents composants du scintillateur n'a besoin d'être exécuté puisqu'il n'y a qu'un composant. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication [5].

V.3. Scintillation d'un corps pur solide

Tout naturellement, nous avons ensuite travaillé avec la molécule *N*-vinylcarbazole, celle dont est issue l'EHCz, en milieu solide. Pour ce faire, nous l'avons impliqué à trois rôles différents dans la préparation chimique, soit en matrice, en fluorophore primaire et en fluorophore secondaire.

Ainsi, le scintillateur plastique unitaire est composé de poly(*N*-vinylcarbazole), représenté sur la Figure V.8. L'échantillon réalisé au laboratoire détient un volume de 12 cm³. A notre connaissance, ce volume est tout à fait honorable car le volume d'un scintillateur PVK est généralement d'1 cm³[6], une seule référence mentionnant un matériau atteignant le volume de 48 cm³[7]. Notre plastique détient un rendement lumineux (relatif à l'EJ-200 de mêmes dimensions) de 2000 ph.MeV⁻¹, ce qui est convenable pour une matrice polymère. Sa longueur d'onde d'émission en radioluminescence est centrée sur 425 nm, les photons de scintillation émis peuvent donc être aisément collectés puis convertis par la photocathode d'un PMT standard. Enfin, le déclin de fluorescence mesure 42 ns, valeur qu'il faut comparer au déclin du carbazole dilué dans du toluène valant 11 ns. Ces premières caractéristiques font de ce matériau

un scintillateur unitaire convenable. Seulement, la complexité à le préparer (10 % de succès à la préparation seulement) ainsi que son prix (presque 5 € le gramme de *N*-vinylcarbazole à l'époque), sont des freins puissants quant à la mise sur le marché de détecteurs répondant aux besoins de la Sécurité Intérieure.

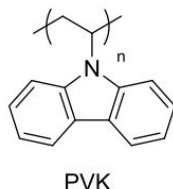


Figure V.8 : Structure topologique du PVK

Dans le deuxième cas, nous avons incorporé la molécule d'EHCz dans une matrice solide, où le polymère est le polystyrène. Dans ce cadre, l'EHCz n'est plus scintillateur unitaire ; il prend le rôle de fluorophore primaire. La fluorescence de l'EHCz est examinée pour différentes concentrations massiques. Pour les concentrations massiques comprises entre 1 et 20 % m, le spectre d'émission est centré sur la longueur d'onde 368 nm, ce qui est en accord avec les valeurs obtenues en milieu liquide (cf. partie précédente). En revanche, pour les concentrations massiques 30 et 40 % m, le spectre est décalé de manière bathochrome et pour lequel la longueur d'onde du maximum vaut environ 410 nm (cf. Figure V.9 - gauche). Cet effet réduit l'auto-absorption du matériau, puisque le spectre est désormais dans sa zone de transparence. Ajouter à la préparation binaire un fluorophore secondaire tels le POPOP ou le Bis-MSB joint une nouvelle bande d'absorption dans la zone 350-400 nm. Ainsi, le maximum d'émission est axé sur 420 et 424 nm respectivement. Enfin, la radioluminescence indique un comportement similaire de l'émission en fonction de la concentration massique. La possibilité que les scintillateurs phosphorescent a été vérifiée : la TCSPC des échantillons a été enregistrée sur une durée de 40 μ s. Aucun phénomène de phosphorescence n'a été remarqué. De même qu'en liquide, la spectrométrie gamma a été réalisée sur les matériaux de différentes concentrations massiques en EHCz soumis à la source de ^{60}Co . La Figure V.9 – droite représente la position du front Compton en fonction de la concentration du fluorophore primaire qu'est l'EHCz. A faible concentration, la position du front Compton, relative au rendement lumineux (cf. chapitre II), est relativement faible, mais elle s'accroît dès que la concentration excède 4 % m. En revanche, elle décroît dans la région 5 – 20 % m, certainement à cause de l'auto-absorption qui provoque un quenching de l'émission de photons. Puis, à partir de 20 % m, le rendement lumineux s'amplifie. Ce phénomène s'accorde totalement avec les observations de l'expérience de fluorescence. En effet, le spectre d'émission se décalant dans la zone de transparence du matériau qui est la zone la plus propice pour la conversion des photons en photoélectrons par le PMT, le rendement lumineux atteint sa valeur maximale. Ainsi, comme précédemment en liquide, la forme excimérique de l'EHCz (ici, employé comme fluorophore primaire) est avantageuse pour la spectrométrie γ . L'évaluation de l'efficacité quantique du couplage {scintillateur + PMT} révèle une certaine constance, quelle que soit la concentration massique de l'EHCz : elle s'échelonne entre 24,3 et 24,9 % [8]. La définition étant fondée sur la normalisation en aire du spectre de fluorescence, cela signifie que les excimères de l'EHCz sont plus efficaces pour la scintillation que la forme monomoléculaire. Enfin, la discrimination n/γ pour les échantillons de 10, 20, 30 et

40 % m d'EHCz a été examinée. Aucun de ces matériaux n'est discriminant, quelle que soit la position de la porte d'intégration lente.

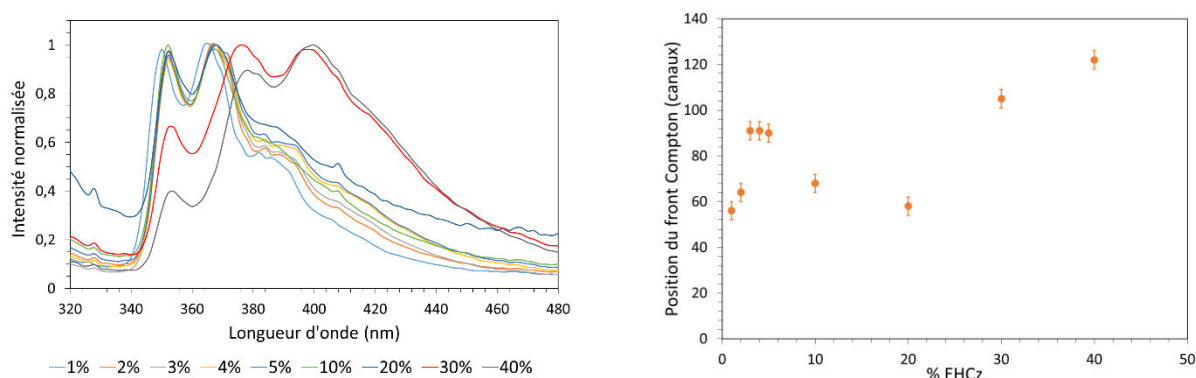


Figure V.9 : (Gauche) Spectres de fluorescence des scintillateurs plastiques contenant différentes concentrations massiques d'EHCz comme fluorophore primaire (1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30 et 40 % m)
(Droite) Position du front Compton en fonction de la concentration massique en EHCz des matériaux plastiques

Les propriétés luminescentes de l'EHCz dans une matrice polymère a inspiré les chimistes qui ont choisi d'incorporer le motif carbazole (dont est constitué l'EHCz) en tant que fluorophore secondaire. Ils ont ainsi préparé la molécule 2,4,5,6-tetrakis(carbazol-9-yl)-1,3-dicyanobenzène (4CzIPN), connue dans le champ d'application des OLEDs[9], et l'ont ajoutée à des préparations contenant différents fluorophores primaires, comme le PPO, le *p*-terphényle et l'EHCz[8]. Les mesures de fluorescence indiquent un excellent transfert entre les fluorophores primaire et secondaire, et le spectre d'émission est alors centré sur 500 – 520 nm. Le rendement lumineux le plus élevé est obtenu pour un scintillateur {polystyrène + 5 % m EHCz + 0,03 % m 4CzIPN}[8]. Ces travaux ont été récemment publiés [8].

V.4. Conclusions

Le dessein des travaux présentés ici était de déceler un corps pur scintillant et de le tester aux regards d'autres scintillateurs. Le travail a d'abord été réalisé en milieu liquide. La solution d'EHCz a présenté des résultats tout à fait convenables comme molécule luminescente et scintillante. Par ailleurs, c'est, selon nous, la première fois que la forme excimérique est la plus bénéfique pour la détection de rayonnements ionisants. Non seulement la solution pure d'EHCz dispose d'un rendement lumineux correct (60 % de celui du BC-501A), mais elle détient également des capacités de discrimination n/γ . Ainsi, nous avons découvert une nouvelle manière de réaliser de la scintillation, et ce sans transfert de Förster, qui est pourtant le fonctionnement traditionnel d'un scintillateur organique.

Dans ce contexte, nous avons poursuivi les travaux en milieu solide. Pour ce faire, nous avons incorporé l'EHCz comme fluorophore primaire dans une matrice de polystyrène. De même qu'en liquide, la forme excimérique de l'EHCz est la plus avantageuse pour la spectrométrie gamma. Malheureusement, quelle que soit la concentration massique de l'EHCz dans le matériau plastique, aucune discrimination n/γ n'a été observée. Enfin, le motif carbazole a été testé en tant que matrice polymère et fluorophore secondaire.

Bibliographie du chapitre V

- [1] E. Y. Choi, L. Mager, T. T. Cham, K. D. Dorkenoo, A. Fort, J. W. Wu, A. Barsella, and J.-C. Ribierre, "Solvent-free fluidic organic dye lasers," *Opt. Express*, vol. 21, no. 9, p. 11368, 2013.
- [2] J. H. Kim, M. Inoue, L. Zhao, T. Komino, S. Seo, J. C. Ribierre, and C. Adachi, "Tunable and flexible solvent-free liquid organic distributed feedback lasers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 5, 2015.
- [3] W. L. Buck and R. K. Swank, "Use of isopropylbiphenyl as solvent in liquid scintillators," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 29, no. 3, p. 252, 1958.
- [4] K. Kubota, S. Hirata, Y. Shibano, O. Hirata, M. Yahiro, and C. Adachi, "Liquid carbazole substituted with a Poly(ethylene oxide) group and its application for liquid organic light-emitting diodes," *Chem. Lett.*, vol. 41, pp. 934–936, 2012.
- [5] E. Montbarbon, F. Sguerra, G. H. V. Bertrand, É. Magnier, R. Coulon, R. B. Pansu, and M. Hamel, "N-(2-Ethylhexyl)carbazole: A New Fluorophore Highly Suitable as a Monomolecular Liquid Scintillator," *Chem. - Eur. J.*, vol. 22, pp. 12074–12080, 2016.
- [6] B. L. Rupert, N. J. Cherepy, B. W. Sturm, R. D. Sanner, and S. A. Payne, "Bismuth-loaded plastic scintillators for gamma-ray spectroscopy," *EPL*, vol. 22002, pp. 1–5, 2012.
- [7] N. J. Cherepy, R. D. Sanner, T. M. Tillotson, S. A. Payne, and P. R. Beck, "Bismuth-Loaded Plastic Scintillators for Gamma Spectroscopy and Neutron Active Interrogation," pp. 1972–1973, 2012.
- [8] E. Montbarbon, F. Sguerra, G. H. V. Bertrand, S. Gaillard, J.-L. Renaud, R. B. Pansu, and M. Hamel, "Variations around the carbazole moiety for plastic scintillation applications," *ChemPhotoChem.*, vol. 1, no 10, pp. 451-458, 2017.
- [9] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, and C. Adachi, "Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence," *Nature*, vol. 492, pp. 234–238, 2012.

VI. INFLUENCE DE PARAMETRES EXTRINSEQUES AUX SCINTILLATEURS PLASTIQUES SUR LA DISCRIMINATION NEUTRON/GAMMA

VI.1. Présentation de ces paramètres

De même que pour le chapitre précédent, nous ne considérons pas l'influence de la chaîne d'acquisition ni celle de l'algorithmique sur les propriétés de discrimination n/γ des scintillateurs plastiques. En outre, nous figeons les paramètres intrinsèquement liés à la nature du scintillateur pour nous concentrer désormais sur l'influence de facteurs extrinsèques.

Ces derniers sont liés à l'environnement dans lequel est placé le scintillateur plastique. Ils font donc partie intégrante de cahiers des charges de systèmes de détection impliquant des scintillateurs. A titre d'illustration, dans le cahier des charges du projet ANR Nessyned figure l'étude de certains paramètres environnementaux sur les scintillateurs plastiques discriminants.

Que sont ces facteurs ? Nous avons répertorié trois majeurs :

- la température,
- le magnétisme,
- l'irradiation.

L'effet de la température sur les propriétés radioluminescentes de scintillateurs plastiques a été étudié dès 1958[1]. Rozman a effectivement évalué la dépendance en température de

scintillateurs binaires dont la matrice est du polystyrène. Il a noté que l'efficacité de scintillation de ces matériaux dépend de la concentration massique du fluorophore primaire lorsque la température s'étend de 100 à 350 K. La température possède le rôle de « quencheur » de luminescence, et ce phénomène d'extinction s'accroît avec la concentration du fluorophore primaire. Récemment, Wang *et al.* ont placé des barreaux de scintillateurs plastiques dans une étuve dont la température varie de 3 à 42 °C et les ont irradié avec une source β (^{207}Bi)[2]. L'amplitude maximale du spectre β est recueillie pour différentes températures, ce qui permet *in fine* d'évaluer un facteur de correction d'amplitude spectrale en fonction de la température. L'application de ce paramètre permet ainsi d'annuler l'effet de la température sur le signal. Les auteurs ont alors remarqué que l'influence de la température sur les propriétés émissives des scintillateurs plastiques n'est pas négligeable. L'amplitude du signal est effectivement plus faible lorsque la température augmente. Le facteur de correction a été évalué à $-0,036 \pm 0,038 \text{ \%}/^\circ\text{C}$. Elle est toutefois minime face à celle des PMT : un facteur 10 les sépare. Le coefficient de correction pour le système entier de détection vaut alors $-0,320 \pm 0,033 \text{ \%}/^\circ\text{C}$. Ainsi, c'est toute la chaîne de détection qu'il faut prémunir de l'influence de la température.

Beddar *et al.* ont listé les travaux portant sur l'altération de la réponse lumineuse d'un scintillateur plastique par la présence d'un champ magnétique[3]. Dans toutes les expériences décrites est relevée une augmentation du rendement lumineux en fonction du champ magnétique appliqué, dont les valeurs s'échelonnent de 0 à 1,5 T. Initialement, Jeenicke *et al.* avaient attribué les variations de réponse lumineuse à la modification de la trajectoire des électrons Compton résultant de l'interaction rayonnement/matériau. Les auteurs ont finalement invalidé leur assertion ; ils ont alors suggéré que l'influence d'un champ magnétique sur un scintillateur était liée à la structure moléculaire du matériau[4]. Selon Binder *et al.*, c'est la dynamique des excitons à l'état S_1 et T_1 qui est en jeu[5]. A notre connaissance, peu d'études ont été menées sur ce sujet. Les expériences sont souvent réalisées dans le cadre de la recherche en physique médicale, où l'association de modules d'IRM (pour lesquels le champ magnétique avoisine 1,5 T) et de radiothérapie devient courante en routine clinique, pour lesquelles il faut donc veiller à la stabilité des instruments de mesure de dose[6].

Nous nous focalisons désormais sur l'influence d'une forte irradiation des scintillateurs plastiques.

VI.2. Influence d'une irradiation sur les propriétés de discrimination neutron/gamma d'un scintillateur plastique

VI.2.1. Contexte

L'influence de l'irradiation sur les propriétés de discrimination n/y des scintillateurs plastiques préoccupe deux domaines de la physique : d'une part, la physique des hautes énergies, où les accélérateurs de particules génèrent une dose colossale qui ne doit pas endommager les détecteurs placés aux abords, et d'autre part, la Sécurité Intérieure, qui exige que les détecteurs soient efficaces même lorsqu'ils sont fortement irradiés. Par exemple, la dose

engendrée par le grand collisionneur de hadrons (« Large Hadron Collider », LHC au CERN) est estimée à plus de 10^6 Gy[7]. Par ailleurs, dans le cadre du projet ANR Nessyned œuvrant sur l'intégration de nouveaux systèmes scintillants pour la détection de neutrons, la tenue aux radiations des scintillateurs plastiques ne doit pas être pire que celle du BC-408[8] : le rendement lumineux d'un scintillateur irradié à 1 Mrad – soit 10 kGy - ne doit pas être inférieur à 50 % de sa valeur initiale, *i.e.* avant l'irradiation du scintillateur.

VI.2.2. Bibliographie

Dès 1965 soit quatorze ans après l'élaboration du premier scintillateur plastique, la tenue aux radiations de ces matériaux a été étudiée. Des systèmes binaires et ternaires ont été irradiés à une dose de 40 kGy, à un débit de dose de 69 Gy.h^{-1} [9]. Les auteurs ont constaté que le rendement lumineux des scintillateurs diminuait en fonction de la dose déposée. En revanche, les scintillateurs retrouvent leurs propriétés émissives après un certain temps post-irradiation, nommé temps de recouvrement. Sont listés comme facteurs de recouvrement l'atmosphère inerte, la température et le temps. La tenue aux radiations semble évoluer en fonction de la composition chimique des matériaux plastiques : selon les résultats d'expérience de Bezuglii *et al.*, la nature du polymère ainsi que des fluorophores impactent la réponse lumineuse du scintillateur après irradiation. Zorn a repris ces travaux[10]. La Figure VI.1 expose l'impact de l'incorporation d'un fluorophore secondaire sur le rendement lumineux d'un scintillateur plastique irradié. Ainsi, un scintillateur composé de polystyrène, *p*-terphényle et POPOP est toujours aussi lumineux après avoir été exposé à 10 kGy, tandis que le rendement lumineux du même scintillateur ne contenant pas de POPOP est réduit de 40 %. Le fluorophore secondaire a tendance à atténuer les pertes émissives du scintillateur, bien que celles-ci soient conséquentes à 100 kGy.

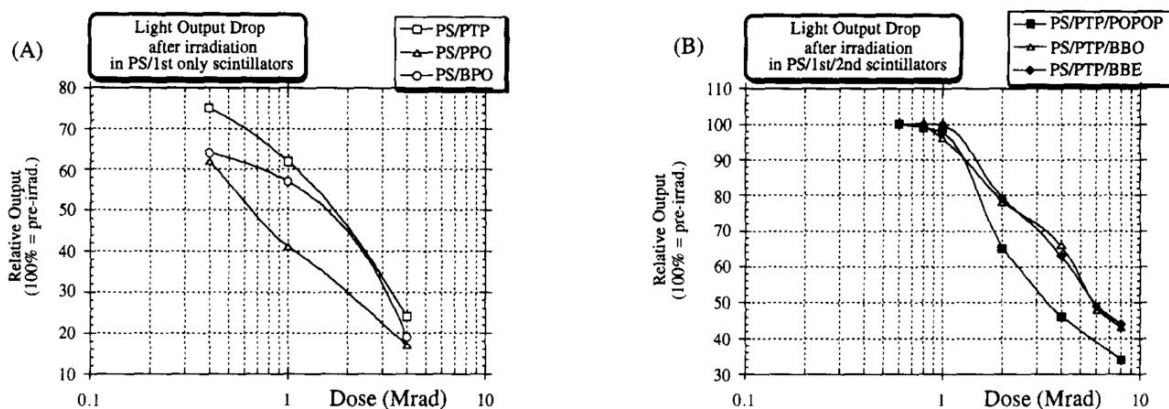


Figure VI.1 : Influence du fluorophore secondaire sur le rendement lumineux d'un scintillateur après irradiation : A) scintillateur binaire, *i.e.* sans fluorophore secondaire, B) scintillateur ternaire, avec fluorophore secondaire[10]

Zorn met en cause la diffusion de l'oxygène dans le scintillateur : il a démontré l'effet bénéfique du recouvrement des matériaux sous argon afin d'éviter l'oxydation et de créer des centres colorés. Par ailleurs, un traitement thermique avant irradiation accentuerait les dommages liés aux radiations, mais aucune explication convaincante n'a été trouvée[11].

Les scintillateurs commerciaux EJ-200, BC-404 et BC-408 ont été testés sous forte irradiation d'une source ^{60}Co ayant un débit de dose de 3162 Gy.h^{-1} [12]. Les trois scintillateurs conservent leurs propriétés spectrales après une dose cumulée de 14 kGy. Toutefois, leur rendement lumineux chute brutalement à cette dose cumulée. L'EJ-200 semble résister le mieux aux fortes radiations. Cette assertion ne repose que sur la dose précédemment délivrée, qui n'est que 0,602 kGy : la réponse lumineuse du scintillateur pourrait varier brutalement entre ces deux valeurs de dose très éloignées. Enfin, aucune preuve de recouvrement des propriétés émettrices du matériau n'est observée après une dose de 0,57 Gy. Ce résultat ne paraît pas étonnant étant donné les précédents résultats.

Au cours des décennies, des modifications chimiques ont été apportées pour pallier à la mauvaise tenue aux radiations. La matrice « traditionnelle » de polystyrène a été changée par du poly(2,4-diméthyl)styrène[13]. Les matrices sont comparées en les irradiant à l'aide d'une source γ de ^{60}Co ayant un débit de dose de $10,08 \text{ kGy.h}^{-1}$. Les macro-radicaux du poly(2,4-diméthyl)styrène formés dans le scintillateur suite à l'irradiation semblent se recombinaison plus aisément, permettant aux centres colorés engendrant une couleur jaune au scintillateur de disparaître. De même, Quaranta *et al.* ont caractérisé un matériau résistant aux radiations à base de matrice polyimide et de rhodamine B, irradié grâce à un faisceau délivrant 10^{12} à 10^{15} ions He^+ de 2 MeV par cm^2 [14]. L'efficacité de scintillation du film plastique en fonction de celle du scintillateur commercial NE102 à dose nulle s'accroît lorsque la fluence augmente. Soumis à une fluence de 5.10^{14} ions/ cm^2 , l'efficacité relative du film plastique par rapport à d'un scintillateur {PVT + *p*-terphényle + POPOP} mesure 33 %, alors que celle du film par rapport à celle du NE102 vaut 6,5 %. De même, une matrice polysiloxane permet une meilleure tenue aux radiations par rapport à une matrice de polystyrène ou polyvinyltoluène du fait de la flexibilité de la liaison entre les atomes de silicium et oxygène[15][16]. Comme cela a été énoncé précédemment, le fluorophore secondaire impacte la réponse du scintillateur après son irradiation. Zorn a proposé de remplacer le POPOP par un fluorophore secondaire à décalage de Stokes élevé, afin de prévenir l'auto-absorption des photons[17]. La 3-hydroxyflavone 3-HF (*cf.* Figure VI.2), connue comme fluorophore résistant aux radiations[18], a alors été incorporée dans un scintillateur plastique de matrice PVT et de fluorophore primaire *p*-terphényle. Le scintillateur a été exposé à une dose cumulée valant 100 kGy, obtenue avec une source de ^{60}Co dont le débit de dose mesure 800 Gy.h^{-1} . Il conserve son rendement lumineux pour des doses inférieures ou égales à 10 kGy, tandis que celui du scintillateur commercial BC-408 est détérioré d'au moins 40 % à 10 kGy. Des dérivés de la molécule 3-HF ont été introduits dans des matériaux plastiques à base de polystyrène et irradiés à 0,33 kGy par une source de ^{60}Co (30 Gy.h^{-1})[19]. La molécule la plus résistante aux radiations est 2-([1,1'-biphényl]-4-yl)-3-hydroxy-4*H*-chromén-4-one, dessinée sur la Figure VI.2.

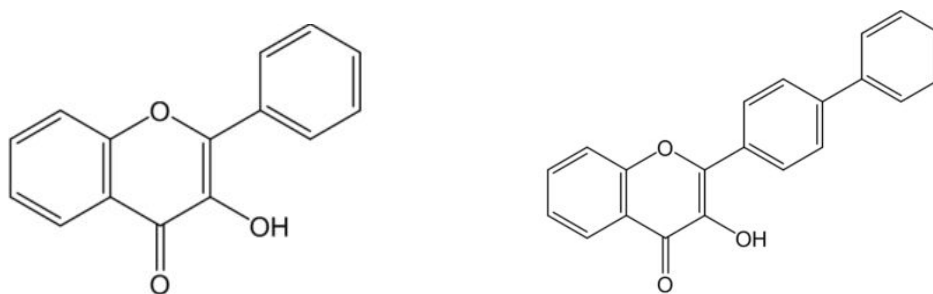


Figure VI.2 : Formules topologiques de la 3-hydroxyflavone et de la 2-([1,1'-biphényl]-4-yl)-3-hydroxy-4H-chromen-4-one

Par ailleurs, l'ajout de grandes quantités d'exalteurs de diffusion (« diffusion enhancers », abrégé DE) dans des scintillateurs plastiques conduit ces matériaux à mieux recouvrer leurs propriétés émissives. Velmozhnaya *et al.* les a donc associés à un dérivé de 3-HF dans une matrice de polystyrène et a irradié le matériau à une dose de 1000 kGy[20]. Senchishin *et al.* ont dopé un scintillateur plastique avec 0,01 % de caprylate d'étain et 20 % d'oxyde de diphenyle et l'ont soumis à une source de ^{60}Co , dont le débit de dose égale 510 Gy.h^{-1} . Cette formulation chimique a permis au scintillateur de conserver 91 % de son rendement lumineux initial suite à la dose de 28 kGy[21]. Il semblerait que la commercialisation par Amcrys du scintillateur UPS98RH se fonde sur ces travaux. En comparaison, le matériau UPS923A, se composant de polystyrène, de 2 % m de *p*-terphényle et 0,03 % m de POPOP, perd 53 % de son rendement lumineux suite à une dose de 33 kGy[19]. Enfin, d'autres DE ont été ajoutés dans du polystyrène à des réticulants comme le 4,4'-divinylbiphényle (DVDP), pouvant également jouer le rôle de fluorophore primaire[22]. Le scintillateur composé de 25 % m de *p*-xylène comme DE et 3 % m de DVDP comme agent de réticulation détient le meilleur rendement lumineux : celui-ci s'élève à 82 % du BC-408, mais peut-être au détriment de la tenue mécanique du matériau, altéré par l'ajout élevé de solvant.

La littérature révèle ainsi les modifications chimiques opérées pour que le matériau final tienne le mieux aux radiations. Le critère de performance est immanquablement le rendement lumineux, accompagné éventuellement du spectre d'émission et de temps de décroissance associés. Or, la discrimination n/γ n'a jamais été étudiée. En outre, peu d'articles tentent d'élucider les changements physico-chimiques ayant lieu dans les scintillateurs causés par l'irradiation.

Les travaux réalisés au laboratoire s'attachent à décrire l'influence d'une irradiation conséquente sur les propriétés de discrimination n/γ , et d'en extraire, grâce à des analyses complémentaires, une analyse physico-chimique des processus se déroulant lors de l'irradiation.

V.2.3. Matériel et stratégie d'expérience

Les scintillateurs plastiques employés pour cette expérimentation sont ceux de l'étude de reproductibilité et sont dénommés REP. Pour rappel, 15 scintillateurs plastiques ont été préparés au LCAE par deux opérateurs. Leur géométrie est cylindrique, et mesure 28 mm de diamètre par

VI.2. Influence d'une irradiation sur les propriétés de discrimination neutron/gamma d'un scintillateur plastique

15 mm d'épaisseur. Lors de l'étude de l'influence de la préparation chimique, ils ont été caractérisés selon leur spectre d'émission, leur temps de décroissance, leur rendement lumineux et leur pouvoir discriminant.

L'irradiation est effectuée aux moyens d'un irradiateur Gammacell® 220 Excel délivrant environ 3220 Gy.h^{-1} et disponible au LNHB, laboratoire de métrologie du CEA. Les 12 sources ^{60}Co incluses dans l'irradiateur sont disposées dans des tubes en inox et encapsulées dans l'aluminium ; elles permettent de délivrer une dose uniforme à l'isocentre. La chambre d'irradiation de l'appareil est cylindrique et mesure 20 cm de hauteur et 7 cm de rayon. Compte-tenu de leur volume, les scintillateurs plastiques peuvent alors être irradiés par paire sans craindre de recevoir une dose différente. La Figure VI.3 cartographie les isodoses en fonction de l'endroit de la chambre d'irradiation de l'instrument. Le scintillateur est représenté au centre, en couleur rouge. Ces isodoses ont été déterminées expérimentalement et confirmées par simulation Monte-Carlo[23]. La température pré et post-irradiation a été enregistrée dans le dessein d'évaluer un facteur de correction de la température, qui s'élève à $0,14 \pm 0,02 \text{ \% } ^\circ\text{C}^{-1}$. Les scintillateurs testés sont maintenus dans un enrobage cylindrique de PMMA d'épaisseur 5 mm afin d'assurer l'équilibre électronique.

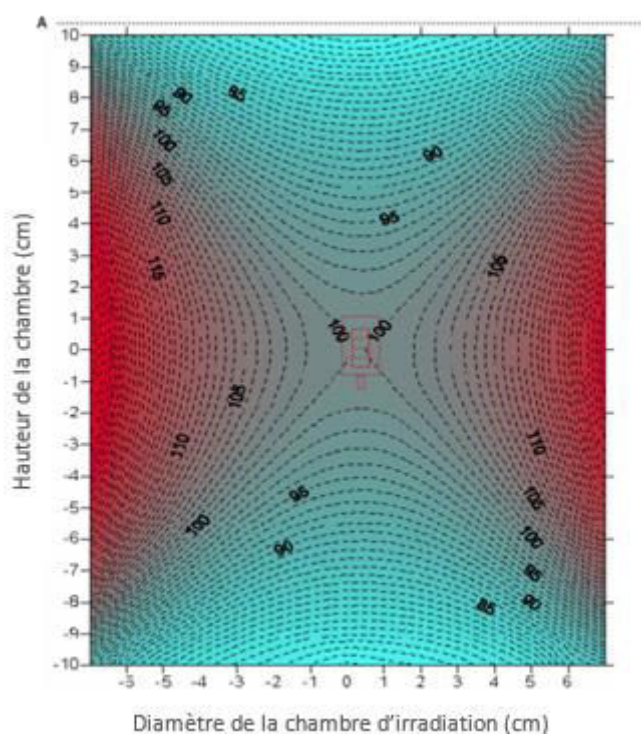


Figure VI.3 : Cartographie des isodoses (kerma dans l'air) reçues en différents points de la chambre d'irradiation de l'irradiateur Gammacell®

La caractérisation des matériaux plastiques irradiés se constitue du recueil et/ou de l'évaluation de :

- spectres d'émission, en fluorescence ou en radioluminescence,

- temps de décroissance par TCSPC,
- spectres gamma, pour la détermination du rendement lumineux relatif,
- discrimination n/γ avec l'évaluation de la FoM,
- spectres de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE),
- Chromatographie sur Couche Mince (CCM),
- spectrométrie de masse.

Hormis les trois dernières caractérisations, toutes ont été longuement détaillées dans le chapitre II. La technique de RPE a été découverte par Zavoisky en 1945[24]. Elle met en exergue les radicaux créés et leur évolution dans le temps[25]. Lors des irradiations, nous mesurons l'amplitude maximale des spectres de RPE en fonction du temps de recouvrement et nous attachons à corrélérer les résultats avec ceux de discrimination n/γ. La RPE est réalisée avec un spectromètre Bruker Elexsys E500. Elle nécessite de faibles volumes d'échantillons (environ 8 mm³). La chromatographie sur couche mince permet l'analyse qualitative de molécules suivant leur polarité. Enfin, la spectrométrie de masse se définit comme technique d'analyse identifiant les molécules par leur masse et caractérisant leur structure chimique. Ici, la spectrométrie de masse à haute résolution est réalisée à l'aide du spectromètre Wevo G2-XS QTof, dont le mode d'ionisation est positif.

Les expériences ont ainsi consisté à irradier 6 scintillateurs plastiques REP ainsi qu'un EJ-200 de dimensions identiques pour la comparaison avec un scintillateur commercial. Nous avons fixé la dose maximale à 10 kGy, qui correspond à la limite énoncée par le cahier des charges du projet Nessyned. Grâce aux nombreuses caractérisations pour lesquelles le matériel a été décrit, nous examinons l'influence de la dose et du temps de recouvrement sur les propriétés émissives et discriminantes des matériaux.

VI.2.4. Résultats

La première campagne de mesure s'est attachée à mesurer l'altération de la réponse lumineuse des matériaux plastiques causés par une irradiation conséquente. Pour ce faire, nous avons relevé la position du front Compton et sa largeur à mi-hauteur (FWHM) de chaque spectre γ enregistré en fonction de la dose pour le scintillateur n°1 : la Figure VI.4 illustre les résultats. Les lignes ne servent qu'à guider l'œil.

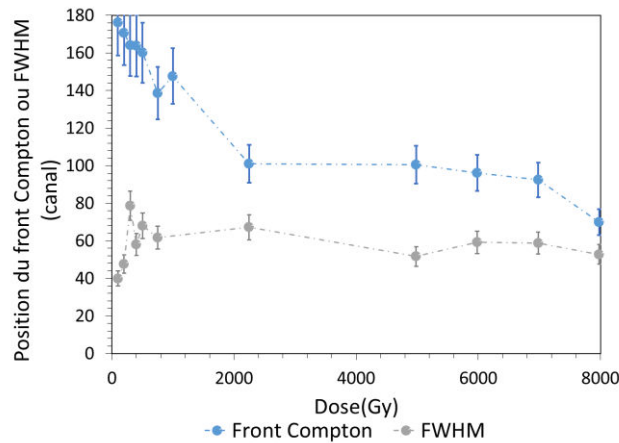


Figure VI.4 : Position du front Compton et largeur à mi-hauteur en fonction de la dose cumulée dans le scintillateur

Nous constatons une baisse sensible mais régulière du rendement lumineux en fonction de la dose cumulée dans le scintillateur 1, tandis que la FWHM évolue peu. En conséquence, la résolution énergétique du scintillateur irradié évolue de 23 % à dose nulle à 63 % à 8 kGy (7,981(135) kGy exactement). Le rendement lumineux du matériau est diminué de 60 % après ces 8 kGy, ce qui ne satisfait pas la clause du cahier des charges. Une mesure de spectrométrie gamma a ensuite été effectuée 2 jours après l'irradiation. Elle a révélé le recouvrement partiel de la scintillation du matériau, puisque le rendement lumineux s'accroît de 39 %. Précisons que la conservation des scintillateurs pendant les deux jours qui ont suivi l'irradiation a été réalisée dans un environnement sans lumière, sous air et à une température stable de 20 °C.

Par ailleurs, quelques mesures de discrimination n/γ ont été menées lors de l'irradiation. Précisons que toutes les valeurs de FoM évaluées dans cette étude sont moyennes, car elles ont été estimées sur la gamme énergétique totale (soit entre 0 et 40 V.ns). La première mesure réalisée avant irradiation a signalé la très faible capacité du scintillateur à discriminer les neutrons rapides des photons gamma, comme l'indique la Figure VI.5. Après une dose délivrée de 9,981 kGy, le pouvoir discriminant du matériau grimpe à 0,59. 5 jours après la dernière irradiation, la valeur de FoM s'est encore accrue. Bien sûr, il faut tenir compte des incertitudes concernant la FoM, qui ont déjà été détaillées dans le chapitre II. Quoiqu'il en soit, l'accroissement de la FoM est indéniable puisqu'elle dépasse les incertitudes associées : l'irradiation et le temps de recouvrement impactent donc les propriétés discriminantes du scintillateur.

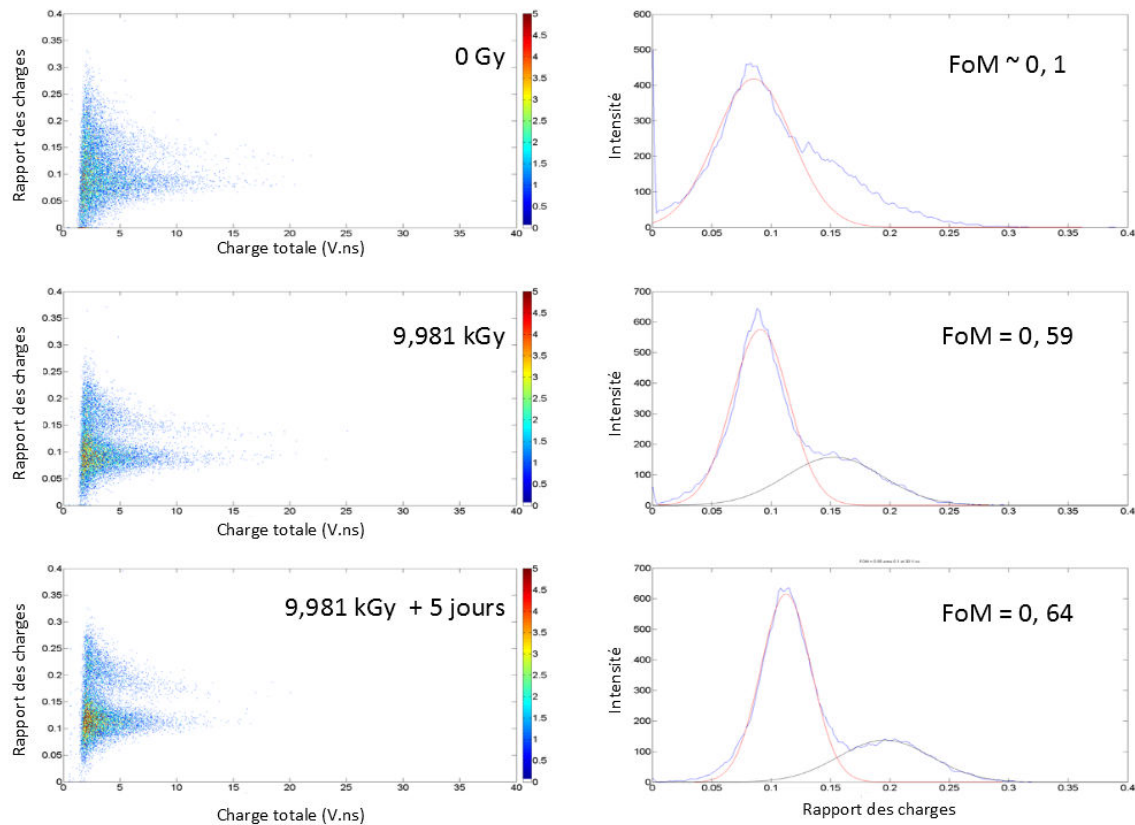


Figure VI.5 : Diagrammes bi-paramétriques et coupes PSD associées du scintillateur 1 soumis à différentes valeurs de dose cumulée

Une seconde campagne de mesures s'est alors focalisée sur les variations de FoM lorsque le scintillateur est irradié. Pour ce faire, nous avons sélectionné 5 scintillateurs plastiques REP. 4 scintillateurs plastiques ont été préparés par un premier opérateur (numérotés de 3 à 6), tandis que le numéro 12 a été synthétisé par un second opérateur. Ce dernier scintillateur ne présentait d'ailleurs aucune capacité à discriminer les neutrons rapides des photons γ . Les matériaux ont été irradiés à deux valeurs de dose cumulée : 1 et 10 kGy. La spectrométrie γ et la discrimination n/ γ ont été effectuées après chaque valeur de dose délivrée. L'étude de reproductibilité des scintillateurs développée dans le chapitre IV donne les valeurs de référence à dose nulle. Par ailleurs, l'EJ-200 a suivi le même protocole de caractérisation que les scintillateurs REP. Rappelons que ce matériau commercialisé par Eljen Technology détient un rendement lumineux convenable ($10000 \text{ ph.MeV}^{-1}$) mais qu'il n'accomplit aucune discrimination n/ γ par forme d'impulsion.

Lors de l'irradiation, nous constatons un jaunissement des scintillateurs qui disparaît progressivement après irradiation. Celui-ci est illustré en Figure VI.6 pour les scintillateurs n° 3 et 4.

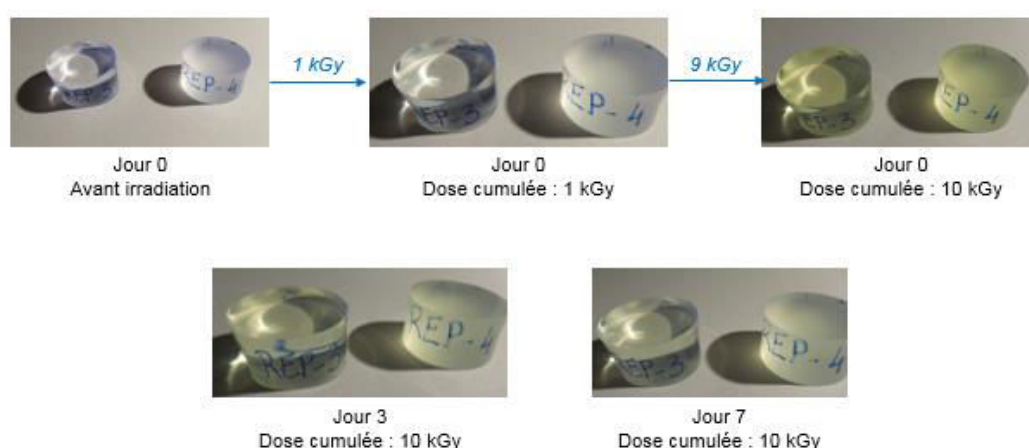


Figure VI.6 : Photographies des scintillateurs REP 3 et 4 irradiés puis après un temps de recouvrement

La Figure VI.7 reproduit le facteur de mérite en fonction de la dose cumulée dans les scintillateurs REP (haut), ainsi qu'en fonction du temps de recouvrement (bas). Précisons que tous les matériaux ont été conservés sous air et dans le noir après irradiation. Les lignes tracées ne servent qu'à guider l'œil.

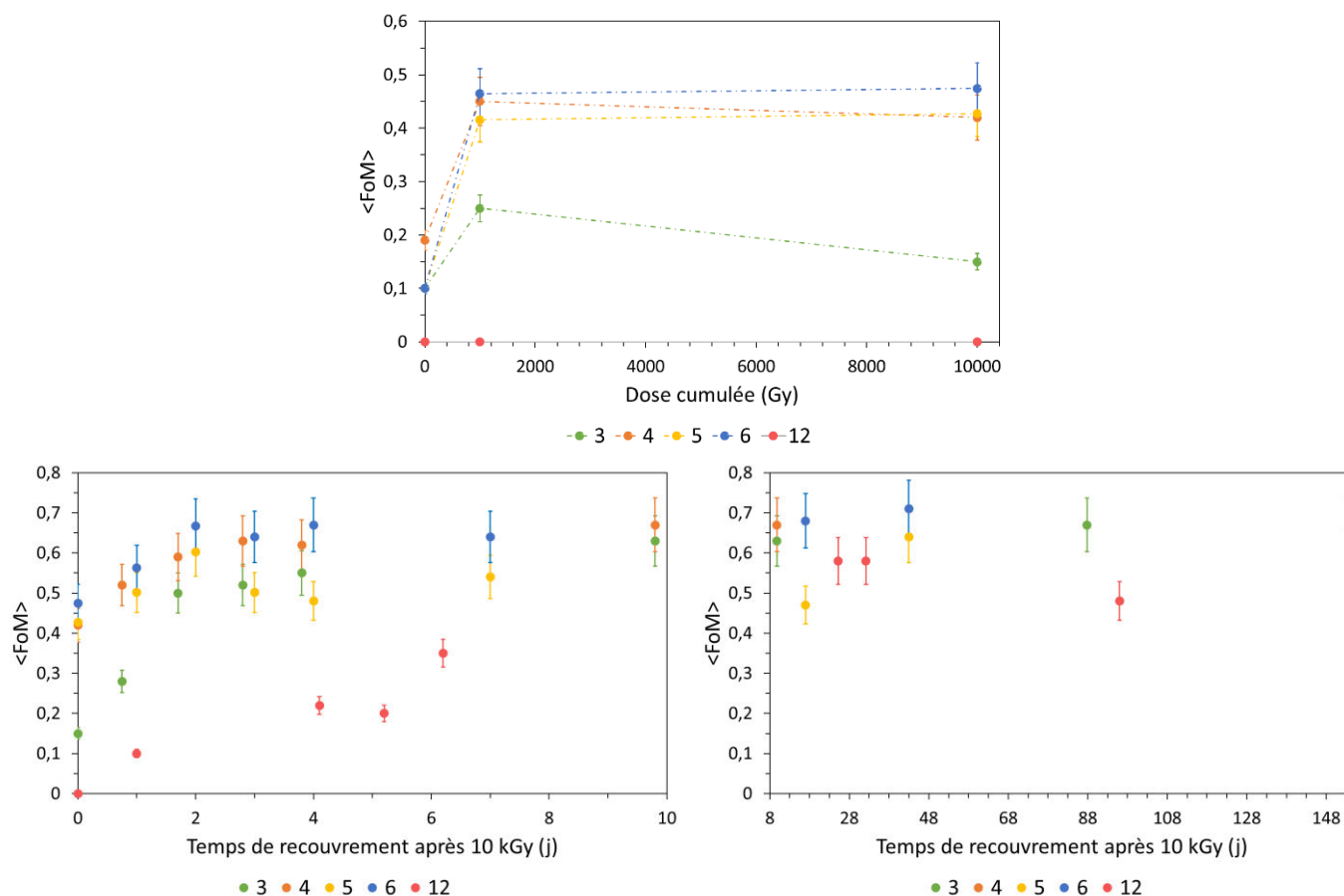


Figure VI.7 : (Haut) FoM moyennée en fonction de la dose cumulée. - (Bas) FoM moyennée en fonction du temps de recouvrement.

L'expérience démontre que le phénomène d'accroissement de la FoM selon la dose est reproductible : la tendance est identique pour les 4 scintillateurs plastiques discriminant à dose nulle. En revanche, l'irradiation du scintillateur 12 à 1 puis 10 kGy ne lui permet pas de discriminer les neutrons des photons γ . Enfin, la discrimination n/ γ est améliorée selon le temps de recouvrement des scintillateurs jusqu'à atteindre une valeur de saturation, et ce pour les 5 scintillateurs plastiques. Le matériau n°12 révèle une capacité à discriminer presque aussi forte que ses équivalents.

Dans ce cadre, nous nous sommes interrogés sur les propriétés de discrimination n/ γ de l'EJ-200 après irradiation. Une mesure avant irradiation a montré une très faible capacité du scintillateur à séparer les neutrons des photons gamma (cf. Figure VI.8 à gauche). L'irradiation à 10 kGy et 24 heures de repos n'ont fait naître aucune propriété discriminante après une trentaine de jours de recouvrement.

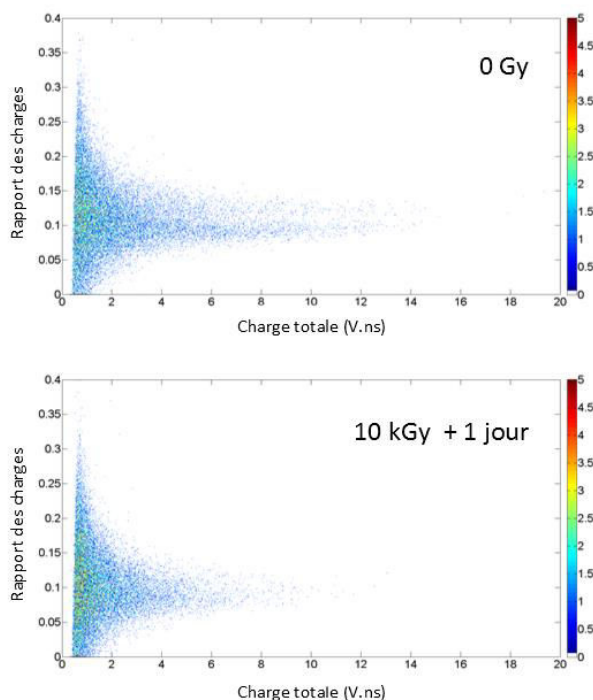


Figure VI.8 : Diagrammes bi-paramétriques de l'EJ-200 avant irradiation (haut) et après 10 kGy et 24 heures de recouvrement (bas)

Comme lors de l'étude précédente, les travaux ont également porté sur le suivi du rendement lumineux pendant et après irradiation. Les résultats sont présentés en Figure VI.9. De même que pour la discrimination n/γ , les résultats de spectrométrie γ concernant les 5 échantillons REP et l'EJ-200 démontrent une harmonie certaine. Le plus étonnant car le moins intuitif est la diminution – ici apparemment régulière – du rendement lumineux selon la dose délivrée aux matériaux alors que la FoM augmente. D'ailleurs, l'échantillon 5 et l'EJ-200 affichent un rendement lumineux légèrement plus important après avoir été exposé à 1 kGy. Ce léger accroissement, pour lequel le ratio des fronts Compton vaut 1,03 à 1 kGy, figure dans les incertitudes de mesure. Nous ne pouvons donc pas statuer quant à cette augmentation, mais nous pouvons quand même confirmer qu'1 kGy n'impacte pas le scintillateur. Par ailleurs, l'EJ-200 semble recouvrer ses propriétés émissives plus rapidement que les autres scintillateurs : il retrouve effectivement 90 % de son rendement lumineux initial après 5 jours post-irradiation, tandis que les échantillons du laboratoire ne retrouvent que 55 à 72 % de leurs propriétés émettrices au bout de 5 jours de recouvrement. Les échantillons 5 et 6 récupèrent respectivement 71 et 76 % de leur rendement lumineux initial après 43 jours de recouvrement. Enfin, au bout de 154 jours après la dernière irradiation, le scintillateur n°3 recouvre 87 % de son rendement lumineux initial. Le recouvrement beaucoup plus rapide de l'EJ-200 par rapport aux scintillateurs REP peut s'expliquer par la différence de composition chimique, notamment en termes de concentration du fluorophore primaire : celui-ci serait présent à hauteur de 3 % m dans l'EJ-200, tandis qu'il est incorporé à plus de 15 % m dans les matériaux REP[26].

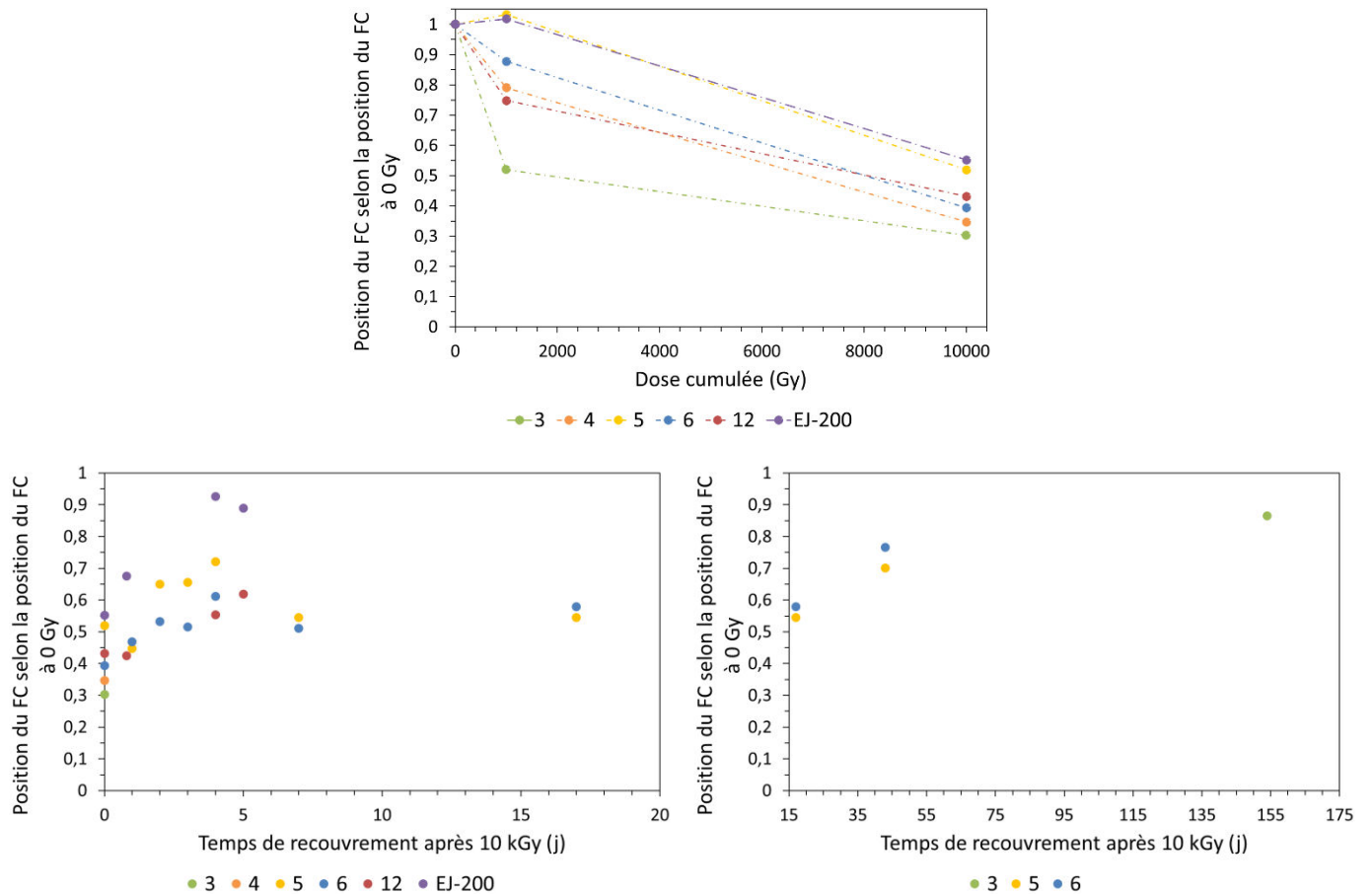


Figure VI.9 : Position du front Compton relative à la position du front Compton à dose nulle en fonction :
de la dose cumulée (haut), du temps de recouvrement (bas)

Le jaunissement des matériaux associé à la chute du rendement lumineux ainsi qu'à la hausse du pouvoir discriminant laisse supposer une formation de radicaux libres, des centres colorés et/ou la création de nouvelles espèces qui réabsorberaient les photons émis. D'ailleurs, le spectre d'absorption a été modifié après irradiation (cf. Figure VI.10). Le scintillateur absorbe davantage notamment entre 400 et 450 nm, *i.e.* dans le domaine de transparence du matériau et également dans la gamme de longueurs d'onde pour laquelle la conversion photon-photoélectron par le PMT est maximale. La baisse de rendement lumineux en découlerait.

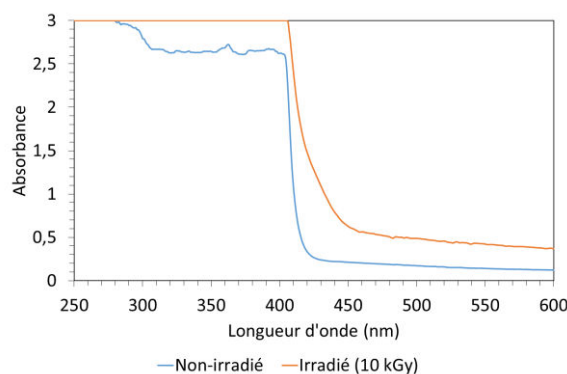


Figure VI.10 : Spectres d'absorption avant et après irradiation d'un scintillateur REP

Des examens complémentaires ont été menés dans le dessein d'appréhender les processus physico-chimiques ayant lieu lors de l'irradiation. La Résonance Paramagnétique Electronique met en évidence la formation de radicaux libres et leur recombinaison dans le temps. Nous avons donc testé 6 échantillons de 8 mm³ que nous avons découpés du scintillateur REP n°7, en avons irradié 3 à 1 kGy (numérotés de 1 à 3) et 3 à 10 kGy (numérotés de 4 à 6). La RPE a révélé l'existence de radicaux libres. Pour une irradiation d'1 kGy, l'amplitude maximale des spectres de RPE corrigée par la masse de l'échantillon s'annule au bout de 29 h, tandis qu'elle s'éteint au bout d'une centaine d'heures pour les échantillons irradiés à 10 kGy, comme l'indique la Figure VI.11. Les incertitudes ne figurent volontairement pas sur les graphes, car elles valent moins d'1 % de l'amplitude RPE pour des spectres acquis peu de temps après l'irradiation. Le jaunissement des matériaux est donc probablement lié à la formation de radicaux libres. Or, les scintillateurs retrouvent leur couleur d'origine en 5 jours environ, alors que les amplitudes de spectres RPE s'estompent au bout d'une centaine d'heures au maximum. La cause est certainement liée au volume des échantillons.

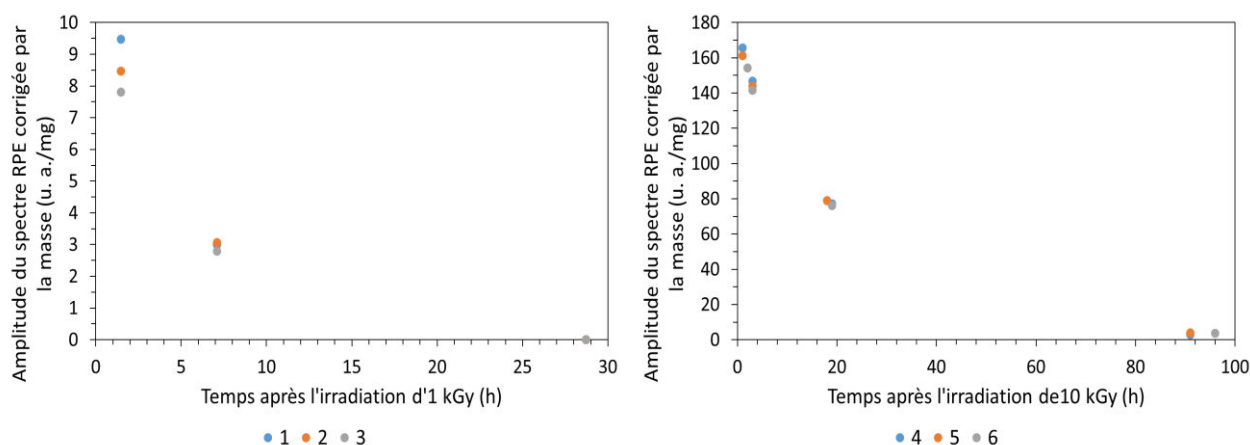


Figure VI.11 : Amplitude du spectre de RPE corrigée par la masse de l'échantillon. Échantillons 1, 2 et 3 irradiés à 1 kGy (gauche); échantillons 4, 5 et 6 irradiés à 10 kGy (droite).

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons entrepris d'irradier un nouveau scintillateur REP (n°14), puis de le découper en échantillons après irradiation seulement. Plusieurs échantillons de faible volume (égal à 8 mm³ comme dans l'expérience précédente) sont découpés dans le scintillateur REP. Les 3 échantillons découpés après avoir été exposés à 10 kGy montrent un comportement strictement identique : l'amplitude spectrale normalisée par la masse est réduite de 50 % au bout de 15 h, et plus aucun signal RPE n'est émis au bout de 3 jours. Ainsi, le volume dans lequel sont diffusés les radicaux influence le temps de recombinaison. En outre, nous avons vérifié que les scintillateurs préparés par le deuxième opérateur (et qui ne discriminent pas les neutrons des photons γ) étaient sujets, eux aussi, à la formation de radicaux libres. Les spectres RPE post-irradiation recueillis sont de forme identique à celle des scintillateurs discriminants. Par conséquent, les radicaux libres sont entourés d'un même environnement atomique et se recombinent. Etant donné que la diffusion est largement influencée par la température, les échantillons de RPE sont tous conservés à 20 °C hors expérience.

La radioluminescence a également été réalisée pour un scintillateur avant et après irradiation et est présentée en Figure VI.12. Avant irradiation, le spectre est celui du fluorophore secondaire (ici, le POPOP), car celui-ci se voit transférer les excitons du fluorophore primaire par transfert de Förster principalement. En revanche, le spectre après irradiation n'a plus la même forme, et est centré sur 454 nm (contre 424 nm pour le précédent). Ce nouveau spectre serait la corrélation de deux spectres : celui de POPOP et celui d'une nouvelle molécule fluorescente, causant un déplacement bathochrome du spectre d'émission.

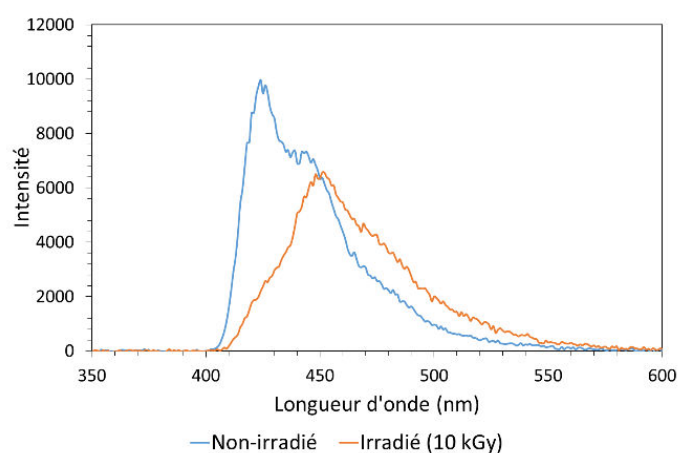


Figure VI.12 : Spectres de radioluminescence d'un scintillateur REP avant et quelques jours après irradiation

Afin de s'assurer de la création d'une nouvelle molécule, nous avons réalisé des mesures de TCSPC variant en longueur d'onde nommées TRES (« Time Resolved Emission Spectroscopy » en anglais). Deux expériences de TRES sont réalisées avec deux diodes laser excitant le matériau : l'une à 274 nm sonde le système ternaire et notamment le transfert entre fluorophores primaire et secondaire, l'autre à 368 nm obtient la réponse du fluorophore secondaire uniquement. La gamme de longueurs d'onde s'étend de 410 à 550 nm. Pour une excitation à 274 nm, les temps de décroissance recueillis à chaque pas de longueur d'onde valent tous 10 ns environ. Cela correspond à l'émission du fluorophore primaire non irradié, qui est plus

lente que le fluorophore secondaire. Si un changement physico-chimique avait affecté le fluorophore primaire, le temps de décroissance aurait été altéré. Or, tel n'est pas le cas. En excitant le matériau à 368 nm, le déclin mesure 2 ns en moyenne. Or, nous constatons une différence entre les longueurs d'onde limites digne d'être relevée :

$$(\tau_{550\text{ nm}} - \tau_{410\text{ nm}})_{\text{irradié}} = 0,77\text{ ns} \quad \text{et} \quad (\tau_{550\text{ nm}} - \tau_{410\text{ nm}})_{\text{non irradié}} = 0,47\text{ ns}$$

La différence de réponse n'est pas due à l'incertitude associée à l'instrument, car nous l'avons contrôlée avec une solution de {cyclohexane + POPOP}. L'hypothèse de la formation d'une nouvelle molécule peut être avancée. Comme les différences de déclin l'indiquent, la molécule nouvellement créée serait un dérivé du fluorophore secondaire.

La chromatographie sur couche mince analyse de manière qualitative les molécules en les séparant suivant leur polarité. Afin de mener à bien l'expérience, un scintillateur REP est broyé puis filtré avec du méthanol et du dichlorométhane. L'objectif est d'enlever toute trace de polymère. Dans la zone de basse polarité ($R_f > 0,7$) figure un point, qui est la contribution du fluorophore primaire. Il n'y a aucune contribution d'éventuels dérivés bien que le fluorophore primaire soit introduit en grande concentration. En revanche, la zone de polarité moyenne ($R_f \approx 0,5$) révèle deux points : le fluorophore secondaire et un dérivé de ce fluorophore (cf. Figure VI.13).

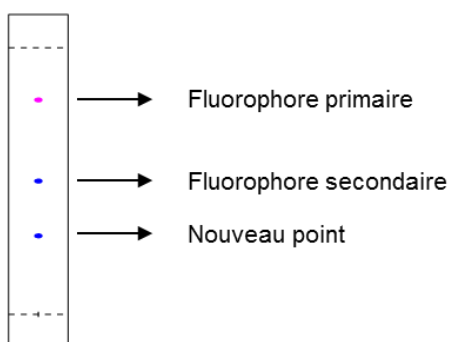


Figure VI.13 : Illustration de la chromatographie sur couche mince réalisée sur le scintillateur REP broyé et filtré

La spectrométrie de masse haute résolution est alors employée afin d'identifier la nature du dérivé engendré par l'irradiation. Les rapports de la masse et du nombre atomique indiquent la présence de fragments répertoriés dans le Tableau VI.1. La littérature fait d'ailleurs état de petits fragments comme H_2 , C_2H_2 et C_3H_5 . Un schéma réactionnel représenté en Figure VI.14 a été réalisé pour expliquer la formation du formimide et de l'anhydride formique obtenus. La première étape serait une oxydation. Le mécanisme réactionnel est plus largement expliqué dans l'article paru récemment [27].

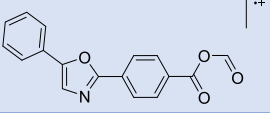
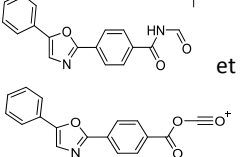
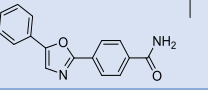
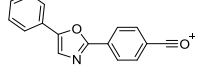
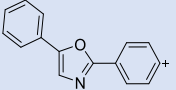
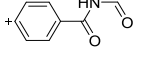
m/z	Fragment possible
293	
292	 et
264	
248	
220	
148	

Tableau VI.1 : Liste des fragments possibles du scintillateur REP identifiés par spectrométrie de masse haute résolution

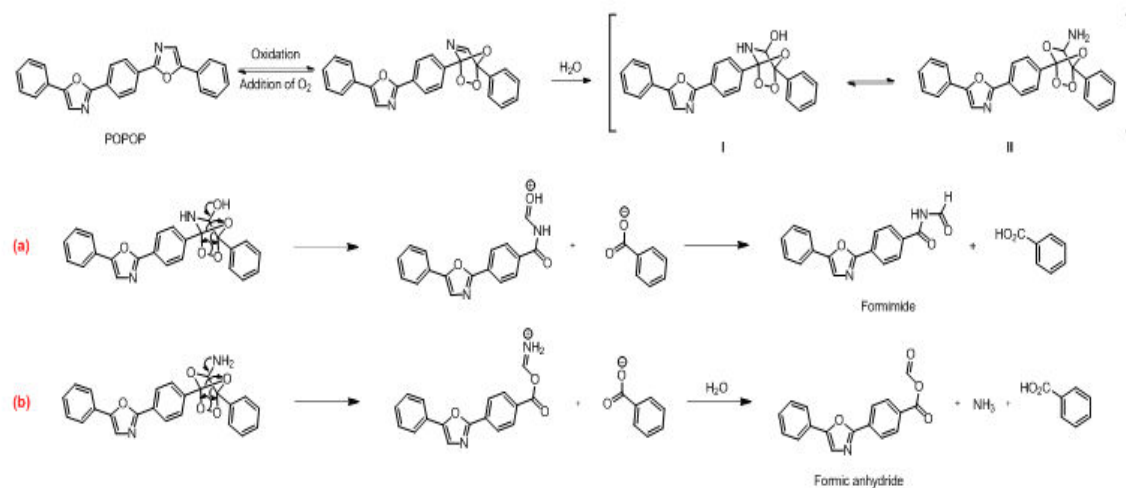


Figure VI.14 : Schéma réactionnel proposé pour expliquer les fragments obtenus en spectrométrie de masse

VI.2.5. Conclusions

Nous présentons ici les résultats d'une série d'expériences portant sur l'influence d'une irradiation conséquente sur les propriétés discriminantes des scintillateurs plastiques. Les matériaux plastiques irradiés à 1 puis 10 kGy cumulés sont des systèmes ternaires préparés au laboratoire de géométrie cylindrique et de dimensions 28 mm x 15 mm. Les résultats ont été comparés avec ceux d'un EJ-200 de mêmes dimensions. Les travaux ont démontré que les propriétés discriminantes des scintillateurs dont la composition chimique sait séparer les neutrons des γ sont fortement affectées par l'irradiation. En effet, celles-ci sont meilleures après les doses d'1 et 10 kGy cumulées, alors que le rendement lumineux chute progressivement. Ces observations ont été constatées pour tous les scintillateurs du laboratoire. Par ailleurs, le temps post-irradiation (nommé temps de recouvrement) améliore la FoM, jusqu'à une valeur limite. L'hypothèse que nous avons formulée est celle de la formation de radicaux libres, dont la recombinaison pourrait expliquer l'amélioration de la FoM. Elle expliciterait également le jaunissement des scintillateurs suite à leur irradiation. Nous avons authentifié la présence de radicaux libres dans les matériaux grâce à la RPE. Les mesures nous ont appris que la recombinaison des radicaux rendait aux matériaux leur couleur d'origine. Du reste, la radioluminescence et la TCSPC par TRES ont révélé la formation probable d'un dérivé de fluorophore, ce qu'a confirmé la CCM. Enfin, la spectrométrie de masse a pu expliciter la production d'un dérivé du fluorophore secondaire.

Ainsi, le fluorophore secondaire joue un rôle considérable pour la discrimination n/ γ des scintillateurs plastiques lors de leur irradiation, ce que Zorn avait mis en exergue une quinzaine d'années auparavant[10]. La corrélation de ces travaux avec ceux portant sur l'influence du fluorophore secondaire sur les propriétés discriminantes d'un scintillateur plastique nous permet d'affirmer que le dérivé du fluorophore secondaire créé améliore les capacités discriminantes des matériaux. Enfin, elle nous confirme le rôle plus qu'important du fluorophore secondaire dans la discrimination n/ γ des scintillateurs plastiques. Les travaux décrits dans ce chapitre ont fait l'objet d'une publication [27].

Bibliographie du chapitre VI

- [1] I. M. Rozman, "Temperature dependence of the luminescence efficiency of polystyrene plastic scintillators," *Bull. Acad. Sci. Phys. Ser.*, vol. 22, pp. 48–57, 1958.
- [2] Z.-M. Wang, Y.-H. Yu, Z.-Y. Sun, K. Yue, D. Yan, Y.-J. Zhang, Y. Zhou, F. Fang, W.-X. Huang, and J.-L. Chen, "Temperature dependence of the plastic scintillator detector for DAMPE," *Chinese Phys. C*, vol. 41, no. 1, pp. 1–7, 2017.
- [3] S. Beddar and L. Beaulieu, *Scintillation dosimetry*. 2016.
- [4] E. Jeenicke, P. Liaud, B. Vignon, and R. Wilson, "Sensitivity of organic liquid scintillators to magnetic fields," *Nucl. Instruments Methods*, vol. 126, pp. 459–463, 1975.
- [5] M. Binder, C. E. Swenberg, and N. E. Geacintov, "Time resolved magnetic field modulation of alpha-particle induced scintillation in organic crystals," *Phys. Stat. Sol.*, vol. 97, pp. 21–26, 1980.
- [6] S. Stefanowicz, H. Latzel, L. R. Lindvold, C. E. Andersen, O. Jäkel, and S. Greilich, "Dosimetry in clinical static magnetic fields using plastic scintillation detectors," *Radiat. Meas.*, vol. 56, pp. 357–360, 2013.
- [7] R. Horisberger, "Technical proposal for the upgrade of the CMS detector through H2020," 2010.
- [8] Saint-Gobain, "BC-400, BC-404, BC-408, BC-412, BC-416." [Online]. Available: <http://www.crystals.saint-gobain.com/sites/imdf.crystals.com/files/documents/sgc-bc400-404-408-412-416-data-sheet.pdf>.
- [9] V. D. Bezuglii and L. L. Nagornaya, "Effect of radiation on the stability of plastic scintillators," *J. Nucl. Energy Parts A/B*, vol. 19, no. 1964, pp. 490–494, 1965.
- [10] C. Zorn, "A pedestrian's guide to radiation damage in plastic scintillators," *Nucl. Phys. B Proc. Suppl.*, vol. 32, no. C, pp. 377–383, 1993.
- [11] K. F. Johnson and H. L. Whitaker, "Temperature treatment of plastic scintillator affects radiation hardness," *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A*, vol. 301, no. 2, pp. 372–375, 1991.
- [12] Z. Li, W. Chong, H. Yuekun, Z. Xiaojian, S. Feng, S. Zhijia, W. Jinjie, A. Zhenghua, Z. Yuda, Z. Ziping, and W. Yifang, "Properties of plastic scintillators after irradiation," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 552, no. 3, pp. 449–455, 2005.
- [13] O. A. Gunder, N. I. Voronkina, and I. V. Kopina, "Structural peculiarities and radiation damage," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 42, no. 4, pp. 320–322, 1995.
- [14] A. Quaranta, A. Vomiero, S. Carturan, G. Maggioni, and G. Della Mea, "New high radiation resistant scintillating thin films," *Synth. Met.*, vol. 138, no. 1–2, pp. 275–279, 2003.

- [15] A. Quaranta, S. Carturan, T. Marchi, A. Antonaci, C. Scian, V. L. Kravchuk, M. Degerlier, F. Gramegna, and G. Maggioni, "Radiation hardness of polysiloxane scintillators analyzed by ion beam induced luminescence," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 268, no. 19, pp. 3155–3159, 2010.
- [16] M. Dettmann, V. Herrig, J. Maldonis, J. Neuhaus, D. Shrestha, P. Rajbhandari, Z. Thune, M. Been, M. Martinez-Szewczyk, V. Khristenko, Y. Onel, and U. Akgun, "Radiation hard plastic scintillators for a new generation of particle detectors," *J. Instrum.*, vol. 12, no. 3, pp. 1–7, 2017.
- [17] C. Zorn, M. Bowen, S. Majewski, J. Walker, R. Wojcik, C. Hurlbut, and W. Moser, "Pilot study of new radiation resistant plastic scintillators doped with 3-HF," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A*, vol. 273, pp. 108–116, 1988.
- [18] P. Destruel, M. Taufer, C. D'Ambrosio, C. Da Via, J. P. Fabre, J. Kirkby, and H. Leutz, "A new plastic scintillator with large stokes shift," *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A*, vol. 276, no. 1–2, pp. 69–77, 1989.
- [19] Y. A. Gurkalenko, P. N. Zhmurin, V. N. Lebedev, V. N. Pereymak, and O. V. Svidlo, "Radiation-hard plastic scintillators with 3-hydroxyflavone derivatives," *Funct. Mater.*, vol. 23, no. 1, pp. 40–44, 2016.
- [20] E. S. Velmozhnaya, Y. A. Gurkalenko, D. A. Eliseev, P. N. Zhmurin, V. N. Lebedev, and V. N. Pereymak, "The new radiation-hard plastic scintillators with diffusion enhancers and 3-hydroxyflavone derivatives," *Funct. Mater.*, vol. 23, no. 4, pp. 650–656, 2016.
- [21] V. G. Senchishin, F. Markley, V. N. Lebedev, V. E. Kovtun, V. S. Koba, A. V. Kuznichenko, V. D. Tizkaja, J. A. Budagov, G. Bellettini, V. P. Seminozhenko, I. I. Zalubovsky, and I. E. Chirikov-Zorin, "A new radiation stable plastic scintillator," *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A*, vol. 364, no. 2, pp. 253–257, 1995.
- [22] E. S. Velmozhnaya, Y. A. Gurkalenko, D. A. Eliseev, P. N. Zhmurin, V. N. Lebedev, and V. N. Pereymak, "The mechanical strength advance of radiation-hard plastic scintillators with diffusion enhancers," *Funct. Mater.*, vol. 22, no. 4, pp. 494–498, 2015.
- [23] T. Garcia, M. Lin, I. Pasquié, and V. Lourenço, "A methodology for choosing parameters for ESR readout of alanine dosimeters for radiotherapy," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 78, no. 9, pp. 782–790, 2009.
- [24] E. Zavoisky, "Spin-magnetic resonance in paramagnetics," *J. Phys. USSR*, vol. 3, no. 9, pp. 211–245, 1945.
- [25] J. A. Weil and J. R. Bolton, *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications, Second edition*, John Wiley, Hoboken, NJ, USA, 2006.
- [26] P. Blanc, M. Hamel, C. Dehé-Pittance, L. Rocha, R. B. Pansu, and S. Normand, "Neutron/gamma pulse shape discrimination in plastic scintillators: Preparation and characterization of various compositions," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 750, pp. 1–11, 2014.

[27] E. Montbarbon, M.-N. Amiot, D. Tromson, S. Gaillard, C. Frangville, R. Woo, G. H. V. Bertrand, R. B. Pansu, J.-L. Renaud, and M. Hamel, "Large irradiation doses can improve the fast neutron/gamma discriminating capability of plastic scintillators", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, pp. 28105-28115, 2017.

VII. UNE NOUVELLE THEORIE PHOTOPHYSIQUE

VII.1. Introduction

Le dessein des travaux décrits dans ce chapitre a été de sonder les scintillateurs plastiques afin d'appréhender la photophysique sous-jacente. Comprendre les transferts énergétiques permettrait d'envisager et d'adapter la composition chimique d'un scintillateur plastique selon les besoins : haut rendement lumineux, pouvoir discriminant élevé, ... L'objectif ici étant de relier les expériences photophysiques à celles de discrimination n/γ .

Nous avons pu accéder à la plateforme ELYSE du CNRS d'Orsay et de l'Université Paris-Sud, illustrée sur la Figure VII.1. Elle dispose d'un accélérateur d'électrons unique en Europe. Cet accélérateur, photodéclenché par un laser femtoseconde, délivre des électrons de 4 à 9 MeV[1]. Nos expériences n'ont été réalisées qu'avec le laser et non l'accélérateur d'électrons. La chaîne laser est en réalité composée de deux voies indépendantes : l'une destinée à fournir l'accélérateur et les expériences pompe-sonde en absorption transitoire, l'autre adressée aux montages de photolyse femtoseconde[2]. Nous avons employé ces deux voies distinctes au cours de nos expérimentations.

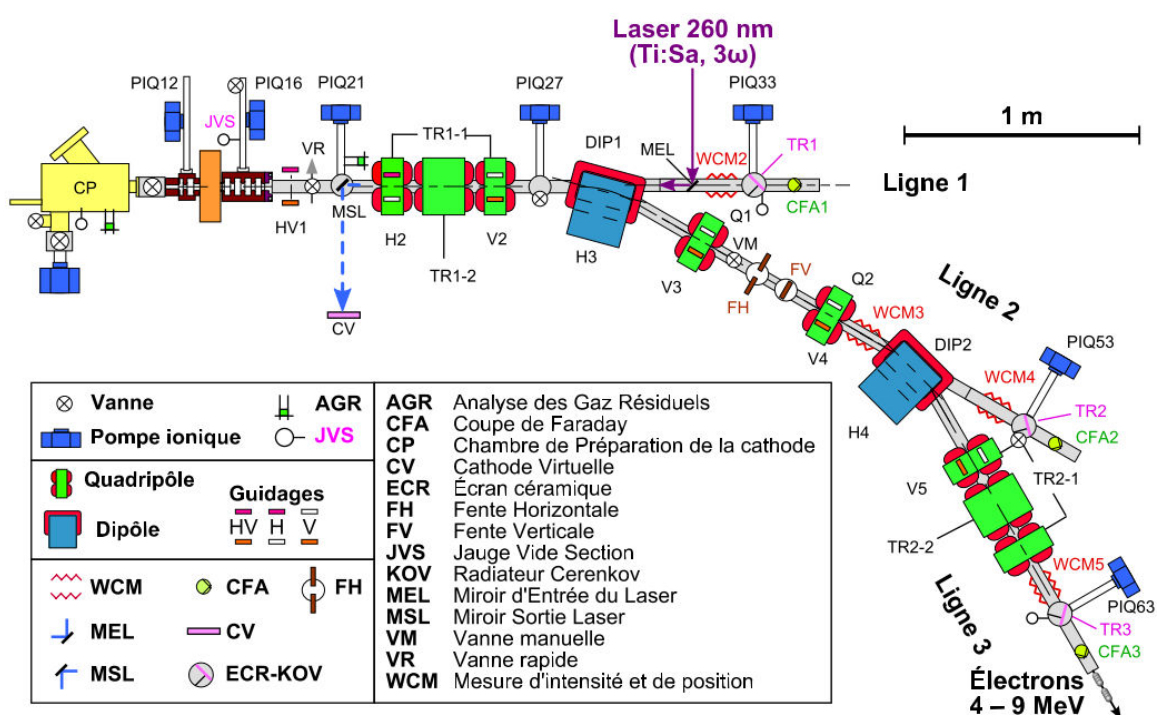


Figure VII.1 : Schéma des éléments présents sur ELYSE

Dans les deux cas, la détection est effectuée aux moyens d'une caméra à balayage de fentes (« streak camera » en anglais) représenté sur la Figure VII.2 - haut[3]. Les signaux d'absorption transitoire ou de fluorescence sont traités par la caméra à balayage de fentes C7700-01 de marque Hamamatsu. Ils passent par une fente et un système de lentilles ; les photons sont convertis en électrons par une photocathode. Ceux-ci sont accélérés par une grille puis défléchis par des électrodes de balayage, et enfin multipliés par une galette de micro-canaux.

La caméra à balayage de fentes permet l'obtention d'une matrice 3D, consignait l'intensité de chaque composante spectrale, la longueur d'onde et le temps dont un exemple est représenté sur la Figure VII.2 – bas (scintillateur liquide ternaire, composé de xylène, 20 % m de biphenyle et 0,1 % m de POPOP). Grâce à cette spectrométrie 3D, nous acquérons deux projections : le spectre (*i.e.* intensité en fonction de la longueur d'onde) et le déclin (*i.e.* intensité en fonction du temps) de l'échantillon testé.

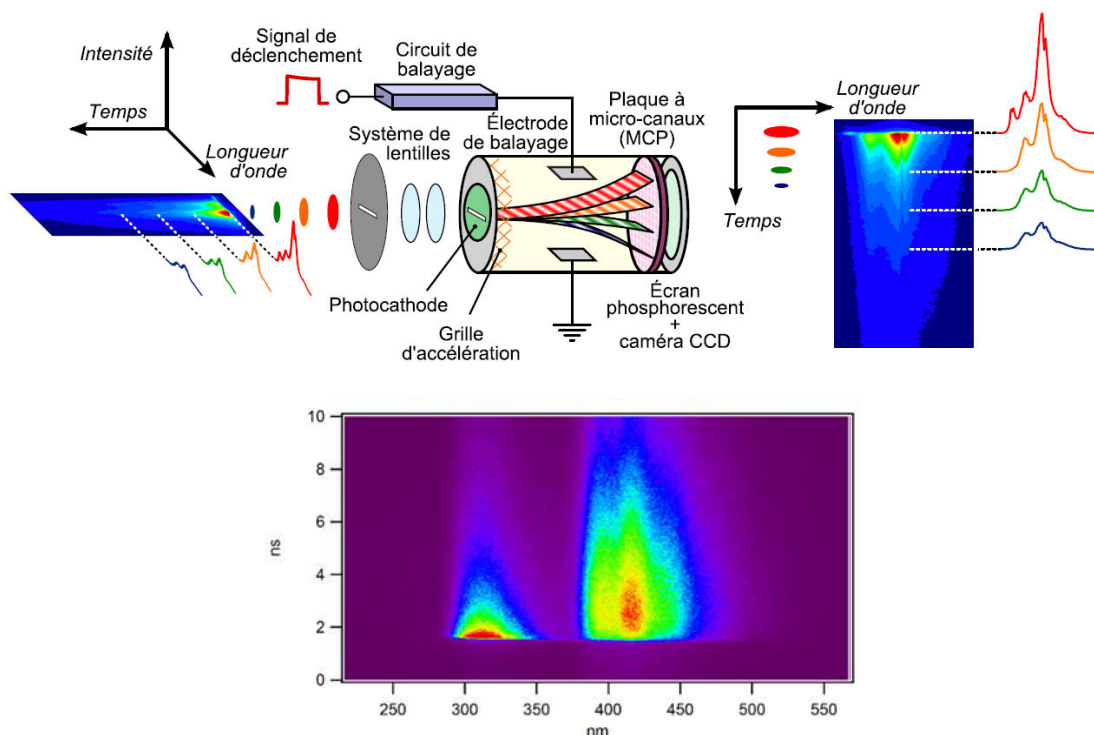


Figure VII.2 : (Haut) Schéma de la caméra à balayage de fentes utilisée à ELYSE[3] - (Bas) Spectre 3D du scintillateur liquide {xylène + 20 % m biphenyle + 0,1 % m POPOP} obtenu avec la caméra à balayage de fentes

Si le déclin est enregistré sur une durée de 10 ns, la résolution temporelle de la caméra à balayage de fentes vaut 150 fs soit $5,36 \cdot 10^{-6}$ fois plus faible que le temps de transit du PMT H11284-MOD que nous employons lors des mesures de spectrométrie γ et discrimination n/γ . Outre l'excellente résolution du détecteur, le laser fournit une énergie à l'échantillon – liquide ou plastique – de plusieurs dizaines de microjoules par impulsion (entre 30 et 50 μJ dans nos expériences détaillées ci-après). Des filtres de densité neutre peuvent être successivement placés devant le faisceau laser pour atténuer sa puissance. La relation liant ces deux entités s'écrit selon l'Équation VII.1, où E_0 est l'énergie sans densité neutre et DN signifie densité neutre :

$$E_{laser} = E_0 \times 10^{-DN}$$

Équation VII. 1

Ces conditions sont-elles vraiment similaires aux expériences de discrimination n/γ ? Car, rappelons-le, le sujet de ce doctorat est la compréhension des phénomènes photophysiques de la discrimination n/γ. Nous avons donc cherché à évaluer le débit volumique de photons délivré par le laser et le débit volumique de neutrons délivré par la source de ²⁵²Cf employée au CEA. Considérons l'énergie maximale délivrée par le laser au cours de nos expériences : 50 μJ. Les photons émis par le laser sont à la longueur d'onde 260 nm, soit 4,77 eV. Nous estimons que le faisceau a un diamètre d'1 mm et que l'impulsion laser mesure 100 fs. Ainsi, le nombre de photons par seconde impactant 1 mm de scintillateur équivaut à 6,55.10¹³ photons.mm⁻¹. Nous calculons finalement le débit volumique de chaque particule. Les valeurs sont référencées dans le Tableau VII.1. Nous considérons que le dépôt d'énergie des photons s'effectue dans un cylindre de rayon égal au rayon du faisceau laser et dont la profondeur est estimée à 10 μm. De même, le dépôt d'énergie des neutrons se réalise dans un cylindre nommé « trace » selon la théorie de Voltz et Laustriat (cf. section I.4.3). La valeur prise pour ce calcul est 5,3.10⁻¹¹ m, ce qui correspond au rayon de Bohr. En conséquence, la densité d'énergie déposée par les neutrons dans une trace vaut 10⁵ fois plus que la densité d'énergie déposée par les photons laser. Précisons que nous avons pris des valeurs moyennes, qui ne nous permettent de ne donner qu'un ordre de grandeur aux calculs effectués. En effet, le rayon de Bohr a été considéré comme rayon du scintillateur excité ; cette valeur serait proche du nanomètre, voire de la centaine de nanomètres. Nous concluons donc que les phénomènes observés sur la plateforme ELYSE seront présents dans les expériences d'irradiation par neutrons. La problématique associée est que la mesure de discrimination n/γ ne délivre qu'une réponse globale des transferts énergétiques du scintillateur testé. C'est pourquoi les expériences de fluorescence et d'absorption transitoire réalisées sur la plateforme ELYSE sont essentielles pour l'appréhension des processus photophysiques.

Enfin, nous pouvons mener des mesures de fluorescence et d'absorption transitoire grâce à cette plateforme, conférant ainsi des informations intéressantes quant aux phénomènes photophysiques ayant lieu dans les échantillons testés.

Type de source	Laser ELYSE	Neutrons de ²⁵² Cf
Nombre de particules émises par impulsion dans un diamètre d'1 mm de scintillateur (impulsion ⁻¹ .mm ⁻¹)	6,55.10 ¹³	1
Energie de la particule (eV)	4,77	(en moyenne) 2,3.10 ⁶
Rayon du scintillateur excité (m)	5.10 ⁻⁴	5,3.10 ⁻¹¹ (rayon de Bohr)
Profondeur du dépôt d'énergie (m)	1.10 ⁻⁵	3,5.10 ⁻⁵ (trace d'un proton)
Volume du dépôt d'énergie (m ³)	7,85.10 ⁻¹²	3,09.10 ⁻²⁵
Densité d'énergie déposée (eV.m ⁻³ .impulsion ⁻¹)	3,97.10 ²⁵	6,2.10 ³⁰

Tableau VII. 1 : Liste des valeurs numériques permettant de calculer la densité d'énergie déposée par les photons laser et les neutrons de la source ²⁵²Cf dans un mm de scintillateur plastique

Pour l'heure, les phénomènes photophysiques ont surtout été appréhendés dans des matériaux non-plastiques, et particulièrement l'anthracène. Nous reportons ci-dessous les différents processus photophysiques de cette molécule décrits dans la littérature.

VII.2. Bibliographie : photophysique de l'anthracène

VII.2.1. Introduction

L'anthracène est un hydrocarbure aromatique polycyclique composé de trois noyaux benzéniques fusionnés en alignement. Cette molécule présente une fluorescence bleue aux longueurs d'onde comprises entre 400 et 440 nm. L'anthracène peut être employé comme scintillateur sous sa forme monocristalline, dont le rendement lumineux est le plus élevé de tous les scintillateurs organiques et vaut $16500 \text{ ph.MeV}^{-1}$ [4], soit 12% de l'énergie incidente qui est réémise sous forme de photons à 400 nm. Il est également utilisé comme semi-conducteur organique[5]. Par définition, la photoconductivité organique est assurée grâce aux porteurs de charge que sont les électrons π^* et les trous (électrons π non-appariés). Ainsi, la bande de valence d'un semi-conducteur inorganique est analogue à la HOMO (« Highest Occupied Molecular Orbital »), la bande de conduction équivaut la LUMO (« Lowest Occupied Molecular Orbital »).

L'anthracène a été abondamment étudié depuis sa première synthèse en 1883 par R. Anschütz. Dans la vaste bibliographie de cette molécule, il est question de transferts énergétiques particuliers, qui n'ont pas encore été décrits pour les scintillateurs liquides et plastiques. La littérature portant sur la photophysique de l'anthracène fait notamment référence à :

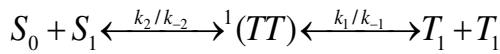
- La fission de singulets (en deux triplets),
- L'absorption possible de 2 photons,
- L'annihilation singulet-singulet,
- L'annihilation triplet-triplet.

Rétrospectivement, notre étude se fonde sur la lecture de l'article de Selvakumar écrit en 2010[6]. Le monocristal d'anthracène y est analysé, grâce aux méthodes expérimentales d'EMD (« Electron Momentum Distribution »), de TCSPC et de spectre d'émission. Brièvement, l'EMD permet l'analyse de la structure électronique d'un solide, et notamment des défauts y figurant, grâce à la conservation de la quantité de mouvement d'une paire positron-électron lors de leur annihilation. Les auteurs mettent en relation les résultats de photoluminescence (excitation par photons) et la scintillation (irradiation). Selon eux, le signal de TCSPC obtenu doit communément être ajusté par une somme de trois fonctions exponentielles décroissantes. Suite aux résultats et grâce à la littérature foisonnante sur le sujet, ils déduisent que les deux premiers temps de décroissance ($\tau_1 = 4,1 \text{ ns}$ et $\tau_2 = 27 \text{ ns}$) représentent les phénomènes de fission d'états excités

singulets et d'annihilation singulet-singulet respectivement. Le troisième déclin, dû à l'annihilation triplet-triplet, n'est pas observé dans cette expérience.

VII.2.2. Fission d'états singulets

La fission d'états singulets est exhaustivement décrite dans la publication de Smith *et al.*[7]. Selon les auteurs, la fission d'états singulets dans l'anthracène a été théorisée pour la première fois en 1965, puis elle a été démontrée par expérience quatre ans plus tard. Elle est un processus de transfert énergétique au cours duquel un chromophore excité à un état singulet S_1 partage son énergie d'excitation avec un chromophore adjacent non-excité. Ce transfert donne naissance à deux états triplets excités T_1 , comme l'indique l'équation ci-dessous :



Équation VII.2

${}^1(TT)$ est considéré comme un intermédiaire réactionnel, dont les fonctions de spin sont associées à l'état singulet S_1 . k_1 , k_{-1} , k_2 et k_{-2} sont les constantes de vitesse relatives à chaque réaction.

Pour être compétitive vis-à-vis des autres phénomènes photophysiques, qu'ils soient radiatifs ou non, la fission de singulets doit être plus rapide que le croisement inter-système, la conversion interne ou encore la fluorescence prompte. En outre, il faut évaluer la nature du transfert photophysique caractérisé par la constante cinétique k_{-2} (constante de vitesse de la réaction). La première étape de la fission de singulets, donnant naissance à l'intermédiaire réactionnel ${}^1(TT)$, peut être endothermique ou exothermique. Pour ce faire, l'énergie de l'intermédiaire réactionnel ${}^1(TT)$ est approximé comme valant deux fois l'énergie d'un état triplet excité T_1 d'un fluorophore isolé. La comparaison de l'énergie d'un état singulet S_1 à l'énergie de ${}^1(TT)$ révèle la nature endo- ou exothermique du transfert, comme le résume l'Équation VII.3.

$$2E(T_1) - E(S_1) > 0 \rightarrow \text{transfert endo-énergétique}$$

$$2E(T_1) - E(S_1) < 0 \rightarrow \text{transfert exoénergétique}$$

Équation VII.3

Les énergies du singulet S_1 et du triplet T_1 de l'anthracène ont été mesurées et valent respectivement 3,13 eV[8] et 1,83 eV[9]. Ainsi, la fission de singulets dans l'anthracène, qui a été observée, est un processus endo-énergétique à raison de 0,53 eV.

Du fait que k_{-2} est communément défini par la loi d'Arrhénius décrite dans l'Équation VII.4, nous en déduisons que la fission de singulets dans l'anthracène ne peut survenir à température ambiante. En effet, le terme $k_B T$ à température ambiante vaut 25,7 meV.

$$k_{-2}(T) = A \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right)$$

Équation VII.4

A : facteur de fréquence
 ΔE : Energie d'activation
 k_B : constante de Planck
 T : température (K)

Toutefois, il est possible de surmonter cette barrière énergétique afin d'engendrer la fission de singulets dans un cristal d'anthracène en augmentant la température [10].

Si la fission de singulet est généralement empêchée thermodynamiquement, elle a été observée pour des états multi-excités de certains composés aromatiques. Elle est alors en compétition avec la conversion interne extrêmement rapide de ces états[11].

VII.2.3. Absorption de deux photons

L'absorption simultanée de deux photons a d'abord été observée dans des cristaux inorganiques. Puis, elle a été détectée dans des cristaux moléculaires aromatiques grâce à un laser à rubis, premier laser exploité[12]. L'Équation VII.5 synthétise ce processus, où $h\nu_1$ et $h\nu_2$ sont les deux photons susceptibles de s'allier pour exciter la molécule à l'état S_1 . Goeppert-Mayer[13] est la première à avoir formalisé ce mécanisme photophysique.

$$E(h\nu_1) + E(h\nu_2) \geq E(S_1) - E(S_0)$$

Équation VII.5

VII.2.4. Annihilation singulet – singulet

L'extinction de fluorescence dans l'anthracène produite par forte excitation lumineuse a été observée pour la première fois par Tolstoi et al.[14]. Selon ces auteurs, ce « quenching » naît de l'annihilation singulet-singulet se produisant dans le monocristal. Ils ont été en mesure d'estimer la constante cinétique de la réaction. Cette dernière s'écrit d'ailleurs :

$$S_1 + S_1 \xrightleftharpoons{k_1/k_{-1}} xT_n \text{ avec } n \geq 1 \text{ et } x = 1 \text{ ou } 2.$$

Équation VII.6

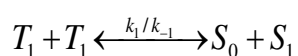
La molécule à l'état excité T_n perd son énergie par conversion interne pour stationner sur l'état T_1 , puis se désexcite par voie radiative ou non vers l'état fondamental. Les deux voies de désexcitation radiative sont la phosphorescence et la fluorescence retardée, grâce à une annihilation triplet-triplet ou à la TADF (cf. partie I.3.2.2.5).

Le phénomène photophysique a ensuite été détecté dans des polymères à base d'anthracène. Il a notamment été mis en évidence expérimentalement dans des films de poly(10-phényl-9-anthryl)méthylmétacrylate, où le film est excité par un laser opérant à $\lambda = 355$ nm et ayant une énergie maximale de 5 mJ[15].

VII.2.5. Annihilation triplet-triplet

Jusqu'ici, nous n'avons pas abordé la photophysique utilisant les états triplets de l'anthracène. D'après Singh et al.[10], il existe différentes voies pour peupler l'état triplet T_1 . La première consisterait à peupler directement l'état triplet par absorption lumineuse. La seconde fait intervenir le croisement inter-système grâce au couplage spin-orbite. Un troisième moyen de peuplement des triplets correspond à la réaction inverse à la fission de singulets. En effet, nous avons précédemment évoqué la création de deux triplets suite à la fission de deux singulets.

La réaction bimoléculaire d'annihilation triplet-triplet se définit selon l'Équation VII.7.



Équation VII.7

En réalité, l'annihilation triplet-triplet peut engendrer des états autres que singulets comme des triplets voire des quintuplets[16] ; à notre connaissance, ces quintuplets n'ont été empiriquement observés.

En conclusion, les transferts énergétiques qui régissent au sein de l'anthracène sont complexes. Une modélisation numérique a été réalisée pour chacun d'entre eux grâce à des hypothèses d'approximation, et des expériences sophistiquées ont confirmé leur existence. Le dessein des travaux exposés ici est d'observer des phénomènes photophysiques potentiellement similaires, mais dans des scintillateurs plastiques. Ces phénomènes pourraient compléter ceux classiquement utilisés pour décrire la théorie de la discrimination n/γ .

VII.3. Observation des signaux de fluorescence

VII.3.1. Introduction

Le dessein de ces premières expériences est d'examiner et de déchiffrer les transferts énergétiques dans des scintillateurs entre les différentes molécules le constituant. Le protocole est le suivant : nous testons successivement des solutions unitaires, binaires puis ternaires constituées respectivement d'une matrice, d'un fluorophore primaire et enfin d'un fluorophore secondaire. La concentration ainsi que la pureté du fluorophore primaire peuvent varier, comme nous le préciserons dans la suite.

Nous testons des échantillons liquides puis plastiques. S'il est liquide, le scintillateur est placé dans une cuvette de quartz et dégazé en continu. La Figure VII.3 illustre l'agencement de l'expérience. La fréquence du laser vaut 5 Hz. Un filtre passe-haut coupe toutes les émissions dont la longueur d'onde est inférieure à 295 nm. Comme expliqué en introduction, la caméra à balayage de fentes enregistre dans une matrice 3D l'intensité de fluorescence, le temps et la longueur d'onde. D'ailleurs, ce détecteur est placé à 9 mètres de l'échantillon, ce qui signifie que les photons de fluorescence émis parcourent 9 mètres dans l'air avant d'être analysés ! Le temps d'enregistrement est de 10 ns. Rappelons qu'à ce temps d'enregistrement, la résolution temporelle de la caméra à balayage de fentes mesure 150 fs. Elle est donc bien plus faible que celle d'un PMT, pour lequel l'avalanche est la dispersion du temps de transit et le temps de transit sont de l'ordre de la nanoseconde voire de la dizaine de nanoseconde[17] !

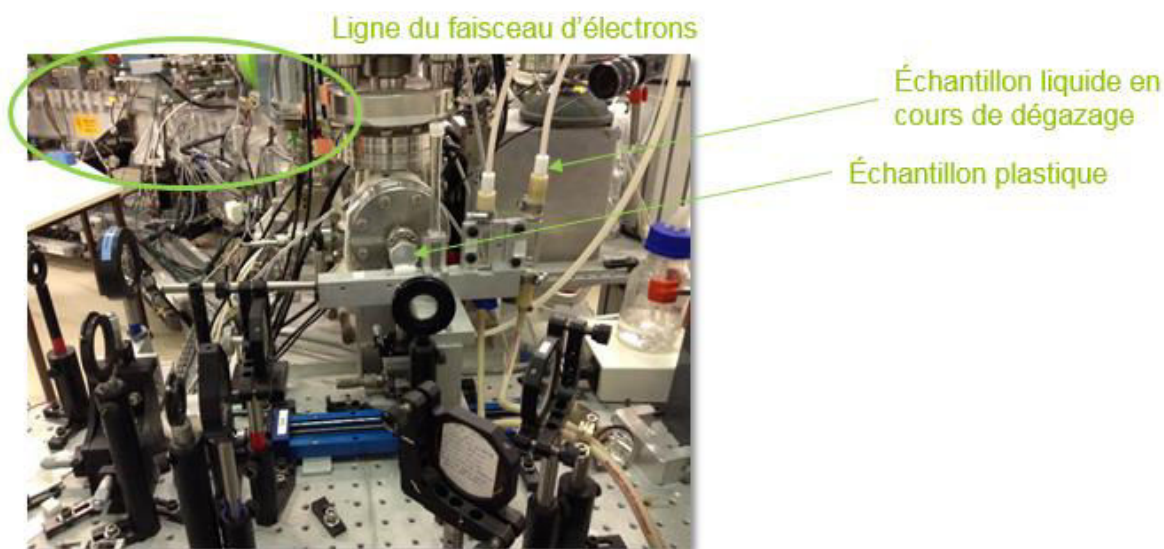


Figure VII.3 : Photographie du montage réalisé à ELYSE

Les scintillateurs testés dans les conditions précitées sont répertoriés dans le Tableau VII.2. Les premiers caractérisés sont à l'état liquide, puis deux familles de scintillateurs plastiques (B et P signifiant biphényle et PPO comme fluorophore primaire) sont caractérisées.

Numéro	Matrice	Fluorophore primaire	Concentration (% m)	Fluorophore secondaire	Concentration (% m)
1	Xylène	-	-	-	-
2	Xylène	-	0	POPOP	0,1
3	Xylène	Biphényle	2	-	-
4	Xylène	Biphényle	20	-	-
5	Xylène	Biphényle sublimé	2	-	-
6	Xylène	Biphényle sublimé	20	-	-
7	Xylène	Biphényle	20	POPOP	0,1
B1	Polystyrène	Biphényle	2	-	-
B2	Polystyrène	Biphényle	9,1	-	-
B3	Polystyrène	Biphényle	14,1	-	-
B4	Polystyrène	Biphényle	18,7	-	-
P1	Polystyrène	PPO	2	-	-
P2	Polystyrène	PPO	9,1	-	-
P3	Polystyrène	PPO	14,1	-	-
P4	Polystyrène	PPO	18,7	-	-

Tableau VII.2 : Liste des échantillons liquides testés en spectrométrie d'émission à ELYSE

Le laser excite l'échantillon à une énergie de 30 ou 47 μJ selon le jour d'expérimentation. La valeur sera bien sûr spécifiée pour chaque scintillateur testé. Des filtres de densité neutres sont placés devant le faisceau laser afin d'atténuer l'énergie à l'échantillon. La Figure VII.4 représente l'énergie du faisceau laser à l'échantillon en fonction de la densité neutre placée dans le trajet optique.

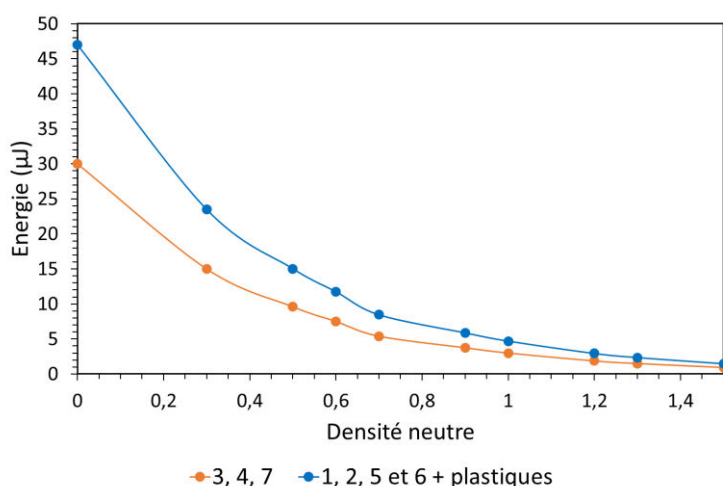


Figure VII.4 : Énergie du laser à l'échantillon en fonction de la densité neutre placée devant

VII.3.2. Déclins de fluorescence de scintillateurs liquides

Nous recueillons les spectres 3D pour des solutions unitaires, binaires et ternaires listées dans le Tableau VII.2. En abscisse est la longueur d'onde, en ordonnée figure le temps compris entre 0 et 10 ns et l'intensité relative est représentée par le dégradé de couleur : la couleur violette symbolise le niveau zéro, et le rouge correspond à l'intensité maximale. Nous remarquons que toutes les solutions commencent à émettre de la fluorescence à partir de 2 ns environ. Dans la suite du manuscrit, lorsque nous engendrerons le spectre 2D ou le déclin de fluorescence, le temps $t = 0$ correspondra au temps de la première émission de fluorescence. Ainsi, nous opérons une translation temporelle d'environ 2 ns pour tous les échantillons caractérisés avec la caméra à balayage de fentes.

La Figure VII.5 donne un aperçu des contributions énergétiques de chaque composant incorporé dans un scintillateur liquide. Ainsi, la solution 1, qui ne contient que du xylène, fluoresce vers la longueur d'onde 300 nm, ce qui est conforme à nos attentes. La solution 3 présente un spectre 3D décentré par rapport à la solution 1 : le biphenyle incorporé à hauteur de 2 % en masse est responsable de la majeure partie de la fluorescence de l'échantillon. Cette affirmation est attestée par l'affichage du spectre 2D : le spectre de la solution 1 est centré sur la longueur d'onde 302 nm, caractéristique de l'émission de fluorescence du xylène, tandis qu'elle est centrée sur 316 nm pour la solution 3, correspondant à la longueur d'onde d'émission du biphenyle. Du reste, lorsque le fluorophore secondaire est ajouté, sa contribution énergétique est évidente (cf. solution 7). Enfin, le spectre 3D de la solution 2, ne comprenant que la matrice et le fluorophore secondaire, n'affiche quasiment que la fluorescence du second composé. Nous concluons qualitativement qu'il y a un très fort transfert énergétique entre le xylène et le POPOP lorsqu'aucun fluorophore primaire n'est incorporé.

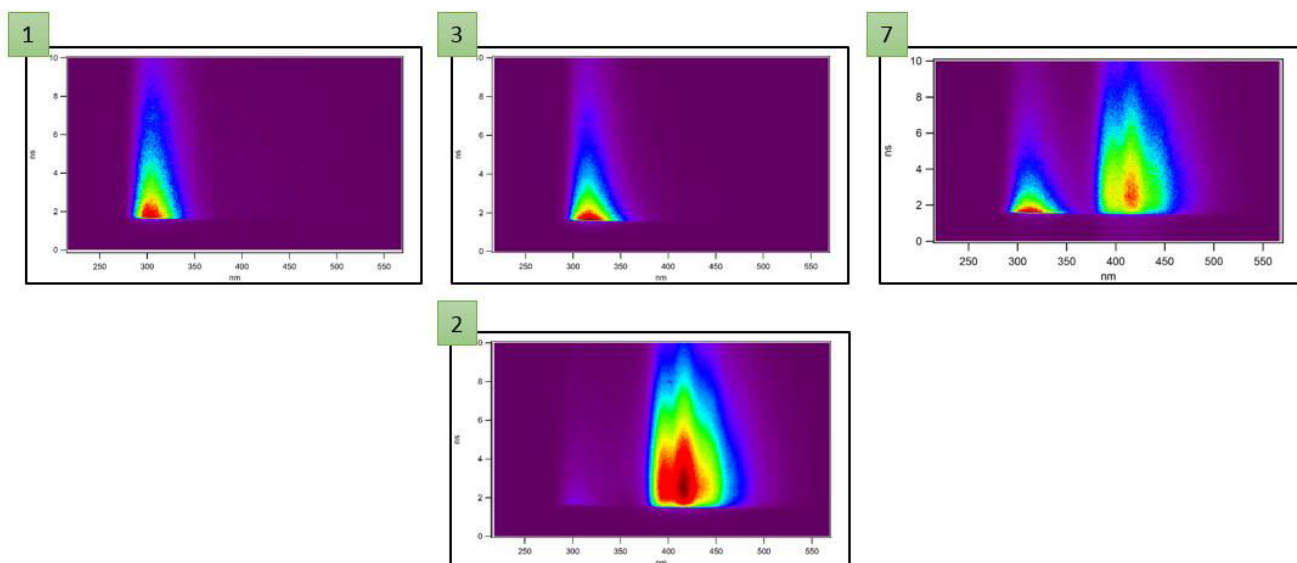


Figure VII.5 : Spectres 3D de fluorescence des solutions 1, 2, 3, et 7

Comme nous l'avons précisé ci-dessus, ici ne figurent que des observations et considérations qualitatives. Bien qu'il n'y ait aucune quantification pour l'instant, celles-ci nous permettent de percevoir les rôles joués par les différents composés d'un scintillateur, ici à l'état liquide.

Dans ses travaux, P. Blanc avait également appréhendé la photophysique des scintillateurs liquides et plastiques. Elle avait d'ailleurs observé un effet de puissance sur les déclins de scintillateurs liquides et plastiques[18]. Nous reprenons cette étude et la menons en scintillation liquide puis plastique. Les conditions opératoires ont été décrites dans la partie VII.3.1.

Nous considérons d'abord les déclins de la solution 2 aux longueurs d'onde 302 et 394 nm correspondant au maximum du spectre du xylène et au premier maximum du spectre – trident– du POPOP respectivement. Nous enregistrons le déclin de fluorescence pour 4 valeurs d'énergie laser différentes, que nous obtenons en plaçant successivement 3 filtres de densité neutre (de valeurs 0,5, 1,3 et 1,7). Aucune disparité n'est observée dans les déclins de fluorescence, comme l'indique la Figure VII.6 – haut : tous les déclins se superposent exactement, signifiant que les temps de décroissance associés à la fluorescence ne sont pas dépendants de l'énergie délivrée par le laser, et ce que la longueur d'onde vaille 302 nm, zone d'émission du xylène, ou 394 nm, zone d'émission du POPOP.

A contrario, les temps de décroissance des solutions 3 et 4 contenant {xylène + biphényle} à deux concentrations différentes s'allongent lorsque la densité neutre placée devant le faisceau laser est augmentée. La Figure VII.6 – bas illustre ce phénomène pour la solution 4. Le déclin de fluorescence passe de 2,87 ns pour la densité neutre nulle à 4,25 ns pour une densité neutre maximale de 1,3, soit des valeurs de puissance de 30 μ J et 1,5 μ J respectivement. L'effet est similaire pour la solution 3, dont la concentration massique en fluorophore primaire est dix fois moins grande que la solution 4.

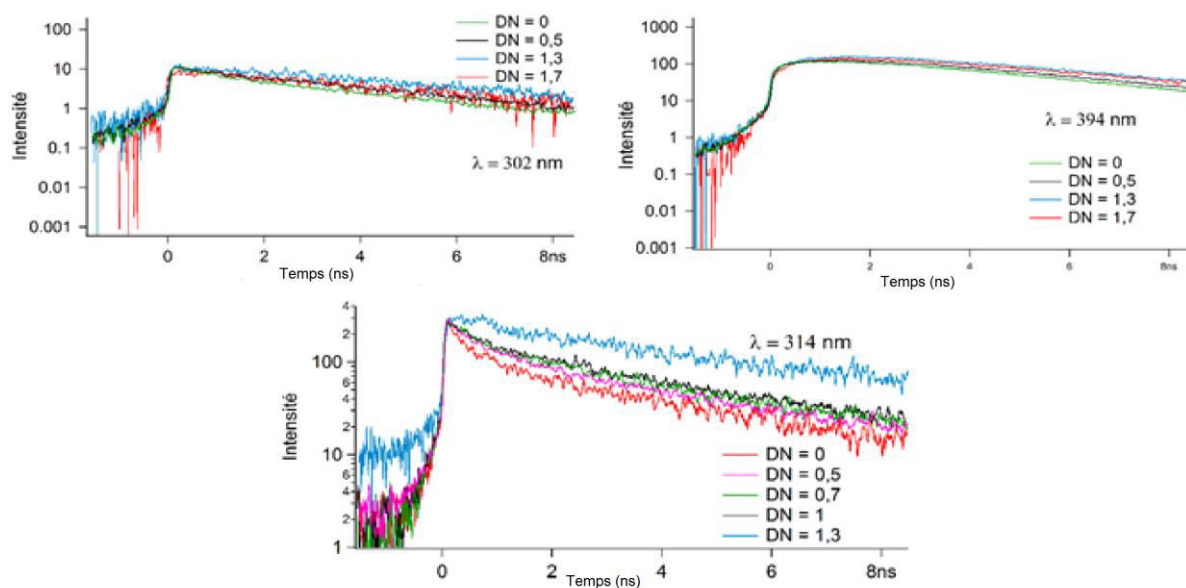


Figure VII.6 : (Haut) Déclins de fluorescence de la solution 2 aux longueurs d'onde 302 nm et 394 nm en fonction de la densité de puissance laser - (Bas) Déclins de fluorescence de la solution 4 à la longueur d'onde de 314 nm en fonction de la densité de puissance laser

Craignant que cet effet de puissance soit engendré par une impureté présente dans le biphenyle, nous préparons deux nouvelles solutions. Les solutions 5 et 6 contiennent respectivement 2 et 20 % m de biphenyle sublimé (de concentrations identiques aux solutions 3 et 4), dans lesquelles nous sommes certains qu'il n'y a aucune impureté. Comme le signale la Figure VII.7- haut, la densité de puissance influence de temps de décroissance de ces solutions composées de biphenyle, même s'il a été sublimé. Les déclins obtenus aux densités neutres 1,3 et 1,7 (soit 2,36 et 0,94 μJ respectivement) sont identiques quel que soit l'échantillon testé. L'effet semble plus prononcé pour la solution 6, pour laquelle la concentration de fluorophore primaire est décuplée. Par ailleurs, nous notons que les déclins de fluorescence de la solution 6 à haute densité de puissance laser (DN = 0 et 0,5 soit 47 et 14,9 μJ respectivement) sont bi-exponentiels contrairement à ceux de la solution 5.

Les déclins sont d'abord ajustés par une somme de deux exponentielles décroissantes, selon la photophysique énoncée au chapitre I, section 3.2.3. Ces ajustements nous permettent de quantifier les temps de décroissance ainsi que les intensités relatives associées. Selon nos ajustements réalisés grâce au logiciel Igor Pro, représentés en Figure VII.7, les déclins bi-exponentiels correspondant aux densités neutres 0 et 0,5 détiennent une intensité relative rapide valant 10 % environ, tandis que la contribution lente équivaut à 90 %. Le phénomène semble être lié à l'énergie délivrée par le faisceau laser ainsi qu'à la concentration de fluorophore primaire, puisque la solution 5 ne présente aucun déclin bi-exponentiel. Nous ne pouvons encore expliquer ce phénomène. Nous remarquons enfin que les valeurs de déclin estimées par le logiciel sont entachées d'incertitude corrélée à l'ajustement. En effet, les déclins de fluorescence de la solution 5 sont identiques à 0,94 et 2,36 μJ . Pourtant, le temps de décroissance estimé par Igor Pro est légèrement différent : 7,01 ns pour le déclin à 2,36 μJ (DN = 1,3) 7,62 ns à 0,94 μJ (DN = 1,7). Nous considérons donc une incertitude relative de 8 % sur les temps de décroissance évalués.

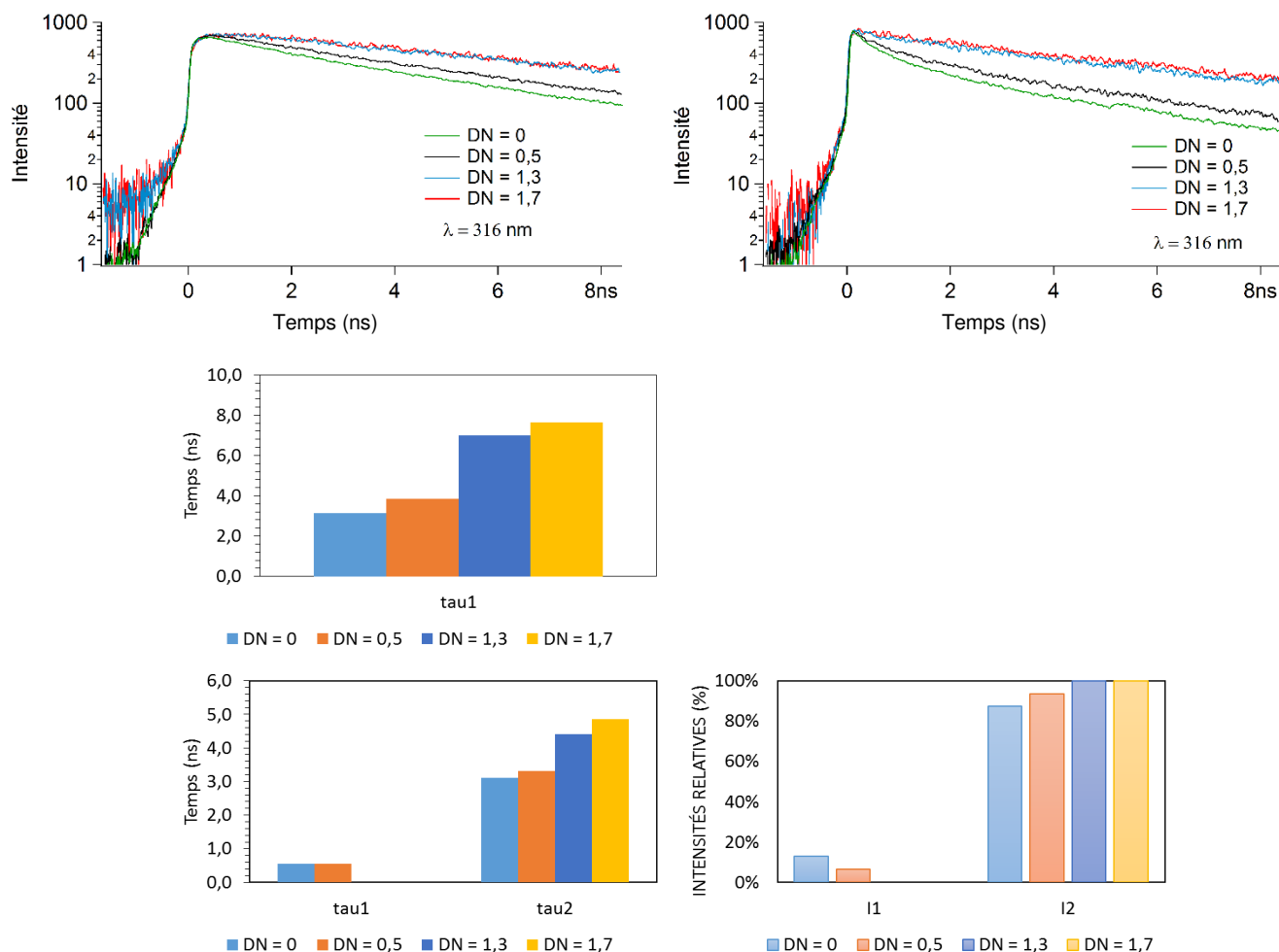


Figure VII.7 : (Haut) Déclins de fluorescence des solutions 5 (gauche) et 6 (droite) à la longueur d'onde 316 nm en fonction de la densité de puissance laser - (Bas) Temps de décroissance et intensités relatives associées des solutions 5 (haut) et 6 (bas) obtenus par ajustement

En conclusion, lorsque la solution est binaire, c'est le fluorophore primaire qui fluoresce et non la matrice. En outre, plus la densité de puissance laser augmente (*i.e.* la densité neutre diminue), plus le déclin de fluorescence de l'échantillon binaire s'accélère. Cet effet est attribué au fluorophore primaire, car il n'apparaît pas pour une solution constituée de xylène et de POPOP. Enfin, la concentration massique du fluorophore primaire n'impacte pas cet effet de puissance, car nous l'observons pour des concentrations valant 2 et 20 % m. Plusieurs questions subsistent : l'effet se produit-il avec un autre fluorophore primaire ? A-t-il également lieu en milieu plastique ?

VII.3.3. Déclins de fluorescence de scintillateurs plastiques

Nous reprenons l'étude précédente mais la menons en milieu plastique. Ici, nous caractérisons des scintillateurs plastiques dont le fluorophore primaire est soit du biphényle, soit du PPO. Ils sont rappelés dans le Tableau VII.3. Nous souhaitons éviter des phénomènes de photoablation qui détériorent le matériau. Pour ce faire, nous décalons le point d'impact du laser sur le scintillateur d'environ 2 mm à chaque mesure.

Nom du scintillateur	Fluorophore primaire	Concentration (% m)
B1	Biphényle	2
B2	Biphényle	9,1
B3	Biphényle	14,1
B4	Biphényle	18,7
P1	PPO	2
P2	PPO	9,1
P3	PPO	14,1
P4	PPO	18,7

Tableau VII.3 : Liste des scintillateurs plastiques binaires testés en spectrométrie de fluorescence 3D

Les déclins de fluorescence de la famille B recueillis par la caméra à balayage de fentes à différentes puissances laser sont affichés en Figure VII.8. Ils sont évalués à la longueur d'onde correspondant au maximum du spectre à $t = 0$ (le zéro correspondant au début de l'émission de fluorescence), soit 316 nm, longueur d'onde caractéristique du biphényle. De même qu'en milieu liquide, le déclin de fluorescence recueilli est plus rapide lorsque la densité de puissance laser augmente, et ce quelle que soit la concentration massique du fluorophore primaire. Les temps de décroissance semblent quasiment tous mono-exponentiels selon la Figure VII.8. Nous effectuons tout de même l'ajustement de chaque déclin de fluorescence avec une somme de deux exponentielles décroissantes, comme pour les échantillons liquides. Ces ajustements sont listés dans le Tableau VII.4. Nous notons que certains déclins sont considérés par Igor Pro comme une somme de deux exponentielles décroissantes, mais l'intensité relative tend tout de même vers 1. Le temps de décroissance moyen à la densité neutre nulle mesure 3,5 ns en tenant compte des décroissances plus rapides, tandis qu'il atteint environ 4,5 ns en moyenne à la densité neutre maximale de cette expérience (1,6 dans ce cas, soit une énergie d'1,18 μJ). Les ajustements sont toutefois peu précis, et nous devons tenir compte des incertitudes associées, comme cela avait déjà été évoqué dans la partie 3.2 de ce chapitre.

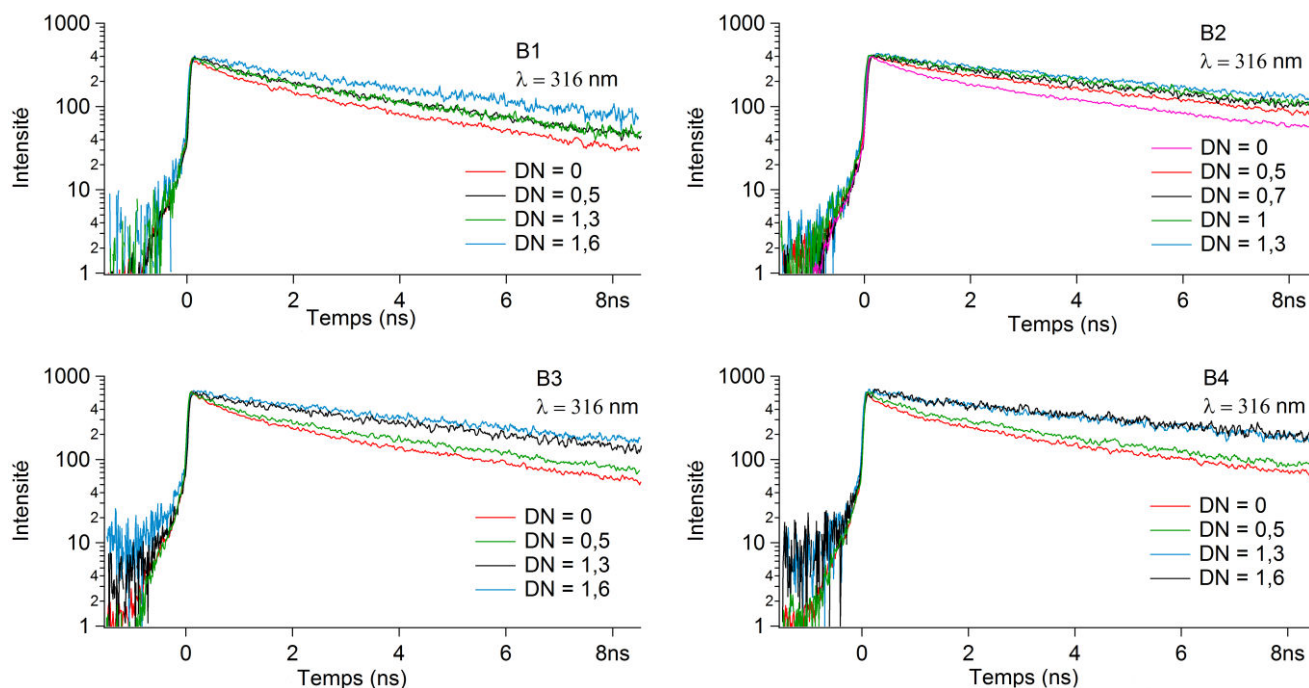


Figure VII.8 : Déclins de fluorescence pour les scintillateurs B1, B2, B3 et B4 à la longueur d'onde 316 nm à différentes densités de puissance laser

Scintillateur	Critères évalués	Energie laser délivrée à l'échantillon (μJ)			
		47	14,9	2,36	1,18
B1	τ_1	0,54	0,46	0,99	0,97
	τ_2	3,15	3,49	5,68	4,02
	$A_{\text{rel},1}$	0,06	0,03	0,03	0,07
	$A_{\text{rel},2}$	0,94	0,97	0,97	0,93
B2	τ_1	0,68	0,52		
	τ_2	4,49	5,05	5,13	7,12
	$A_{\text{rel},1}$	0,06	0,02	0	0
	$A_{\text{rel},2}$	0,94	0,98	1	1
B3	τ_1	0,52	0,61		
	τ_2	3,25	4,38	4,04	4,84
	$A_{\text{rel},1}$	0,09	0,07	0	0
	$A_{\text{rel},2}$	0,92	0,93	1	1
B4	τ_1	0,50	0,59		
	τ_2	3,36	3,85	4,21	4,55
	$A_{\text{rel},1}$	0,06	0,05	0	0
	$A_{\text{rel},2}$	0,94	0,95	1	1

Tableau VII.4 : Temps de décroissance et intensités relatives associées estimées par ajustement des déclins de fluorescence des scintillateurs B pour chaque densité neutre appliquée devant le laser

Nous reproduisons l'expérience avec les scintillateurs composés de PPO. De même, les déclinés sont évalués à la longueur d'onde du maximum du spectre à $t = 0$ (cf. Figure VII.9). Ainsi, la longueur d'onde vaut 361 nm pour P1 et 365 nm pour les échantillons restants. L'effet est similaire : plus la densité de puissance laser est accrue, plus le déclin est court. Le déclin de fluorescence de P1 est mono-exponentiel, tandis que les déclinés de P2, P3 et P4 indiquent des décroissances rapide et lente ; la contribution rapide est plus ou moins prononcée selon le scintillateur testé. Selon nos calculs exposés dans le Tableau VII.5, l'intensité relative rapide est comprise entre 20 et 30 % pour les échantillons P2, P3 et P4, alors qu'elle vaut moins de 5 % pour P1. Le spectre d'émission à $t = 0$ de ces matériaux présente en réalité deux maxima locaux. Le premier est centré sur les longueurs d'onde précitées (361 nm pour P1 et 365 nm pour P2, P3, P4) ; le second est centré sur 376 nm. Nous superposons alors les déclinés de fluorescence obtenus en fonction de la densité neutre pour ces deux longueurs d'onde : la décroissance est identique.

En résumé, nous constatons les mêmes phénomènes en scintillation liquide et plastique lorsque les échantillons sont soumis à une puissance laser variable, comprise entre 1,47 et 47 μJ . La réponse en spectrométrie 3D des échantillons plastiques nous informe que le fluorophore primaire fluoresce, et non la matrice : il y a transfert d'énergie entre ces deux entités. Plus la densité de puissance laser est forte, plus le déclin de fluorescence de l'échantillon est court.

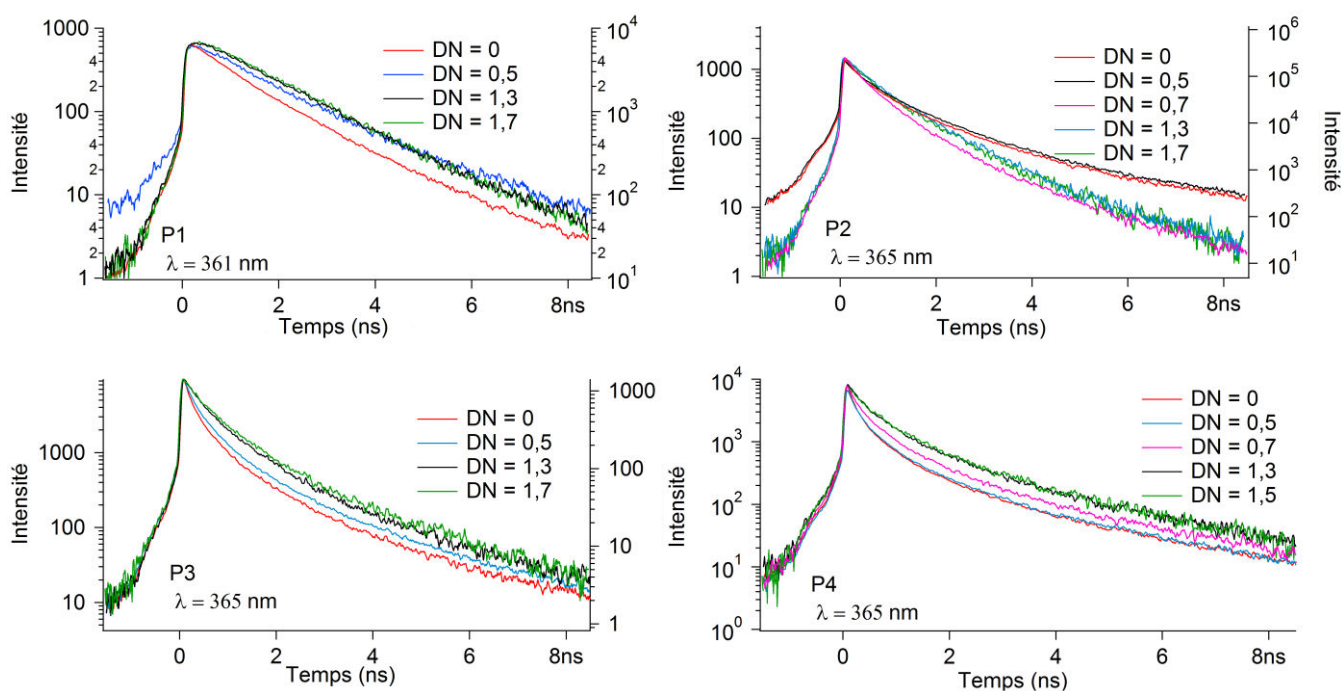


Figure VII.9 : Déclinés de fluorescence pour les scintillateurs P1, P2, P3 et P4 à la longueur d'onde du maximum du spectre à différentes puissances laser

Scintillateur	Critères évalués	Energie laser délivrée à l'échantillon (μJ)				
		47	14,9	2,36	1,18	0,94
P1	τ_1	0,79	0,45	-		
	τ_2	1,53	1,18	-	1,45	1,45
	$A_{\text{rel},1}$	0,27	0,24	-	0	0
	$A_{\text{rel},2}$	0,73	0,76	-	1	1
P2	τ_1	0,22	0,27	0,31	0,45	0,50
	τ_2	0,88	0,95	1,00	1,18	1,28
	$A_{\text{rel},1}$	0,24	0,24	0,22	0,24	0,32
	$A_{\text{rel},2}$	0,76	0,76	0,78	0,76	0,68
P3	τ_1	0,17	0,22	-	0,33	0,35
	τ_2	0,82	0,93	-	1,12	1,15
	$A_{\text{rel},1}$	0,25	0,27	-	0,26	0,23
	$A_{\text{rel},2}$	0,75	0,73	-	0,74	0,77
P4	τ_1	0,15	0,18	0,20	0,28	0,32
	τ_2	0,83	0,93	0,927	1,14	1,20
	$A_{\text{rel},1}$	0,29	0,28	0,28	0,25	0,26
	$A_{\text{rel},2}$	0,71	0,72	0,72	0,75	0,74

Tableau VII.5 : Temps de décroissance et intensités relatives associées estimées par ajustement des déclins de fluorescence des scintillateurs P pour chaque densité neutre appliquée devant le laser

Enfin, comme cette expérience s'est déroulée sur deux jours successifs, nous avons souhaité tester de nouveau un scintillateur pour obtenir une mesure de référence. Ainsi, l'échantillon B4, qui avait été excité la veille par le faisceau laser, a été de nouveau caractérisé en spectrométrie 3D. Or, la réponse du scintillateur était sensiblement différente de celle obtenue précédemment. Le spectre d'émission possède une traîne dans les longueurs d'onde supérieures à 350 nm, comme l'illustre la Figure VII.10 (en haut, à gauche). La Figure VII.10 schématise les caractérisations que nous avons ensuite menées. Le décalage du scintillateur permet de ne pas exciter la même zone que lors de la manipulation précédente. Or, la réponse n'a pas évolué. Le fait de retourner le scintillateur et d'exciter la face opposée atténue cette deuxième composante inattendue. Enfin, lorsque nous limons la face 1 de l'échantillon plastique (*i.e.* nous enlevons le premier millimètre), nous retrouvons l'émission caractéristique du biphényle, centrée en 316 nm. Par ailleurs, Il semblerait que plus le laser excite le matériau, plus il « nettoie » le scintillateur en annulant cette composante. Notre hypothèse est la suivante : des agrégats ou clusters de biphényle se sont formés à cause de la forte excitation par le faisceau laser. Ceux-ci parviennent à migrer jusqu'à la surface externe du scintillateur. Sous excitation laser, les clusters se séparent et nous revoyons l'émission du monomère.

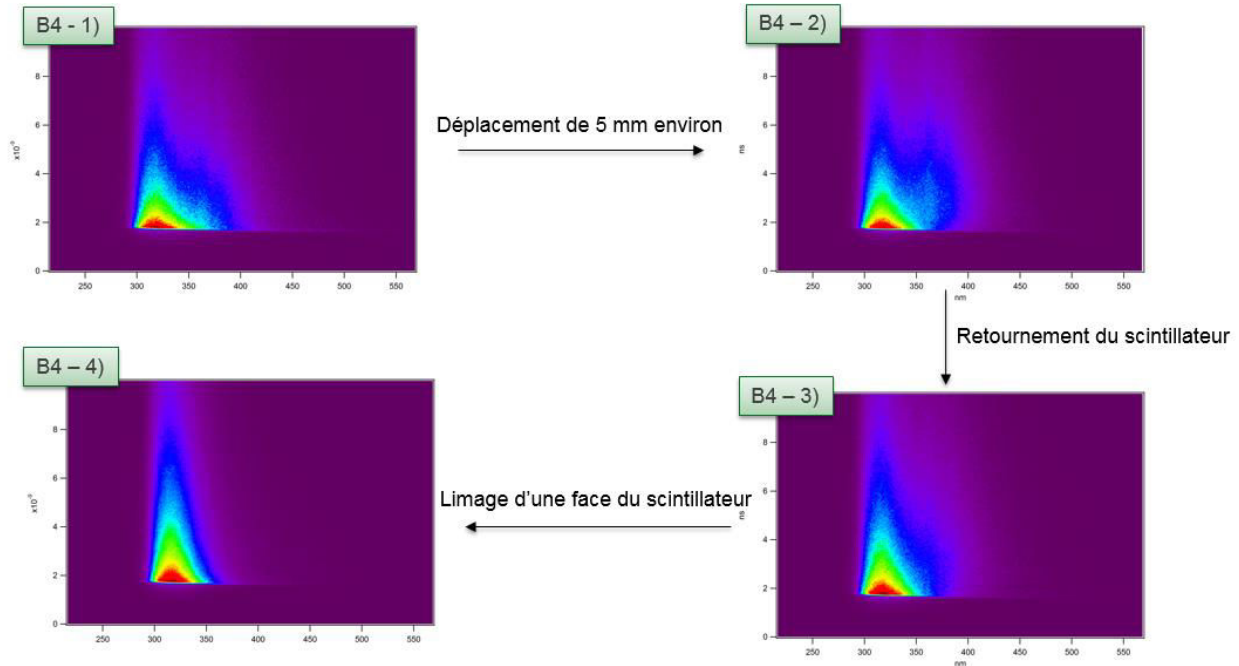


Figure VII.10 : Spectrométries 3D réalisées successivement sur l'échantillon plastique B4 pour recouvrir son émission de fluorescence

VII.3.4. Interprétation des signaux de fluorescence

Comme dit précédemment, P. Blanc avait déjà noté le rallongement du déclin de fluorescence de scintillateurs plastiques lorsqu'ils étaient soumis à une densité de puissance laser de plus en plus faible[18]. Elle l'avait constaté pour des échantillons plastiques tels :

- l'EJ-200,
- des matériaux préparés au laboratoire de matrice polystyrène, et avec du biphenyle comme fluorophore primaire.

La cause avancée pour expliquer ce phénomène est la photoionisation[19]. La photoionisation se définit comme une molécule entrant dans un état super-excité, pour laquelle l'ionisation a lieu avant son retour à un état excité stable (S_1 ou T_1). Nous penchons pour la thèse de l'annihilation singulet-singulet (ASS). La justification est la suivante : plus la densité de puissance laser est forte, plus il y a création d'états singulet excités, et plus il y a d'ASS, ce qui écourte le déclin de fluorescence.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous menons des calculs et des ajustements sur les déclins de fluorescence recueillis pour les familles B et P de scintillateurs plastiques. L'équation cinétique de l'ASS s'écrit selon l'Équation VII.8 :

$$\frac{d\rho}{dt}(t) = -k_{ASS} \left[{}^1M \right]_{t=0} \rho^2(t) - k_F \rho(t) \quad \text{avec} \quad \rho(t) = \frac{[{}^1M](t)}{[{}^1M]_{t=0}}, \text{ est la probabilité de survie}$$

Équation VII.8

$[^1M](t)$ correspond à la concentration de molécules de fluorophore primaire à l'état singulet S_1 , k_{ASS} est la constante de vitesse de l'ASS et k_F représente la constante cinétique de fluorescence (phénomènes radiatif et non-radiatif compris). La résolution de l'équation différentielle donne une solution, décrite par l'Équation VII.9.

$$\rho(t) = \frac{1}{1 + \left(1 + \frac{k_{ASS} [^1M]_{t=0}}{k_F}\right) (\exp(k_F t) - 1)}$$

Équation VII.9

Or, ρ , représentant le taux de survie des molécules de fluorophore primaire excitées à l'état singulet, dépend de la profondeur du scintillateur excitée par le laser. Pour s'affranchir de cette dépendance, nous intégrons la fonction ρ sur la longueur excitée par le laser. Nous prenons ensuite sa valeur moyenne. Après intégration, la valeur moyenne de ρ s'exprime de la façon suivante :

$$\langle \rho(t) \rangle = \frac{A \cdot k_F}{k_{ASS} [^1M]_{t=0}} \frac{\exp(-k_F t)}{1 - \exp(-k_F t)} \left[\ln \left(\frac{k_{ASS} [^1M]_{t=0}}{k_F} \right) + \ln(1 - \exp(-k_F t)) \right]$$

Équation VII.10

A est un facteur d'amplitude relative. Nous ajustons donc les déclin de fluorescence des échantillons plastiques avec cette fonction. Notons que cette fonction d'ajustement n'est pas une somme de deux exponentielles décroissantes, avec laquelle nous avons ajusté les précédents déclin. Dans ce chapitre, nous avons souhaité présenter nos travaux de manière chronologique, c'est-à-dire un premier ajustement par une somme de deux exponentielles afin d'avoir un ordre de grandeur des temps de décroissance et des intensités relatives, puis un ajustement par la fonction introduite dans l'Équation VII.10 pour évaluer l'ASS.

Nous obtenons alors le coefficient d'ASS, qui est le produit de la constante de vitesse k_{ASS} et la concentration de singulets à $t = 0$ $[^1M]_{t=0}$. Nous l'obtenons pour chaque scintillateur testé à chaque puissance laser. Ils sont répertoriés dans la Figure VII.11. Nous remarquons que la constante cinétique d'ASS des échantillons au PPO augmente linéairement en fonction de l'énergie du faisceau laser. Les coefficients d'ASS n'ont pas pu être évalués pour le scintillateur P1 à cause d'ajustements divergents. Ces résultats sont en accord avec la thèse de l'ASS. Rappelons que l'ASS est dépendante de la concentration en fluorophore primaire (cf. Équation VII.8 où $[^1M]$ est la concentration de molécules de fluorophore primaire à l'état singulet). Le coefficient d'ASS est plus élevé quelle que soit la puissance laser lorsque le scintillateur détient une concentration de fluorophore primaire élevée. En revanche, la réponse des matériaux composés de biphényle est plus discordante. La tendance est similaire aux scintillateurs P, c'est-à-dire que le coefficient d'ASS s'accroît lorsque la puissance laser est de plus en plus grande. Mais certaines valeurs numériques ne respectent pas la décroissance générale : cela est certainement dû à la précision du « fit » exécuté.

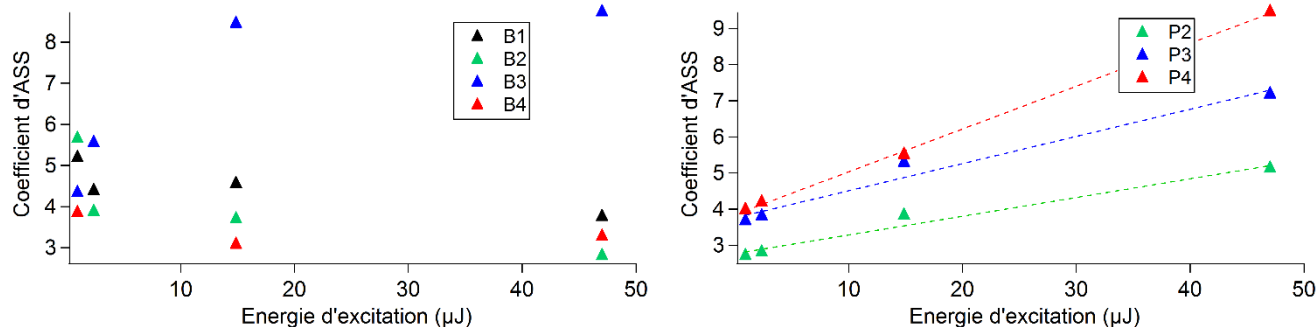


Figure VII.11 : Coefficients d'ASS pour les familles de scintillateurs plastiques B et P en fonction de la densité neutre appliquée devant le laser

Par ailleurs, nous avons tracé l'amplitude maximale de chaque déclin de fluorescence des scintillateurs P –excepté P1, pour qui l'ajustement n'est pas fiable– en fonction de l'énergie délivrée par le laser (cf. Figure VII.12). Une proportionnalité entre énergie déposée par le laser dans le scintillateur et excitation collectée se dégage de la figure. Ainsi, nous pouvons affirmer qu'il n'y a pas de phénomène de photoablation. Le phénomène est identique pour la famille B.

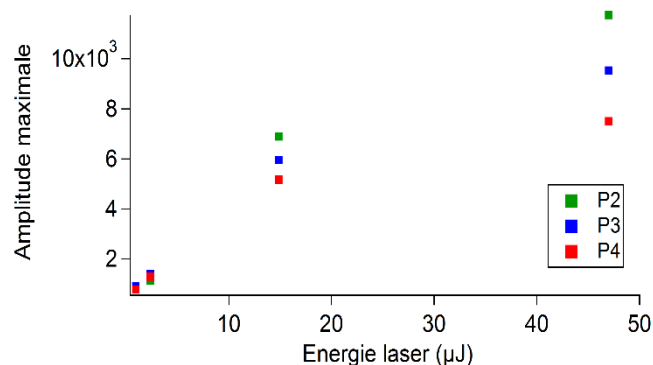


Figure VII.12 : Amplitude maximale des déclins de fluorescence des scintillateurs P2, P3 et P4 en fonction de l'énergie du laser

En conclusion, la thèse de l'annihilation singulet-singulet a été avancée pour expliquer l'effet de puissance laser observé sur les déclins de fluorescence de scintillateurs liquides et plastiques. Les calculs effectués à partir des déclins portent à croire que l'ASS a lieu dans des scintillateurs organiques. Selon nos calculs, le faisceau laser de la plateforme ELYSE, fonctionnant aux énergies de plusieurs dizaines de μJ, permet de simuler optiquement une trace neutron dans un scintillateur. En conséquence, il est tout à fait possible selon nous que l'annihilation singulet-singulet puisse avoir lieu lorsque le scintillateur est exposé à une source émettant des neutrons.

Cette annihilation singulet-singulet est favorisée dans les milieux densément excités. Or la densité linéique d'énergie déposée par les neutrons est supérieure à celle des photons gamma. L'annihilation singulet-singulet peut donner des triplets (Équation VI.6). Elle pourrait donc contribuer à la présence de la composante lente des impulsions assimilées à l'interaction neutron/scintillateur.

VII.3.5. Système ternaire

Les paragraphes précédents se sont attachés à décrire les phénomènes photophysiques observés dans des scintillateurs binaires. Mais quid des scintillateurs ternaires ? Rappelons que la formulation d'un système ternaire, comprenant une matrice, un fluorophore primaire et un fluorophore secondaire, est la plus employée en scintillation : les scintillateurs commerciaux sont généralement des systèmes ternaires.

La solution 7, introduite dans le Tableau VII.2, est composée de xylène, 20 % m de biphényle et 0,1 % m de POPOP. Nous l'avons soumise à une énergie maximale de 30 μ J délivrée par le laser d'ELYSE et avons recueilli sa fluorescence. Nous affichons les spectres 2D (*i.e.* intensité de fluorescence en fonction de la longueur d'onde) de cette solution selon 6 puissances laser différentes. Nous notons alors que le spectre d'émission se distingue en deux contributions : d'une part, celle du biphényle, centrée sur la longueur d'onde 316 nm, d'autre part, celle du POPOP, centrée sur la longueur d'onde 416 nm. Par ailleurs, l'amplitude du spectre d'émission du POPOP diminue linéairement avec celle du spectre du biphényle. Plus le dépôt énergétique par unité de volume augmente, plus les déclins de fluorescence se réduisent, effet déjà mis en évidence dans les paragraphes précédents. Cette réduction se vérifie dans la zone d'émission du biphényle, soit quand nous évaluons les déclins en fixant la longueur d'onde à 316 nm, mais pas dans la zone d'émission du POPOP. En conséquence, la variation de densité de puissance laser n'a un effet que sur le fluorophore primaire. Cet effet n'impacte pas le rôle du fluorophore secondaire.

Les études portant sur les systèmes binaires montrent déjà la complexité des transferts photophysiques. Le travail effectué sur le système ternaire manifeste une complexité encore plus grande. C'est pourquoi nous nous sommes davantage focalisés sur les échantillons binaires : l'examen accru des phénomènes photophysiques dans des matériaux ternaires constituera un prochain travail.

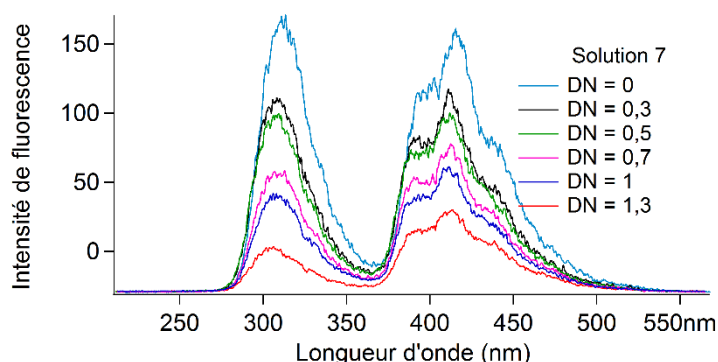


Figure VII.13 : Spectres 2D de la solution 7 pour différentes énergies délivrées par le laser (DN allant de 0 à 1,3)

VII.4. Mesures d'absorption transitoire

Nous complétons les mesures de spectrométrie de fluorescence 3D par des expériences d'absorption transitoire, dans le dessein de confirmer la thèse de l'ASS et en particulier la formation de triplets par ce biais. Ces tests sont réalisés sur la plateforme ELYSE. L'énergie que délivre le laser à l'échantillon testé mesure 45 μJ . La fréquence du laser est 5 Hz. La longueur d'onde est 260 nm, comme dans les expériences d'émission de fluorescence. Nous testons ainsi plusieurs solutions liquides contenant du biphenyle ou du PPO comme fluorophore primaire dans du cyclohexane. Les deux échantillons sont présentés dans le Tableau VII.6. Les solutions sont continuellement dégazées à l'argon. Les faisceaux d'excitation et d'analyse ne sont pas colinéaires : ils sont légèrement désaxés dans la zone de détection à cause de contraintes spatiales. Comme dans les expériences précédentes, la caméra à balayage de fentes se charge de traiter les signaux (les différences d'absorbance cette fois-ci) qui sont enregistrés sur une durée de 10 ns sauf indication contraire. 700 images sont enregistrées pour chaque mesure afin d'avoir une statistique suffisante.

Numéro de la solution	Matrice	Fluorophore primaire	Concentration (mol/L)
1	Cyclohexane	Biphényle	0,1
2	Cyclohexane	PPO	0,1

Tableau VII.6 : Liste des scintillateurs liquides binaires testés en absorption transitoire

VII.4.1. Solution de cyclohexane et biphenyle

La solution 1 composée de biphenyle a été testée en premier. La spectrométrie d'absorption transitoire 3D, enregistrée sur des durées de 10 et 50 ns, donne la Figure VII.14. Nous distinguons trois zones différentes, dont deux qui disparaissent au fil du temps. Ces bandes sont identifiées comme étant les absorptions $S_1 \rightarrow S_n$. Pour rappel, la transition $S_0 \rightarrow S_1$ du biphenyle mesure 5,02 eV (longueur d'onde 247,5 nm). La bande centrée sur la longueur d'onde de 358 nm et apparaissant sur une dizaine de nanosecondes est l'absorption $T_1 \rightarrow T_n$. Cette transition est d'ailleurs très lente, ce qui est corroboré par la Figure VII.14 – droite. Lorsque nous réalisons la projection 2D entre 2 et 4 ns puis entre 4 et 10 ns de la Figure VII.14 – gauche, nous obtenons les spectres d'absorption relatifs aux états singulet et triplet respectivement. Le spectre d'absorption des états singulets détient deux bandes, dont l'une est centrée sur 303 nm et l'autre comprise entre 353 et 407 nm (cf. Figure VII.15 – haut, gauche). D'ailleurs, leur cinétique est identique, confirmant ainsi qu'ils font intervenir les mêmes états excités, soit les singulets. La bande d'absorption faisant intervenir les états triplets est centrée sur la longueur d'onde 358 nm. Le signal supérieur à 600 nm n'a probablement pas d'interprétation physique.

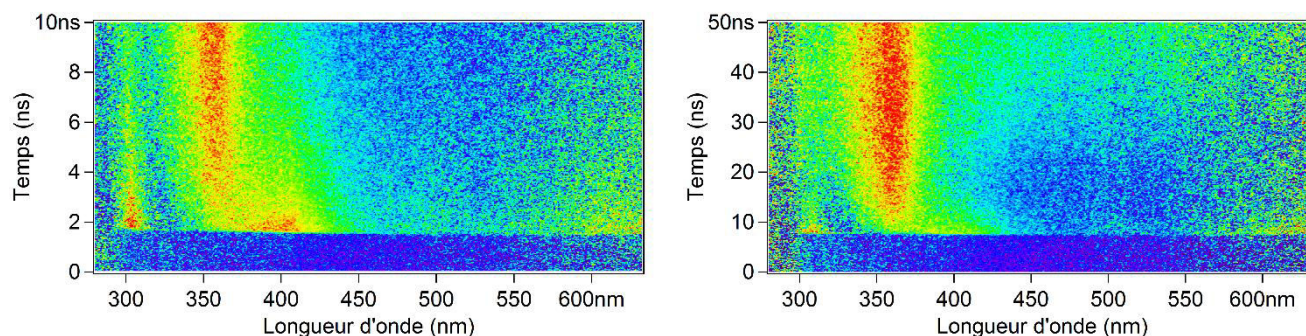


Figure VII.14 : Spectres 3D d'absorption transitoire de la solution 1 {cyclohexane + biphényle} : (Gauche) enregistrement sur 10 ns. (Droite) enregistrement sur 50 ns

La Figure VII.15 affiche les déclin d'absorption (absorbance en fonction du temps) aux longueurs d'onde 302, 358 et 370 nm. Le premier (bas – gauche) correspond à la cinétique des singulets : le signal décroît de manière non-linéaire. A 358 nm est révélée la cinétique des états triplets : le signal croît brusquement entre 0 et 0,5 ns puis augmente plus lentement jusqu'à 8 ns. Enfin, à 370 nm, c'est le point isobestique, car l'absorbance reste constante pendant quelques nanosecondes. Par définition, le point isobestique implique que le coefficient d'extinction molaire est identique pour les réactifs et les produits. En tenant compte du rendement de formation du triplet, nous obtenons la relation suivante grâce aux travaux présentés dans la référence [20] :

$$\varepsilon_{SS} = 0,51 \times \varepsilon_{TT}$$

Équation VII. 11

Selon Bensasson *et al.*, le maximum du spectre d'absorption de triplets du biphényle est à la longueur d'onde valant 370 nm et le coefficient d'extinction molaire T-T atteint 42800 L.mol⁻¹.cm⁻¹[21]. Or, selon nos mesures, cette longueur d'onde correspond au point isobestique, et le maximum du spectre d'absorption T-T recueilli est centré sur 358 nm, ce qui ne correspond pas du tout à la longueur d'onde précitée. D'autres articles font l'objet d'études de la longueur d'onde de l'amplitude maximale du spectre d'absorption des triplets du biphényle. Effectivement, Jonah et Sauer annoncent que, selon leurs expérimentations, le maximum se trouve à la longueur d'onde 362 nm[22]. Trois ans avant l'article de Bensasson *et al.*, Land *et al.* ont publié leurs résultats : selon eux, le coefficient d'extinction molaire T-T mesure 35400 L.mol⁻¹.cm⁻¹ à la longueur d'onde du maximum du spectre, c'est-à-dire 361,3 nm[23]. La littérature fournit des valeurs divergentes, bien que deux articles penchent en faveur d'une amplitude spectrale centrée sur 362 nm.

Dans ce cadre, nous admettons que le coefficient d'extinction molaire T-T ait été évalué à la longueur d'onde 362 nm et nous considérons qu'il vaut 35400 L.mol⁻¹.cm⁻¹. Ainsi, nous calculons le coefficient d'extinction molaire S-S aux longueurs d'onde 303 et 407 nm grâce à l'Équation VII.11.

$$\varepsilon_{SS} (\lambda = 362 \text{ nm}) = 18050 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

Donc, le coefficient d'extinction molaire moyen de l'absorption $S_1 \rightarrow S_n$ est estimé à $18050 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. A notre connaissance, ces valeurs de coefficients d'extinction molaires ne sont pas mentionnées dans la littérature. Sous couvert d'une hypothèse de départ, nous avons réussi à estimer l'absorptivité molaire de la transition $S_1 \rightarrow S_n$.

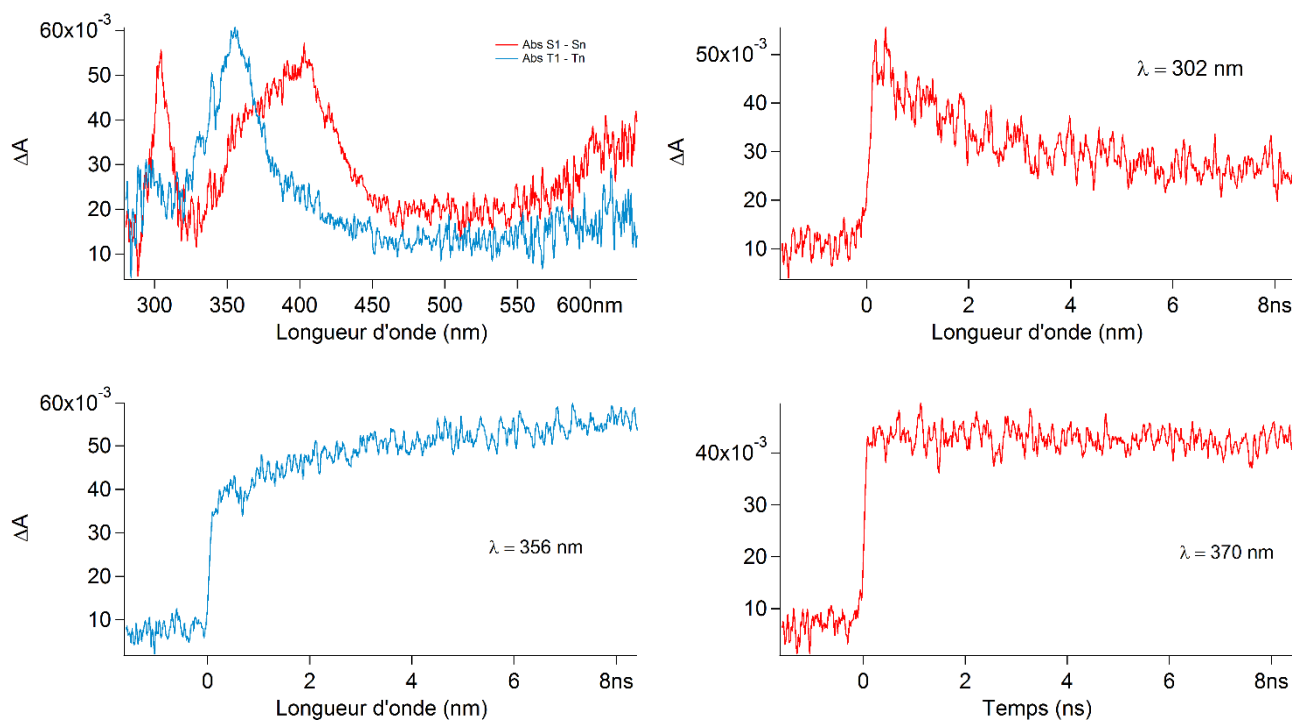


Figure VII.15 : (Haut - gauche) spectres d'absorption des états singulets et triplets de la solution 1 {cyclohexane + biphenyle} ; Signal d'absorption en fonction du temps à : (haut - droite) 302 nm ; (bas - gauche) 356 nm ; (bas - droite) 370 nm

VII.4.2. Solution de cyclohexane et PPO

Nous réalisons ensuite les mesures d'absorption transitoire sur la solution 2 constituée de 0,1 % m (massique) de PPO comme fluorophore primaire. La Figure VII.16 – gauche livre le spectre 3D d'absorption transitoire de l'échantillon, dont la structure présente deux bandes distinctes bien plus décalées dans les grandes longueurs d'onde que le spectre de la solution 1. La transition $S_0 \rightarrow S_1$ du PPO mesure 3,97 eV (correspondant à la longueur d'onde 312,5 nm). Nous constatons que les cinétiques ne sont pas du tout similaires aux extrémités de la zone d'absorption. En effet, à la longueur d'onde de 443 nm, la cinétique accuse un certain accroissement pendant quelques nanosecondes, puis une décroissance, tandis qu'à 530 nm, nous observons un déclin. La Figure VII.16 – droite affiche ces cinétiques. Nous remarquons alors que la cinétique recueillie à 530 nm est similaire au déclin de fluorescence. Nous en concluons donc que la bande d'absorption relative est celle de la transition $S_1 \rightarrow S_n$. Du reste, nous attribuons la cinétique croissante à la longueur d'onde 443 nm à la transition $T_1 \rightarrow T_n$.

Rappelons que nous cherchons à démontrer la formation d'états triplets grâce à une annihilation entre deux singulets. Ici, l'exacte superposition des cinétiques d'absorption aux

longueurs d'onde 443 et 530 nm, illustrée sur la Figure VII.16, porte à croire que l'ASS a lieu dans cet échantillon entre deux molécules de PPO excitées à l'état singulet. Afin de renforcer cette conclusion, il faudrait conduire de nouveau l'expérience avec des puissances laser plus faibles. Nous observerions ainsi le déclin de fluorescence prompt s'allonger, comme la cinétique d'absorption du singulet. Quant à la cinétique d'absorption du triplet, celle-ci s'accroîtrait plus lentement avec une amplitude plus faible. Si l'aire sous cette partie montante du signal d'absorption varie en fonction du carré de la puissance laser, alors nous aurions une preuve irréfutable du phénomène d'ASS.

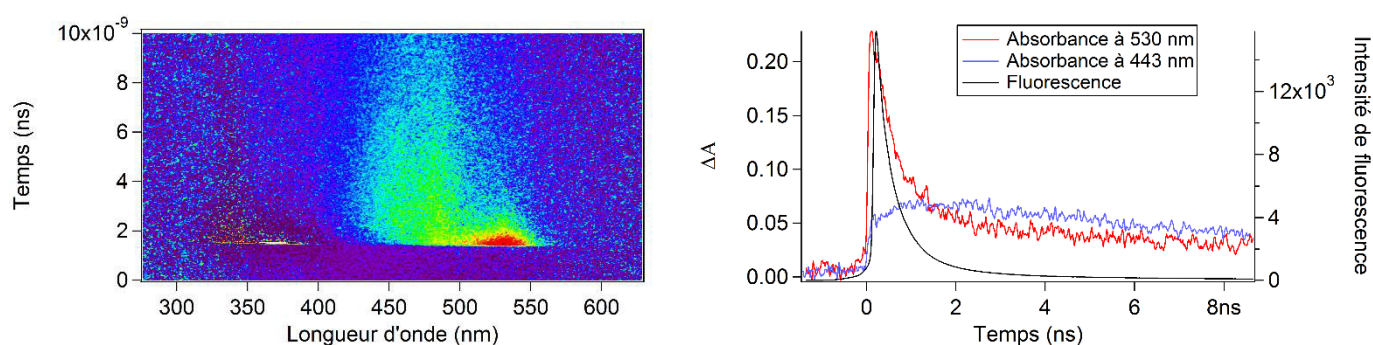


Figure VII.16 : (Gauche) Spectre 3D d'absorption transitoire de la solution 2 {cyclohexane + PPO} - (Droite) Cinétiques d'absorption de la solution 2 à 443 et 530 nm avec le déclin de fluorescence de cette solution

VII.4.3. Interprétation des signaux d'absorption transitoire

Si l'ASS est confirmée pour la solution 2 contenant du PPO, elle n'est pas tout à fait avérée pour la solution 1 {cyclohexane + biphenyle}. Grâce à l'article de Millar et Zewail, nous pouvons évaluer la distance de saut de l'excitation ainsi que les coefficients de diffusion affiliés à chaque échantillon[24]. Ces estimations nous permettent *in fine* de comparer les fluorophores primaires en termes de diffusion de l'excitation. Millar et Zewail annoncent que la diffusion totale résulte d'une somme de la diffusion physique et la diffusion par transfert de Förster. Nous évaluons ces deux composantes grâce à plusieurs hypothèses. La première est que nous estimons la molécule de biphenyle sphérique et de rayon 0,928 nm. De même, nous approximations la longueur de la molécule de PPO à 1,241 nm (modélisations moléculaires réalisées avec Arguslab). Ces deux valeurs seront réduites à 1 nm par la suite.

Selon Millar et Zewail, les coefficients de diffusions physique et par transfert de Förster s'écrivent selon l'Équation VII.12 et l'Équation VII.13, pour laquelle nous avons fait l'hypothèse que les facteurs de forme (« shape factors ») sont tous deux égaux à 1.

$$D_T = \frac{2k_B T}{6\pi\eta r_{F1}}$$

Équation VII.12

$$D_F = 0,428 \times \frac{1}{\tau_{F1}} C^{\frac{4}{3}} R_0^2 \quad \text{où} \quad C = 4\pi n_{F1} \frac{R_0^3}{3}$$

Équation VII.13

Nous considérons que nous sommes à température ambiante. r_{F1} est le rayon de la molécule de fluorophore primaire, soit 1 nm pour le biphényle et le PPO (ajustement de l'hypothèse précédente). n_{F1} est la densité de molécules de fluorophore primaire, et C correspond à la concentration de molécules de fluorophore primaire dans le volume de Förster, dont R_0 est la distance. Enfin, τ_{F1} représente la durée de vie de l'état singulet de la molécule considérée. La somme de ces deux contributions nous permet d'estimer r_F , la distance parcourue par un saut d'excitation (« effective trapping radius », en anglais).

$$r_F = 0,676 \left(\frac{g^3 R_0}{\tau_{F1} D_{tot}} \right)^{\frac{1}{4}}$$

Équation VII.14

Nous prenons en considération les distances de Förster données dans le Tableau I.2 du chapitre I. Les valeurs retenues pour les durées de vie du singulet sont celles obtenues avec la plateforme ELYSE et valent 2,30 ns pour le biphényle et 1,65 ns pour le PPO. La Figure VII.17 - gauche affiche la distance de saut de l'excitation dans les solutions 1 et 2 en fonction de la concentration massique de biphényle ou PPO, et la Figure VII.17 – droite représente le coefficient de diffusion totale en fonction de cette même concentration massique.

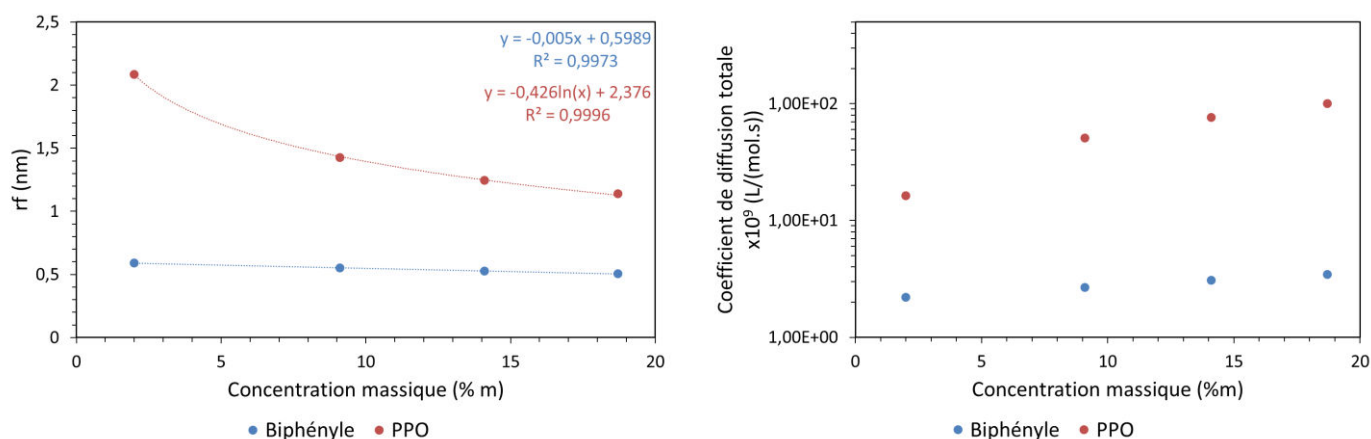


Figure VII.17 : (Gauche) Distances de saut de l'excitation en fonction de la concentration massique de biphényle et PPO - (Droite) Coefficient de diffusion totale dans les solutions 1 (biphényle) et 2 (PPO) en fonction de la concentration massique de biphényle et PPO

Nous constatons que la distance de saut de l'excitation décroît quand la concentration de fluorophore primaire augmente. Cette tendance est d'ailleurs bien plus prononcée pour la solution 2 (avec PPO) que la solution 1 (contenant du biphényle). Nous avons ajouté sur la Figure VII.17 – gauche le meilleur ajustement pour chaque solution. Il est linéaire pour la solution 1 et logarithmique pour la solution 2. Pour l'heure, nous ne pouvons expliquer ce comportement et la différence en termes d'ajustement. Du reste, la diffusion totale, soit la somme de la diffusion

physique des molécules dans l'échantillon et la diffusion par transfert de Förster, augmente en fonction de la concentration massique. De même que précédemment, elle est beaucoup plus importante pour le PPO comme donneur que le biphenyle. A titre d'illustration, la diffusion totale de la solution 1 vaut 3,45 % de celle de la solution 2 à la concentration 18,7 % m. Nous en concluons que le PPO permet une bien meilleure diffusion et transmission des états excités que le biphenyle.

La diffusion physique dans le cyclohexane est donnée à $2.10^9 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [25]. Elle ne dépend que de la viscosité et pas de la nature de la molécule. La diffusion de l'exciton par transfert de Förster est dix fois plus rapide que la diffusion physique pour le PPO à 2 % m. Elle est 50 fois plus rapide pour le PPO introduit à la concentration massique de 18,7 % m. La formation d'états triplets par ASS que nous observons dans le cyclohexane n'a pas besoin de diffusion physique. Nos conclusions sont donc transposables à un échantillon solide. La diffusion par transfert de Förster, augmente en fonction de la concentration massique. Ceci justifie d'utiliser un maximum de PPO dans les échantillons. Le PPO permet une bien meilleure diffusion et transmission des états excités que le biphenyle. C'est dû à la meilleure distance de Förster. La diffusion par transfert de Förster du biphenyle est équivalente la diffusion physique. L'ASS en phase solide sera faible. Mais nous avons vu qu'il ne contribuait pas significativement à la formation des triplets.

VII.4.4. Conclusions de l'expérience

Lors de cette expérience d'absorption transitoire, nous n'avons observé ni de cation ni d'anion, ni d'électron solvaté. Ainsi, nous pouvons affirmer que les annihilations ayant lieu dans les scintillateurs organiques testés ne sont pas des recombinaisons électron-cation ou des annihilations ion-singulet. L'annihilation singulet-singulet a été constatée dans la solution 2 {cyclohexane + PPO}. Toutefois, les triplets générés par annihilation singulet-singulet dans la solution 1 {cyclohexane + biphenyle} n'ont pas été formellement identifiés. Ceci est probablement dû au fait que la moitié des états excités singulets du biphenyle se convertissent en états triplets via la conversion inter-système. La relation $\varepsilon_{SS} = 0,51 \times \varepsilon_{TT}$ est annoncée par la littérature : la référence [20] donne effectivement le coefficient stœchiométrique. Ainsi, l'ASS est certainement une cause de création de triplets, mais doit représenter seulement quelques pourcentages de plus, que nous ne mettons pas formellement en évidence dans cette expérience. Enfin, le point isobestique observé dans la solution 1 nous a permis de déterminer les valeurs de coefficients d'extinction molaire de la transition $S_1 \rightarrow S_n$ de $18050 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 362nm si on admet la valeur de $35400 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour la transition $T_1 \rightarrow T_n$ qui a été proposée par Bensasson *et al.*

Nous savons que le PPO comme le biphenyle réalisent la discrimination neutron/gamma. Dans le cas du PPO, cette discrimination commence dès les premières nanosecondes par la formation d'états triplets dans la trace neutron par l'annihilation singulet-singulet. Dans le cas du biphenyle, les triplets sont formés dans les traces neutron et gamma. L'annihilation triplet-triplet, qui conduit à une fluorescence retardée, aura lieu dans les seules traces neutron permettant la discrimination n/γ par le biphenyle et améliore celle par le PPO.

Compte-tenu de l'énergie délivrée par le laser à l'échantillon testé, nous sommes dans les mêmes conditions opératoires que lors des expériences de fluorescence réalisée sur la même plateforme. En effet, l'énergie laser à l'échantillon vaut 45 μJ. Grâce au calcul présenté dans le

Tableau VII.1, nous affirmons que nous simulons optiquement une interaction neutron/matériau avec le laser de la plateforme ELYSE. Par conséquent, les phénomènes observés grâce aux mesures d'absorption transitoire nous assurent qu'ils existent en scintillation, lorsque le matériau est soumis à une irradiation neutronique.

VII.5. Conclusions et perspectives

Les expériences menées sur la plateforme ELYSE ont permis de sonder les scintillateurs organiques afin d'appréhender les phénomènes photophysiques ayant lieu sous excitation laser. D'abord, des mesures de fluorescence ont été conduites sur des scintillateurs binaires liquides puis plastiques. Nous n'avons volontairement pas introduit de fluorophore secondaire afin de mieux cerner le transfert énergétique entre matrice et fluorophore primaire, et de comprendre les interactions entre molécules de fluorophore primaire. Pour ce faire, deux fluorophores primaires distincts ont été caractérisés : le biphényle et le PPO. Nous avons alors constaté un allongement du déclin de fluorescence lorsque la puissance laser diminue. Ce constat avait déjà été fait par P. Blanc au cours de son doctorat. La thèse avancée pour expliquer ce phénomène était la photoionisation. Nous considérons que ce phénomène est plutôt lié à une annihilation singulet-singulet entre deux molécules de fluorophore primaire. Les résultats obtenus en fluorescence montrent la présence d'une annihilation singulet-singulet, que la molécule de fluorophore primaire soit du PPO ou du biphényle. Les expériences d'absorption transitoire nous permettent d'affirmer que ce processus d'ASS produit des états triplets dans les scintillateurs contenant du PPO. En revanche, ces états triplets n'ont pas été formellement identifiés dans les scintillateurs à base de biphényle. Ceci est certainement dû au fait que plus de la moitié des singulets se convertissent en triplets par conversion inter-système. Si l'ASS est avérée, elle ne doit contribuer à produire des états triplets qu'à quelques pourcents de plus : l'expérience ne les met pas en évidence. Par ailleurs, nous observons ces phénomènes en scintillation liquide. Le prochain travail est de le constater dans des scintillateurs plastiques, dans lesquels il n'y a pas de diffusion physique.

De la théorie de Voltz et Laustriat, nous retenons que la densité de dépôt d'énergie est le fondement de la discrimination n/γ . Nous n'avons pas pu tester l'hypothèse de la recombinaison géminée vs croisée car nous n'avons pas créé de photoionisation aux puissances laser employées. Mais nous avons observé pour le PPO que l'annihilation singulet-singulet est un mécanisme de discrimination n/γ . Pour les fluorophores primaires PPO biphényle, l'annihilation triplet triplet est un mécanisme de discrimination neutron/gamma.

Enfin, l'excitation est réalisée aux moyens d'un laser, dont l'énergie à l'échantillon mesure plusieurs dizaines de μJ (30 à 50 μJ selon les expériences). La problématique associée est que la mesure de discrimination n/γ ne délivre qu'une réponse globale des transferts énergétiques du scintillateur testé. C'est pourquoi les expériences de fluorescence et d'absorption transitoire réalisées sur la plateforme ELYSE sont essentielles pour l'appréhension des processus photophysiques.

Bibliographie du chapitre VII

- [1] J. Belloni, H. Monard, F. Gobert, J. P. Larbre, A. Demarque, V. De Waele, I. Lampre, J. L. Marignier, M. Mostafavi, J. C. Bourdon, M. Bernard, H. Borie, T. Garvey, B. Jacquemard, B. Leblond, P. Lepercq, M. Omeich, M. Roch, J. Rodier, and R. Roux, "ELYSE - A picosecond electron accelerator for pulse radiolysis research," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 539, no. 3, pp. 527–539, 2005.
- [2] J.-L. Marignier, V. de Waele, H. Monard, F. Gobert, J. P. Larbre, A. Demarque, M. Mostafavi, and J. Belloni, "Time-resolved spectroscopy at the picosecond laser-triggered electron accelerator ELYSE," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 75, no. 9, pp. 1024–1033, 2006.
- [3] M. Michel, "Etude de l'induction optique d'une émission laser DFB dans les scintillateurs organiques en vue d'une mesure active des rayonnements ionisants," Université de Caen Basse-Normandie, 2014.
- [4] I. Berلمان, *Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules*, Academic P. New York, 1971.
- [5] I. D. W. Samuel and G. A. Turnbull, "Organic semiconductor lasers," *Chem. Rev.*, vol. 107, pp. 1272–1295, 2007.
- [6] S. Selvakumar, K. Sivaji, A. Arulchakkaravarthi, and S. Sankar, "Electron momentum distribution and singlet-singlet annihilation in the organic anthracene molecular crystals using positron 2D-ACAR and fluorescence spectroscopy," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 30, pp. 15934–15940, 2014.
- [7] M. B. Smith and J. Michl, "Singlet fission," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 11, pp. 6891–6936, 2010.
- [8] H. C. Wolf, "The Electronic Spectra of Aromatic Molecular Crystals," *Solid state Phys.*, vol. 9, pp. 1–81, 1959.
- [9] R. G. Kepler, J. C. Caris, P. Avakian, and E. Abramson, "Triplet excitons and delayed fluorescence in anthracene crystals," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 10, no. 9, pp. 400–403, 1963.
- [10] S. Singh, W. J. Jones, W. Siebrand, B. P. Stoicheff, and W. G. Schneider, "Laser Generation of Excitons and Fluorescence in Anthracene Crystals," *J. Chem. Phys.*, vol. 42, no. 1, pp. 330–342, 1965.
- [11] Y. Tamai, H. Ohkita, H. Bente, and S. Ito, "Singlet fission in poly (9,9'-di-n-octyl fluorene) films," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, pp. 10277–10284, 2013.
- [12] L. Peticolas, J. P. Goldsborough, and K. E. Rieckhoff, "Double photon excitation in organic crystals," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 10, no. 2, pp. 2–4, 1963.
- [13] M. Göppert-Mayer, "Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen," *Ann. Phys.*, vol. 401, no. 3, pp. 273–294, 1931.

- [14] N. A. Tolstoi and A. P. Abramov, "Interaction of excitons in anthracene.," *Sov. Phys. Solid State*, vol. 9, p. 255, 1967.
- [15] J. S. Hargreaves and S. E. Webber, "Photophysics of anthracene polymers: fluorescence, singlet energy migration, and photodegradation," *Macromolecules*, vol. 17, no. 2, pp. 235–240, 1984.
- [16] V. Jankus, M. Aydemir, F. B. Dias, and A. P. Monkman, "Generating light from upper excited triplet states : a contribution to the indirect singlet yield of a polymer OLED , helping to exceed the 25 % singlet exciton limit," *Adv. Sci.*, vol. 3, pp. 1–6, 2016.
- [17] Hamamatsu, "R7723, R7724, R7725." [Online]. Available: <https://www.hamamatsu.com/jp/en/R7724.html>.
- [18] P. Blanc, "Etude des phénomènes de discrimination neutron/gamma dans les scintillateurs plastiques," ENS Cachan, 2014.
- [19] P. Blanc, M. Hamel, L. Rocha, S. Normand, and R. Pansu, "Study and understanding of neutron/gamma discrimination in organic plastic scintillators," *IEEE Nucl. Sci. Symp. Conf. Rec.*, vol. 41, no. 5, pp. 1978–1982, 2012.
- [20] W. Heinzelmann and H. Labhart, "Triplet-triplet spectra and triplet quantum yields of some aromatic hydrocarbons in liquid solutions," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 4, no. 1, pp. 20–24, 1969.
- [21] R. Bensasson and E. J. Land, "Triplet-triplet extinction coefficients via energy transfer," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 67, pp. 1904–1915, 1971.
- [22] C. D. Jonah and M. C. Sauer, "Picosecond pulse radiolysis of aromatic solutes in cyclohexane: formation of solutes triplet states," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 5, pp. 402–406, 1982.
- [23] E. J. Land, "Extinction coefficients of triplet-triplet transitions," *Proc. R. Soc. A*, vol. 305, pp. 457–471, 1968.
- [24] D. P. Millar, R. J. Robbins, and A. H. Zewail, "Picosecond dynamics of electronic energy transfer in condensed phases," *J. Chem. Phys.*, vol. 75, no. 8, pp. 3649–3659, 1981.
- [25] Atkins, "Physical Chemistry", W. H. Freeman and Company, 6th Edition, New York, 1998.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le sujet de ce doctorat s'attache à appréhender les phénomènes photophysiques de la discrimination entre neutrons rapides et photons gamma dans les scintillateurs plastiques. Il s'inscrit dans la lutte contre les risques de terrorisme nucléaire et radiologique, inclus dans l'acronyme NRBC-E (« Nucléaire, Radiologique, Biologique, Chimique et Explosif »). La détection de neutrons s'effectuait traditionnellement avec des compteurs proportionnels à Hélium-3. Or, l'annonce de la pénurie de ce gaz pousse à concevoir des détecteurs de neutrons tout aussi fiables et performants que les compteurs précités. Les scintillateurs, notamment organiques, ont ainsi été propulsés sur la scène internationale. Ils constituent une alternative alléchante, puisqu'ils sont entre autres peu coûteux et usinables dans de grands volumes. Depuis la préparation du premier scintillateur plastique en 1960, d'autres systèmes scintillants ont vu le jour. Nous avons répertorié ces matériaux radioluminescents, dont les innovations concernent surtout leur composition chimique. Ainsi, la matrice, le fluorophore primaire et le fluorophore secondaire et leur concentration massique ont fait l'objet de travaux poussés afin d'obtenir des matériaux ayant un rendement lumineux élevé et une capacité à discriminer les neutrons rapides des photons γ .

Car l'émission de neutrons, qu'ils soient rapides ou thermiques, est immanquablement accompagnée d'un flux de photons γ . Les scintillateurs organiques doivent alors séparer ces deux contributions. Cette distinction s'opère sur le déclin des impulsions lumineuses émises par le matériau et se nomme discrimination par forme d'impulsion (« Pulse Shape Discrimination », PSD). Voltz et Laustriat ont exprimé une première théorie sur la photophysique de la discrimination n/γ en 1968. La problématique associée réside dans la concordance de deux physiques distinctes : d'une part, l'interaction neutron/matériau ou gamma/matériau dont l'énergie moyenne est de l'ordre du MeV, et d'autre part, la photophysique des états excités singulets et triplets, dont l'énergie mesure quelques eV. La modélisation de tels transferts énergétiques - entre un neutron incident et une molécule du scintillateur organique excitée - s'avère très complexe. En conséquence, l'étude des propriétés de discrimination n/γ de scintillateurs plastiques passe nécessairement par l'expérimentation. Pour ce faire, nous préparons de nombreux scintillateurs plastiques, dont nous contrôlons la composition chimique, la préparation, le volume et la géométrie. Nous avons mis en place une chaîne numérique de caractérisation de ces matériaux. L'algorithme de discrimination n/γ par comparaison de charges a été implémenté, et permet d'examiner les capacités discriminantes des scintillateurs testés.

Nous avons alors listé les paramètres qui influencent les propriétés de discrimination neutron/gamma des scintillateurs plastiques. Nous distinguons deux cas : les critères intrinsèques à la nature des matériaux, et les paramètres extrinsèquement liés aux scintillateurs. D'abord, la préparation chimique, la composition chimique, le volume, la géométrie et l'enrobage

de scintillateurs plastiques constituent les paramètres d'influence de la discrimination n/γ . Au cours du doctorat, nous avons examiné la reproductibilité des matériaux, ainsi que l'influence du volume et du fluorophore secondaire sur leurs propriétés discriminantes. Nous avons montré que le dégazage est une étape non négligeable dans la préparation chimique sous peine d'introduire du dioxygène, qui provoque une extinction de la fluorescence et une atténuation de la PSD. Nous avons également mis en exergue et quantifié le phénomène d'auto-absorption, se produisant même pour des scintillateurs de taille moyenne (dans notre expérience, la longueur maximale des scintillateurs mesure 12 cm). Enfin, le fluorophore secondaire, traditionnellement introduit pour décaler le spectre d'émission dans la zone de transparence du scintillateur, impacte la discrimination n/γ . De fait, la molécule ainsi que sa concentration doivent être soigneusement sélectionnées pour obtenir les meilleures capacités discriminantes du matériau. Grâce à des mesures d'absorption transitoire, nous avons identifié le transfert énergétique expliquant les différences de pouvoir discriminant entre scintillateurs dont seul le fluorophore secondaire change. Il s'agit d'une annihilation triplet-triplet entre les molécules de fluorophore primaire et fluorophore secondaire.

Par ailleurs, nous avons trouvé un scintillateur unitaire présentant des capacités scintillantes et discriminantes intéressantes. La molécule d'EHCz a d'abord été caractérisée en milieu liquide, puis en solide. Nous constatons que la forme excimérique est, pour une fois, avantageuse.

Nous nous sommes ensuite penchés sur l'influence de paramètres environnementaux sur les propriétés discriminantes de scintillateurs plastiques. Nous avons focalisé nos travaux sur l'influence de fortes doses d'irradiation (10 kGy) sur les propriétés scintillantes et discriminantes de ces matériaux. Les expériences ont été réalisées en irradiant plusieurs scintillateurs plastiques du laboratoire grâce à un irradiateur délivrant 3220 Gy.h⁻¹. Les propriétés de discrimination n/γ des scintillateurs testés s'améliorent après irradiation, tandis que le rendement lumineux chute progressivement. Grâce à des analyses physico-chimiques, nous avons observé la présence de radicaux libres dans le matériau plastique irradié. Leur recombinaison forme un dérivé du fluorophore secondaire, qui pourrait notamment expliquer la hausse de pouvoir discriminant du scintillateur plastique suite à son irradiation. Ces expériences nous confirment que le rôle du fluorophore secondaire est bien plus important que celui de simple « décaleur » de longueur d'onde.

Enfin, nous avons simulé optiquement une interaction neutron/scintillateur organique grâce au laser de la plateforme ELYSE dispensant une énergie à l'échantillon de plusieurs dizaines de microjoules. La détection n'est pas assurée par un photomultiplicateur standard, mais par une caméra à balayage de fentes dont la résolution temporelle vaut environ 10⁸ fois celle d'un photomultiplicateur standard. Outre cette qualité, elle permet d'enregistrer un spectre 3D en mesures de fluorescence ou d'absorption transitoire, recueillant ainsi l'intensité, le temps et la longueur d'onde. Ce suivi complet des échantillons testés nous permet de sonder les transferts photophysiques générés par l'excitation laser, puis de les assimiler à une interaction entre neutron et matériau. Dans un souci de compréhension des phénomènes photophysiques, nous avons davantage testés des échantillons binaires, liquides ou plastiques. Nous constatons un allongement du déclin de fluorescence lorsque l'énergie délivrée au scintillateur diminue. Pauline Blanc avait déjà constaté cet effet au cours de ses travaux. Selon elle, la photoionisation explique ce résultat. En revanche, nous émettons l'hypothèse que ce phénomène est lié à une annihilation singulet-singulet. Des mesures d'absorption transitoire d'échantillons binaires liquides confirment

notre thèse. Enfin, des calculs de diffusion ont été menés afin d'appréhender la différence de résultats obtenus entre biphenyle et 2,5-diphényloxazole, deux fluorophores primaires utilisés pour le design de scintillateurs plastiques aptes à la PSD. Puisque la trace neutron a été simulée avec le laser d'ELYSE, il est tout à fait possible que l'annihilation singulet-singulet se produise dans un scintillateur plastique, qu'il soit binaire ou ternaire, lorsqu'il est soumis à un rayonnement neutronique. Du reste, l'étude de la fluorescence d'échantillons ternaires nous renseigne sur la complexité des transferts énergétiques entre les trois composants du matériau. Un prochain travail sera certainement d'étudier en détails la photophysique d'un tel système.

Les travaux présentés dans cette thèse conduisent à mieux comprendre les transferts d'énergie ayant lieu dans les scintillateurs plastiques suite à leur irradiation par des neutrons et des photons γ . La Figure 0.1 schématise les possibles interactions entre matrice *M*, fluorophore primaire *F1* et fluorophore secondaire *F2*. Suite à l'irradiation, la matrice absorbe l'énergie des particules incidentes, car elle représente plus de 80 % du scintillateur. Nous admettons que seule la matrice est excitée. Elle rentre même dans un état super-excité, et se désexcite ensuite aux niveaux S_1 et T_1 . L'énergie de la matrice est alors transférée au fluorophore primaire par effet Förster (FRET) ou Dexter. Nous considérons que le transfert entre matrice et fluorophore secondaire est négligeable, compte-tenu du faible recouvrement spectral entre l'émission de la matrice et l'absorption du fluorophore secondaire. Ainsi, les molécules de fluorophores primaires sont portées à des états excités singulet et triplets. L'annihilation singulet-singulet du fluorophore primaire a été observée expérimentalement. Elle conduit à former des états triplets de fluorophore primaire. Cet exciton peut alors transférer son énergie au fluorophore secondaire par diffusion Förster ou Dexter, comme indiqué sur la Figure 0.1. Grâce aux mesures d'absorption transitoire réalisées à l'ENS Paris-Saclay, nous avons mis en évidence le transfert de Dexter entre fluorophore primaire et fluorophore secondaire. Les états excités triplets de ces deux molécules peuvent effectuer une annihilation triplet-triplet, portant donc le fluorophore secondaire dans un état excité singulet. S'il se désexcite radiativement, le photon est émis par fluorescence retardée. Enfin, le déclin de phosphorescence du fluorophore secondaire a été quantifié. Valant plusieurs dizaines de microsecondes, il n'est pas un phénomène compétitif par rapport à l'ATT entre fluorophores primaire et secondaire. Les processus annotés en rouge permettraient d'expliquer la discrimination neutron/gamma de scintillateurs plastiques.

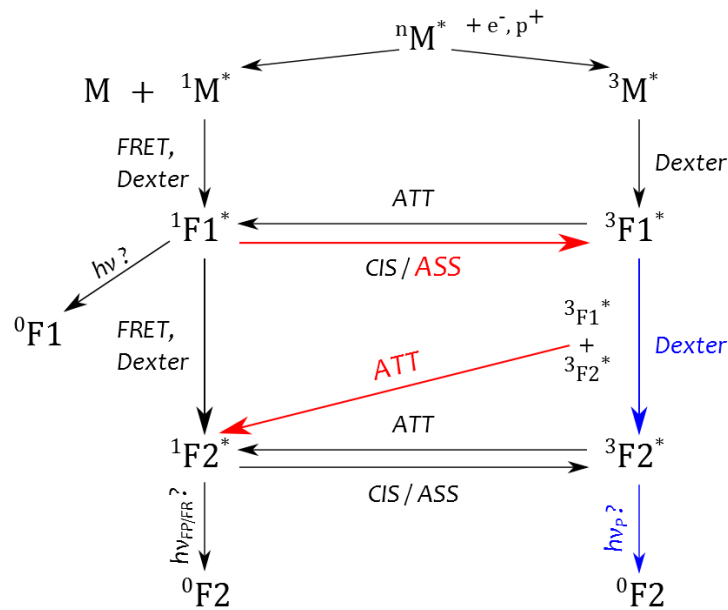


Figure 0.1 : Schéma des transferts photophysiques ayant lieu dans un scintillateur plastique après irradiation neutron et gamma

Les travaux présentés dans cette thèse constituent les prémisses de la théorie photophysique dont dépend la discrimination n/γ . Grâce à de multiples et diverses expérimentations, nous avons déterminé des processus de transferts énergétiques, qui pourraient expliquer pourquoi certains systèmes scintillants discriminent mieux les neutrons rapides des photons γ que d'autres.

La création d'un outil de simulation photophysique serait bienvenu, car nous ne nécessiterions plus de préparer, caractériser et comparer les réponses scintillantes et discriminantes de multiples scintillateurs plastiques. Compte-tenu de l'extrême complexité à associer les deux physiques (interaction rayonnement/matière et photophysique), il faudrait débiter par des simulations de diffusion des états excités en soutenant certaines hypothèses que seules les expérimentations peuvent apporter.

Enfin, le pouvoir discriminant repose sur des hypothèses statistiques gaussiennes sans réelle justification. Envisager une nouvelle façon statistique de définir la Figure de Mérite permettrait de rendre robuste cet unique critère de quantification de la discrimination n/γ .

A terme, la quantification des processus photophysiques répertoriés dans la Figure 0.1 conduiraient à sélectionner la matrice, le fluorophore primaire et le fluorophore secondaires en fonction des besoins et des applications : grand volume, haut rendement lumineux, pouvoir discriminant élevé... L'optimisation des performances des scintillateurs plastiques conduiraient à élargir leur champ d'application. Outre la détection de matières nucléaires et radiologiques pour la lutte contre le terrorisme, la dosimétrie neutron, qu'elle serve dans les milieux nucléaire ou hospitalier, pourrait être envisagée.

Titre : Etude des phénomènes photophysiques de la discrimination entre neutrons rapides et photons gamma dans les scintillateurs plastiques

Mots clés : Détection, scintillateurs plastiques, neutrons rapides, photophysique

Résumé : Le contexte de ce doctorat s'inscrit dans la lutte contre les risques de terrorisme nucléaire et radiologique (acronyme NRBC-E). La détection de ces matières dangereuses, car émettrices de neutrons, s'effectue traditionnellement à l'aide de compteurs proportionnels à Hélium-3. Or, l'annonce de la pénurie de ce gaz depuis plus d'une dizaine d'années pousse à concevoir des détecteurs aussi performants. L'émission neutronique étant toujours accompagnée d'un flux gamma, les détecteurs doivent discriminer ces deux contributions. Le sujet du doctorat est d'appréhender les phénomènes photophysiques ayant lieu dans des scintillateurs plastiques après les interactions neutron/matière ou γ /matière mais avant l'émission de photons de scintillation.

Ainsi, nous avons mis en place une chaîne d'acquisition numérique permettant la discrimination neutron/ γ . Nous avons ensuite testé l'influence de paramètres intrinsèquement liés à la nature du matériau : préparation, volume et fluorophore secondaire. Nous avons aussi examiné les propriétés discriminantes de scintillateurs plastiques soumis à de fortes doses d'irradiation. Enfin, grâce à la plateforme ELYSE (CNRS & Université Paris-Sud) réalisant des mesures d'absorption transitoire et de fluorescence, nous avons optiquement simulé une trace neutron dans des scintillateurs liquides et plastiques. Les travaux présentés ici contribuent à l'appréhension des phénomènes photophysiques responsables de la discrimination neutron/gamma dans les scintillateurs plastiques.

Title: Photophysical study of discrimination between fast neutrons and gamma rays in plastic scintillators

Keywords: detection, plastic scintillators, fast neutrons, photophysics

Abstract: The context of this PhD lies within the framework of fighting against nuclear and radiological threats (CBRN-E acronym). These hazardous materials can emit neutrons. Neutrons can traditionally be detected thanks to a proportional counter based on Helium-3 gas. However, the last decade announced the shortage of this gas, leading therefore scientists to design new detectors, which are as effective as proportional counters. Neutrons are always emitted with a gamma rays flux. So detectors have to discriminate between these two contributions. The subject of this PhD is to understand photophysical phenomena in plastic scintillators, which take place after neutron/matter or γ /matter interaction but before the emission of scintillation photons. To do this, we set up a digital detection chain for neutron/ γ measurements.

We then tested the influence of intrinsic parameters to the nature of scintillators: chemical preparation, volume and secondary fluorophore have been particularly studied. We then evaluated the influence of extrinsic criteria on neutron/gamma properties of plastic scintillators, and specifically high irradiation doses. Finally, thanks to the ELYSE platform (CNRS & Paris-Sud University) offering transient absorption and fluorescence measurements, we optically simulated a neutron track in liquid and plastic scintillators. All these works presented herein contribute to understand the photophysical phenomena, which are responsible of neutron/gamma discrimination in plastic scintillators.