



HAL
open science

Détection de tritium en ligne par cristaux nanoporeux

Vincent Villemot

► **To cite this version:**

Vincent Villemot. Détection de tritium en ligne par cristaux nanoporeux. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2021. Français. NNT : 2021UPAST133 . tel-03561628

HAL Id: tel-03561628

<https://theses.hal.science/tel-03561628>

Submitted on 8 Feb 2022

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.

Détection de tritium en ligne par cristaux
nanoporeux
*Online Tritium Detection by nanoporous
crystals*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°573 Interfaces : approches interdisciplinaires,
fondements, applications et innovation (Interfaces)
Spécialité de doctorat: Chimie des matériaux
Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CEA, Institut LIST, 91191, Gif-sur-
Yvette, France.
Réfèrent : Université de Versailles -Saint-Quentin-en-Yvelines

**Thèse présentée et soutenue à Paris-Saclay,
le 10/12/2021, par**

Vincent VILLEMOT

Composition du Jury

Christophe DUJARDIN Professeur des universités, Université Claude Bernard Lyon I	Président
Etiennette AUFRAY-HILLEMANN Senior Physicist, CERN, Suisse	Rapporteur & examinatrice
Michaël CARBONI HDR, CEA, Institut de Chimie Séparative de Marcoule	Rapporteur & examinateur
Phillippe CASSETTE Professeur invité, Université de Sofia, Bulgarie	Examineur
Thierry LOISEAU DR, CNRS, Université de Lille	Examineur
Nathalie STEUNOU Professeure, UVSQ	Examinatrice

Direction de la thèse

Matthieu HAMEL HDR, CEA, LIST	Directeur de thèse
Guillaume H.V. BERTRAND Dr. CEA, LIST	Encadrant de thèse

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée grâce à un Contrat de Formation par la Recherche (CFR), dans le cadre des sujets phares 2018 du Haut-Commissariat à l'Énergie Atomique. La thèse a été accueillie par le Laboratoire Capteurs & Architectures Électroniques (DRT/LIST/DM2I/SCI/LCAE) du CEA Saclay.

En premier lieu je tiens à remercier l'intégralité de mon jury de thèse ; à commencer par Étienne Auffray-Hillemans et Michaël Carboni pour avoir accepté de rapporter mon travail. Je les remercie chaleureusement pour l'intérêt et les remarques constructives qu'ils ont pu apporter. Ensuite, merci Nathalie Steunou, Thierry Loiseau et Phillippe Cassette pour avoir accepté de faire partie de ce jury. Enfin, je remercie Christophe Dujardin d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. La riche discussion scientifique soulevée à la suite de la soutenance a laissé percevoir de nouvelles perspectives particulièrement intéressantes qui seront, je n'en doute pas, explorées au sein du laboratoire.

Je remercie très chaleureusement mon directeur de thèse Matthieu Hamel pour m'avoir guidé tout au long de cette thèse avec l'infinie patience qui le caractérise. Si j'ai pu m'épanouir dans ce sujet et dans ce laboratoire c'est en grande partie grâce à lui. J'ai appris autant scientifiquement qu'humainement au détour de nombreuses discussions à ses côtés. Je suis très honoré de l'avoir eu comme directeur de thèse. Je lui exprime ici mon éternelle reconnaissance.

J'adresse à mon encadrant de thèse Guillaume H. V. Bertrand, mes sincères remerciements. Je suis son premier doctorant et nous avons appris à nous connaître et nous jauger au fil de ces trois années. Je lui suis reconnaissant de m'avoir laissé toute cette liberté et autonomie dans le cadre d'un sujet nouveau. Il a su me faire confiance et je garderai un excellent souvenir de sa bienveillance à mon égard, de son soutien et de ses conseils constructifs.

J'aimerais remercier aussi tout particulièrement Benoit Sabot, l'encadrant non officiel. Cette thèse n'aurait pas été la même sans ce scientifique hors pair. J'ai pris énormément de plaisir à travailler avec lui. La métrologie est un monde à part et l'appréhender a été un de mes plus grand défi. Sans lui, je n'y serais certainement pas arrivé de la même manière.

Mes remerciements vont également à Sharvanee Mauree. Une thèse, par définition, ne finit jamais : il m'est alors d'autant plus appréciable de lui voir avoir une deuxième vie entre ses mains. Je lui lègue fièrement le flambeau et je suis convaincu que ses travaux seront une vraie réussite pour le laboratoire. Qu'elle trouve à travers ces quelques mots ma reconnaissance pour avoir pris part activement aux derniers résultats de mes travaux. Je lui souhaite beaucoup de chance pour la suite.

Cette thèse est le fruit de nombreuses collaborations menées au cours de trois longues années. Je ne m'aventurerai pas à toutes les citer par peur d'en oublier. Simplement, si vous vous retrouvez dans ces lignes, je vous remercie d'avoir fait confiance à un jeune chercheur motivé.

De même sorte, il serait difficile de dégager des individualités du LCAE. Je retiendrai donc simplement les moments partagés autour d'un café, d'un verre ou même d'un footing. Je tiens quand même à adresser une petite attention aux deux bretons malicieux qui auront suivi de près, sans forcément tout comprendre, mes travaux de thèse. Votre démarche et votre manière d'appréhender la science devrait être une norme.

J'aimerai enfin remercier mes chers amis ainsi que ma famille d'avoir assisté de près ou de loin à mes travaux ainsi qu'à ma soutenance. La fierté dans vos yeux lorsque je suis devenu docteur est une image que je garderai pour très longtemps. Vous êtes essentiels et je ne serais pas le même sans vous, c'est certain.

Et enfin mes derniers remerciements, et non des moindres, vont à celle qui partage ma vie. Maÿlis, merci de m'avoir supporté et encouragé durant les longs mois de la rédaction. Après en avoir tant écrit, je manque de mots pour définir l'importance de ta présence à mes côtés.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	5
1. DETECTION DE GAZ	6
1.1. <i>Contexte</i>	6
1.2. <i>Désintégration & Interaction rayonnement-matière</i>	9
1.3. <i>Gaz radioactifs d'intérêt étudiés</i>	14
1.4. <i>Problématique de la détection du tritium</i>	19
2. INTERACTION RAYONNEMENT-MATIÈRE : DE LA PHOTOLUMINESCENCE A LA SCINTILLATION.....	22
2.1. <i>Généralités sur la luminescence</i>	22
2.2. <i>Absorption</i>	22
2.3. <i>Désexcitation & processus de fluorescence</i>	25
2.4. <i>Temps de vie et rendement quantique de fluorescence</i>	29
2.5. <i>Transfert d'énergie</i>	30
2.6. <i>Fluorescence à l'état solide</i>	31
3. METAL-ORGANIC FRAMEWORKS	34
3.1. <i>Histoire & généralités</i>	34
3.2. <i>Construction</i>	36
3.3. <i>Synthèse & Croissance cristalline</i>	43
3.4. <i>Propriétés remarquables et applications de MOF carboxylates vis-à-vis des gaz</i>	45
3.5. <i>Stockage de dihydrogène</i>	47
3.6. <i>Sélectivité</i>	48
4. MOFs LUMINESCENTS & SCINTILLANTS	48
4.1. <i>Mécanisme de luminescence</i>	49
4.2. <i>MOF scintillant</i>	51
5. OBJECTIFS DE THESE	64
CHAPITRE II SYNTHÈSES ET PROPRIÉTÉS SPECTROSCOPIQUES DE MOFS CONSTRUITS A PARTIR DE LIGANDS FLUORESCENTS	67
1. INTRODUCTION	69
2. MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	71
2.1. <i>Synthèse</i>	71
2.2. <i>Dispositifs expérimentaux</i>	74
3. SYNTHÈSE ET ATTRIBUTION DES MÉCANISMES DE FLUORESCENCE	78
3.1. <i>MOF-5</i>	78
3.2. <i>IRMOF-9</i>	85
3.3. <i>MOF-205</i>	93
3.4. <i>PCN-14-Zn dérivé</i>	97
3.5. <i>UiO-NDC</i>	100
4. EFFET DE L'HYDRATATION	103

4.1.	<i>État de l'art</i>	103
4.2.	<i>Mise en évidence d'un changement spectroscopique suite à l'hydratation du MOF-5</i>	104
4.3.	<i>Mise en évidence d'un changement spectroscopique suite à l'hydratation de l'IRMOF-9</i>	106
4.4.	<i>Analogie IRMOF-1/IRMOF-9 : Interprétation & hypothèse sur l'origine de la fluorescence après hydratation</i>	109
4.5.	<i>MOF-205 et hydratation</i>	112
5.	ÉVALUATION DES PROPRIETES DE SCINTILLATION	112
6.	STRATEGIES D'OPTIMISATION DES PROPRIETES DE SCINTILLATION	115
6.1.	<i>MOF-5(ADC)</i>	116
6.2.	<i>UIO-66(ADC)</i>	117
6.3.	<i>Caractérisations</i>	118
7.	CONCLUSIONS & PERSPECTIVES.....	120
CHAPITRE III UTILISATIONS DE MATERIAUX HYBRIDES POUR LA DETECTION DE RAYONNEMENTS		
IONISANTS : VERS UNE NOUVELLE CLASSE DE SCINTILLATEURS		
123		
1.	INTRODUCTION	125
2.	DEMARCHE.....	127
2.1.	<i>Choix du MOF</i>	127
2.2.	<i>Mise en forme</i>	129
3.	CARACTERISATIONS.....	132
3.1.	<i>Photoluminescence</i>	133
3.2.	<i>Radioluminescence</i>	135
4.	SCINTILLATION	139
4.1.	<i>Dispositifs expérimentaux</i>	139
4.2.	<i>Résultats</i>	141
4.3.	<i>Étalonnage</i>	153
5.	DISCRIMINATION ENTRE PARTICULES	154
5.1.	<i>Méthode d'intégration de charge</i>	154
5.2.	<i>Alpha/bêta</i>	155
5.3.	<i>Alpha/Gamma</i>	158
6.	CONCLUSIONS & PERSPECTIVES	160
CHAPITRE IV DETECTION DE GAZ RADIOACTIFS PAR CRISTAUX NANOPOREUX.....		
163		
1.	INTRODUCTION	164
2.	DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	167
2.1.	<i>Présentation des bancs gaz</i>	167
2.2.	<i>Présentation de l'instrumentation de mesure</i>	170
2.3.	<i>Gaz radioactifs utilisés</i>	174
3.	RESULTATS & DISCUSSIONS	175
3.1.	<i>Mesures préliminaires</i>	175
3.2.	<i>Protocole reproductible</i>	182
4.	LIMITATIONS & AMELIORATIONS A APPORTER	204
5.	CONCLUSIONS & PERSPECTIVES.....	206

CONCLUSION GENERALE.....	209
REFERENCES.....	213
LISTE DES FIGURES.....	225
LISTE DES TABLEAUX.....	233
ANNEXES	235
1. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	235
1.1. <i>Analyse thermogravimétrique.....</i>	<i>235</i>
1.2. <i>Adsorption de gaz.....</i>	<i>235</i>
1.3. <i>Diffraction de rayons X</i>	<i>236</i>
2. VALORISATION SCIENTIFIQUE.....	238
2.1. <i>Articles.....</i>	<i>238</i>
2.2. <i>Brevet.....</i>	<i>238</i>
2.3. <i>Conférence Internationale.....</i>	<i>238</i>

INTRODUCTION GENERALE

Est-il possible de réunir les propriétés d'adsorption et de fluorescence au sein d'un même matériau pour en profiter simultanément et ce, afin de réaliser une mesure en temps réel d'un gaz radioactif de faible énergie ?

Cette question est loin d'être évidente et cristallise en réalité une des thématiques majeures de ces dernières années dans le domaine de l'instrumentation nucléaire : la détection de tritium. Cet isotope de l'hydrogène est considéré comme critique en raison de son rôle de traceur de l'activité nucléaire militaire. Mais au-delà des considérations de non-prolifération, il s'agit d'un des seuls radionucléides gazeux dont les prédictions de rejets sont à la hausse, et ce en raison de l'évolution envisagée du parc électronucléaire et de ses modes de gestion du combustible. Les réacteurs à fusion comme le projet ITER vont être par exemple amenés à utiliser de larges quantités de tritium. Les solutions techniques sont pour la plupart des méthodes de mesure rétrospectives. Or, dans le cadre de rejets contrôlés il existe une réelle nécessité à la réalisation de mesures en continu du tritium.

Pour une mesure en ligne, le choix de la scintillation (phénomène physique décrivant l'émission de photons à la suite de l'interaction avec un rayonnement ionisant) est pertinent mais se heurte à la faible énergie de la particule. Le principal problème réside dans les surfaces d'interaction faibles entre le gaz et des détecteurs généralement surfaciques. De ce fait, les détecteurs « classiques » (scintillateurs plastiques et inorganiques) se retrouvent inadaptés à la détection de tritium. D'où le besoin de se positionner sur une nouvelle classe de scintillateurs, volumiques, qui présente simultanément les propriétés de préconcentrateur de gaz et de fluorescence simultanément.

Les travaux de recherche composant ce manuscrit de thèse ont été désignés comme un sujet phare par le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) en 2018. Ils se démarquent par la création de la thématique des scintillateurs poreux au sein du Laboratoire Capteurs & Architectures Electroniques (LCAE), acteur majeur notamment de la scintillation plastique. Ce sujet de thèse se veut innovant car il se trouve à la croisée des chemins entre la chimie (in)organique, la science des matériaux et la physique nucléaire. Il est en outre axé autour de quatre parties :

- Le chapitre I étaie le contexte général de cette thèse en présentant une étude bibliographique permettant d'apporter les briques scientifiques nécessaires à la compréhension de la solution apportée à la question liminaire de ce manuscrit. Un des objectifs est de trouver un matériau capable de répondre au défi physique imposé par la désintégration du tritium (en longueur d'atténuation et en énergie déposée). Autrement dit, un matériau peu dense, avec des surfaces d'interaction élevées pour interagir avec le maximum de tritium présent et des propriétés de scintillation pour la détection. Ainsi, le choix de se positionner sur les *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) a été fait pour la détection du tritium gazeux. Pour bien comprendre, ce chapitre aborde entre autres les bases de la physique nucléaire et de l'interaction rayonnement matière. Il explique ensuite pourquoi ces matériaux semblent une solution à fort potentiel à travers un état de l'art exhaustif sur les MOFs scintillants. Enfin, les objectifs de ces travaux sont exposés.

- Le chapitre II initie la présentation des mécanismes de fluorescence dans les MOFs à base de ligands fluorescents, en traitant des propriétés d'un MOF iconique : le MOF-5. Il s'agit ici de présenter la synthèse de monocristaux de MOFs, de leurs propriétés structurales mais surtout de leurs propriétés spectroscopiques. Suite à l'observation de nombreuses disparités dans la littérature, un effort particulier sera fait sur l'attribution des mécanismes de fluorescence au sein des MOFs. En outre, ce chapitre s'appuie sur la présentation des spectres d'émission stationnaires et résolus en temps des ligands sous leurs formes solide, liquide et incorporés dans des MOFs pour la plupart monocristallins. Les observations souligneront l'importance de la structure sur les propriétés photophysiques finales du système. Ce chapitre s'ouvre également doucement vers l'applicatif avec une stratégie d'optimisation des performances de scintillation pour la mise en œuvre de nouveaux MOFs permettant la détection de rayonnements ionisants. Cette stratégie concerne le « dopage de MOF » par des ligands de même taille avec des rendements quantiques de fluorescence plus élevés. Enfin, les matériaux synthétisés ont, pour la plupart, présentés une sensibilité aux rayons X. Les rendements de scintillation ont ainsi pu être évalués et sont présentés dans ce chapitre.

- Le chapitre III est axé majoritairement autour d'une problématique levée au cours des deux premiers chapitres, celle de la caractérisation de MOFs scintillant. Celle-ci n'est pas triviale, principalement en raison de leur petite taille et des faibles densités engagées. Dans ce contexte, ce chapitre présente une méthode générique de mise en forme sous pression et température pour une classe de MOFs luminescents. Si l'étude structurale permet de montrer une amorphisation suite à la densification du MOF sous les *stimuli* précédemment cités, l'étude photophysique met en lumière des propriétés compatibles avec une application en scintillation et surtout le développement d'une méthode générique pour la caractérisation en scintillation

des MOFs, pourvu qu'ils cristallisent sous une forme cubique. Les performances du matériau ont alors été évaluées en présence de sources radioactives (α , β , γ), comparées à celles d'une référence commerciale, le BC-404, et appuyées par des simulations Monte-Carlo MCNP 6.2. De plus, une étude de discrimination entre particules présentant des densités d'ionisation différentes a été réalisée et laisse percevoir des perspectives encourageantes pour cette thématique.

- Enfin, le chapitre IV s'inscrit dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire National Henri Becquerel (LNHB) qui possède une expertise internationale reconnue dans la métrologie de gaz radioactifs. Ce chapitre répond à la question introductive de ce manuscrit. Pour ce faire, il présente un système de mesure unique au monde permettant de faire un suivi du taux de comptage de matériaux poreux en présence d'une activité volumique de gaz radioactif contrôlée. Les travaux préliminaires sur les matériaux synthétisés dans ce manuscrit montrent l'intérêt d'utiliser des MOFs pour la détection, véritable plateforme modulable et modifiable. Plus encore, les résultats ont permis une amélioration notable du système de mesure. Si la thématique n'en est encore qu'à ses prémises, elle n'en reste pas pour le moins prometteuse. Les résultats présentés dans ce chapitre suite à l'exposition à des radionucléides d'intérêt comme le radon-222, le krypton-85 et même le tritium, sont les fondations d'un nouvel axe de recherche unique et innovant.

Chapitre I Étude bibliographique

1. Détection de gaz

1.1. Contexte

La radioactivité se définit comme le phénomène physique par lequel des noyaux atomiques instables se transforment de manière spontanée, par désintégration ou désexcitation nucléaire, en d'autres atomes stables ou instables. Cette désintégration est accompagnée de l'émission de particules matérielles suffisamment énergétiques pour entraîner l'ionisation de la matière qu'elles traversent, d'où le nom de rayonnement ionisant. Il existe différents types de désintégrations radioactives : Alpha, Bêta, Capture électronique et Fission spontanée (émission de neutron). Ces désintégrations peuvent souvent être suivies d'une désexcitation nucléaire produisant des rayonnements gamma, ou d'une désexcitation atomique produisant des rayonnements X, ou des électrons Auger. La nature du rayonnement et son énergie associée engendrent alors des interactions qui leur sont propres et dépendent de la matière traversée.

Par exemple, le rayonnement alpha, composé de deux protons chargés positivement et de deux neutrons, représente le type de particule émise par désintégration le plus chargé et le plus massique. Ces propriétés signifient que les alphas interagissent plus intensément avec les atomes environnants par collision et/ou interaction coulombienne. Ces interactions réduisent rapidement l'énergie de la particule et diminuent son pouvoir de pénétration. Une feuille de papier est alors suffisante pour stopper ce rayonnement. Les particules bêta moins (électrons chargés négativement), portent une charge plus faible et sont *de facto* plus pénétrantes ; il faudra quelques millimètres d'aluminium pour les arrêter. Enfin, les photons énergétiques, comme les gammas, sont très pénétrants ; il faudra dans ce cas jusqu'à quelques centimètres de béton ou de plomb pour les arrêter. Ces interactions différentes suivant la désintégration soulignent l'importance d'identifier les radionucléides pour s'en prémunir de façon efficace et adaptée.

La détection et la mesure de rayonnements ionisants sont un sujet vaste étudié depuis la découverte de la radioactivité. Elles revêtent une importance capitale, bien évidemment, au niveau des CNPE (Centre Nucléaire de Production d'Énergie) et des INB (Installation Nucléaire de Base) pour le suivi précis des rejets et plus globalement dans le cadre d'un suivi environnemental (application civile) et de non-prolifération (application militaire). Dans ce contexte, une part non négligeable du domaine se consacre à la surveillance des gaz radioactifs. Beaucoup plus insidieux que des sources dites solides car difficilement confinables, ces gaz constituent un enjeu crucial de la radioprotection. Leur détection revêt alors une importance forte et bien différente suivant le radionucléide considéré. Dans le cadre de ce manuscrit, une attention particulière sera ainsi portée au radon-222 (^{222}Rn), au krypton-85 (^{85}Kr) et enfin au tritium (^3H) qui cristallisent à eux trois différentes applications et différentes problématiques.

Le radon-222 est par exemple présent partout à travers le monde. Il s'agit d'un descendant de l' ^{238}U , présent dans la croûte terrestre. L'intérêt porté à la détection du ^{222}Rn est principalement lié à ses effets sanitaires. En effet le radon a été reconnu comme la deuxième cause la plus importante de cancer du poumon après le tabac¹. L'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) recommande une limite pour le grand public de $100 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$, seuil établi à $300 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ en France par l'IRSN. L'omniprésence de ce gaz dans l'environnement (de moins de $10 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ à l'extérieur et jusqu'à $100 \text{ kBq}\cdot\text{m}^{-3}$ à l'intérieur d'une pièce dans certaines régions) pose également une problématique concernant la détection d'autres gaz radioactifs. En effet, celui-ci est responsable d'un signal parasite qui doit être pris en compte et quantifié dans l'optique d'une mesure avec un degré de précision élevé².

Le krypton-85 est un des produits de fission gazeux majeurs émis dans l'air par l'industrie du retraitement du combustible nucléaire. Ce dernier représente 99 % des gaz rares radioactifs rejetés avec des concentrations d'activités typiques dans l'air allant de quelques $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ dans l'air, jusqu'au $\text{kBq}\cdot\text{m}^{-3}$ dans les quelques kilomètres autour des zones d'activités de traitement des déchets. Actuellement, l'activité dans l'hémisphère nord est d'environ $1,5 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ ^{3,4} et les principales sources d'émissions sont les usines de retraitement au Royaume-Uni et en France, respectivement à Sellafield et à La Hague^{5,6}. Ces installations sont autorisées à rejeter certaines quantités dans l'environnement, nécessitant ainsi la réalisation d'une mesure en continu dans l'air. En 2019, le site de La Hague a par exemple rejeté 379 PBq (10^{15} Bq) de gaz rares radioactifs (dont le ^{85}Kr)⁷. Il est important ici de bien différencier la mesure en continu (ou en temps réel), de la mesure déportée qui nécessite forcément le prélèvement d'un échantillon avant analyse.

De manière générale, moins de 1 % du krypton généré par la fission dans les réacteurs nucléaires quitte la gaine du combustible avant qu'elle ne soit endommagée ou ouverte pour le retraitement. Les réacteurs nucléaires en fonctionnement constituent donc une source mineure de l'activité rejetée, mais leur surveillance est primordiale en cas de rejets accidentels⁸. En effet, dans les centrales nucléaires, les isotopes de gaz rares à courte durée de vie se désintègrent en éléments non gazeux qui sont piégés dans le combustible. Toutefois, quelques isotopes ont une durée de vie suffisamment longue pour rester dans les barres de combustible et peuvent être

¹ WHO Handbook on Indoor Radon, a Public Health Perspective; World Health Organization, 2009.

² Sabot, B.; Rodrigues, M.; Pierre, S. *Appl. Radiat. Isot.* **2020**, *155*, 108934.

³ Bollhöfer, A.; Schlosser, C.; Schmid, S.; Konrad, M.; Purtschert, R.; Kraus, R. *J. Environ. Radioact.* **2019**, *205–206*, 7–16.

⁴ Kersting, A.; Schlosser, C.; Bollhöfer, A.; Suckow, A. *J. Environ. Radioact.* **2020**, *225*, 1–7.

⁵ Ahlswede, J.; Hebel, S.; Ross, J. O.; Schoetter, R.; Kalinowski, M. B. *J. Environ. Radioact.* **2013**, *115*, 34–42.

⁶ ORANO. La Hague facilities for recycling used nuclear fuel www.orano.group/en/

⁷ Orano. *Rapport d'information du site de La Hague*; 2019.

⁸ Igarashi, Y.; Aoyama, M.; Nemoto, K.; Hirose, K.; Miyao, T.; Fushimi, K.; Suzuki, M.; Yasui, S.; Asai, Y.; Aoki, I.; Fujii, K.; Yamamoto, S.; Sartorius, H.; Weiss, W. *J. Environ. Monit.* **2001**, *3* (6), 688–696.

libérés dans le fluide de refroidissement primaire, puis dans l'environnement en cas de défaillance des gaines de combustible. Comme les gaz rares radioactifs ne peuvent pas être séparés par le système de purification du réfrigérant primaire, ils sont finalement libérés dans l'atmosphère : il s'agit d'un rejet accidentel. Les activités rejetées par les réacteurs individuels peuvent ainsi varier en fonction de l'intégrité de la gaine dans une large gamme. En conséquence, la concentration atmosphérique des gaz rares rejetés peut présenter de grandes variations locales. En 2007, la contribution mondiale a été estimée par Kalinowski *et al.* à 0,17 PBq avec une émission moyenne de 0,39 TBq par centrale et par année⁹. À titre d'information, les accidents de Chernobyl en 1986 et de Fukushima-Daiichi en 2011 ont respectivement rejeté 33 et 44,1 PBq de ⁸⁵Kr dans l'atmosphère⁵.

De plus, lors des essais nucléaires atmosphériques entre 1945 et 1963, de larges quantités de radionucléides ont été rejetées dans l'air. Parmi ces derniers, à la fin de l'année 1977, environ 74 PBq correspondaient à du ⁸⁵Kr et étaient présents dans l'air. En 2018, on estime qu'il restait 5 PBq de ⁸⁵Kr dans l'atmosphère issus de ces essais.

La détection du tritium est plus épineuse en raison de sa faible énergie (§ 1.3.3). Il s'agit de l'isotope radioactif de l'hydrogène produit par différents processus. Une partie est produite naturellement dans la haute atmosphère (50 à 70 PBq/an), une autre partie est produite par les centrales nucléaires (11 TBq/an, et jusqu'à 68 PBq/an par réacteur), et le reste provient au même titre que le ⁸⁵Kr des essais nucléaires atmosphériques (10⁵ PBq pour les essais entre 1945 et 1963)¹⁰. Le tritium constitue une préoccupation majeure pour le déclassement et la surveillance car il est généralement volatil, de sorte qu'un rejet dans l'environnement peut facilement se produire. Chimiquement, celui-ci réagit comme l'hydrogène. Il en résulte la production de gaz tritié (HT) et d'eau tritiée (HTO) sous forme gazeuse et liquide. S'il n'est à proprement pas considéré comme dangereux (sauf ingéré), sa perméabilité et ses applications lui confèrent un rôle critique. De manière générale, la détection de tritium implique donc une obligation réglementaire dans le cadre de la non-prolifération ou d'intérêt énergétique (ITER).

Si globalement les rejets radioactifs dans l'environnement des installations nucléaires civiles tendent à décroître au cours des dernières décennies, ce n'est pas le cas du tritium. Ceci est expliqué par des perspectives à la hausse en raison de l'évolution envisagée du parc électronucléaire et de ses modes de gestion du combustible. Les réacteurs à fusion comme le projet ITER vont être amenés à utiliser de larges quantités de tritium. On estime que 300 g de ³H seront nécessaires pour produire 800 MW d'électricité par jour¹¹ ; l'activité spécifique du tritium¹² étant de 358,1.10¹² Bq.g⁻¹. Cela implique qu'il y aura de grandes quantités de

⁹ Kalinowski, M. B.; Tuma, M. P. *J. Environ. Radioact.* **2009**, *100* (1), 58–70.

¹⁰ Calmon, P.; Garnier-Laplace, J. *Radionuclide fact sheet tritium and the environment*; 2010.

¹¹ ITER. Fusion Reactor <https://www.iter.org/fr/mach/tritiumbreeding>.

¹² <http://www.lnhb.fr/donnees-nucleaires/module-lara/>

matériaux et de déchets tritiés. Il va donc être crucial de développer des outils de caractérisation et de surveillance appropriés pour la gestion des déchets des réacteurs à fusion.

Le ^{85}Kr et le ^3H se révèlent donc être des bons traceurs des activités civiles et/ou militaires. Leur suivi revêt ainsi plusieurs applications, dont les plus importantes sont celles de surveillance des usines de retraitement, des centrales nucléaires (actuelles ou futures) et plus généralement, dans le cadre de la non-prolifération¹³.

Comme les radionucléides présentés sont des émetteurs alpha (^{222}Rn) et bêta (^{85}Kr et ^3H), seules les interactions de ces particules avec la matière seront discutées ci-après. L'interaction entre les gammas et la matière sera abordée quant à elle dans le chapitre III de ce manuscrit. Cette première partie présente donc les modes de désintégration et les interactions avec la matière du krypton-85, du tritium ainsi que du radon-222. Une brève description des gaz considérés ainsi que leurs méthodes de détection actuelles sera faite. Une attention particulière sera portée aux moyens de détection ayant pour propriété d'absorber le gaz considéré. Enfin la détection de tritium en ligne, ses principaux enjeux et problématiques associées seront discutés.

1.2. Désintégration & Interaction rayonnement-matière

1.2.1. Particule β^-

Désintégration

Un atome radioactif peut se désintégrer par transition bêta. Deux désintégrations sont alors possibles suivant si le noyau est trop riche en neutron ou en excès de proton. Dans le premier cas, un neutron va être converti en proton (équation I-1) et dans le second cas, un proton va être converti en neutron (équation I-2). Pour compenser le changement de charge, un électron (e^-) ou un positron (e^+) est expulsé du noyau ce qui permet la conservation de la charge électrique. L'électron et le positron émis sont appelés particules bêta (β^- et β^+).



L'énergie libérée est alors répartie entre le noyau, la particule bêta et le neutrino (ou anti-neutrino). Le système final est donc un problème à trois corps, où le neutrino emporte une part variable d'énergie. *A contrario* d'une émission alpha caractérisée par des spectres de raies, il en résulte alors un spectre d'émission continu. L'énergie de l'électron varie de zéro à une énergie maximale (E_{max}) et la forme d'un spectre β est propre à chaque désintégration comme illustrée sur la Figure I-1.

¹³ Schoeppner, M.; Glaser, A. *J. Environ. Radioact.* **2016**, *162–163*, 300–309.

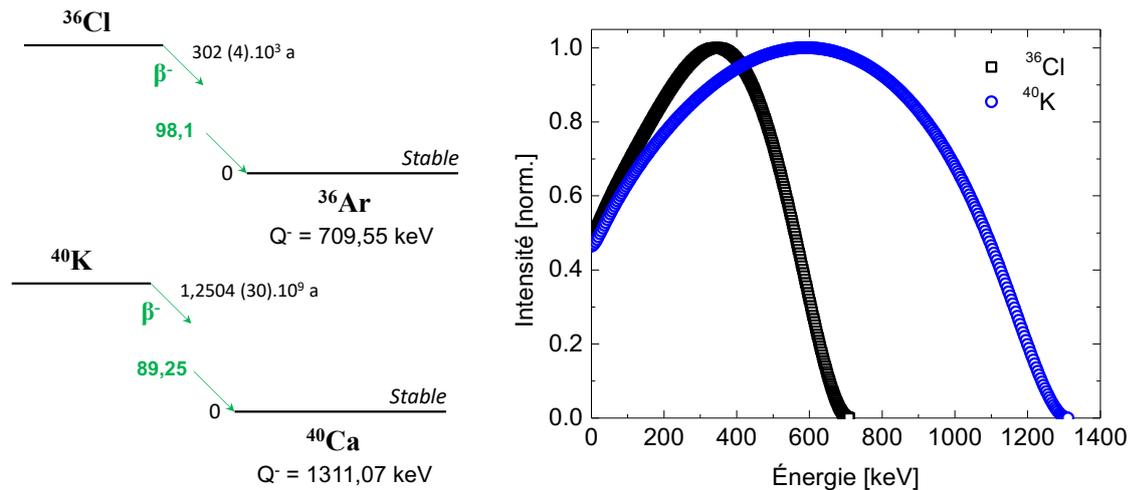


Figure I-1. Schéma de décroissance du ^{36}Cl et du ^{40}K et distribution en énergie de la particule β^- associée.

Interaction avec la matière

D'un point de vue macroscopique, lorsqu'un électron va interagir avec la matière il va perdre de l'énergie, ralentir, dévier de sa trajectoire incidente tout au long de son parcours par collision avec les électrons et les noyaux du milieu (Figure I-2).

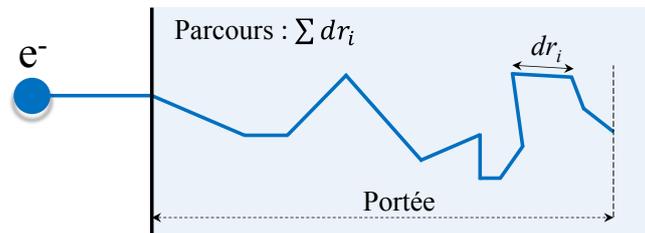


Figure I-2. Représentation de la notion de portée. Il s'agit de la profondeur maximale atteinte par l'électron dans le matériau. Elle est à différencier de celle de parcours, qui correspond à la distance totale parcourue par la particule.

La particule β^- est une particule chargée. Pour quantifier son ralentissement, nous introduisons une grandeur, appelée le pouvoir d'arrêt, S . Il décrit la perte d'énergie par unité de distance parcourue (équation I-3). C'est ce pouvoir d'arrêt qui est responsable du fait qu'après une épaisseur de matière, appelée portée, toutes les particules chargées ont perdu toute leur énergie. Le pouvoir d'arrêt est fonction de l'énergie de l'électron, il n'est donc pas constant sur son parcours. On note alors :

$$S(E) = -\frac{dE}{dx} \tag{I-3}$$

Où S est le pouvoir d'arrêt (en $\text{MeV} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) de l'électron d'énergie E , $\frac{dE}{dx}$ est le dépôt d'énergie dE sur la distance infinitésimale dx .

D'un point de vue microscopique, le parcours sinueux de l'électron est expliqué par ses interactions avec la matière. Elles sont de deux natures : les collisions et les rayonnements de freinage.

- Les interactions par collision

Les interactions par collision sont prédominantes aux énergies <1 MeV. Il s'agit d'un transfert d'énergie entre l'électron incident et les électrons du milieu. Deux cas sont alors envisageables. Si le transfert d'énergie est inférieur à l'énergie de liaison de l'électron cible, ce dernier reste lié à son cortège mais est promu à un niveau d'énergie supérieur, c'est l'*excitation*. À l'inverse, si le transfert d'énergie est supérieur à l'énergie de liaison, l'électron cible est expulsé avec une énergie égale à $E_{\text{transfert}} - E_{\text{liaison}}$, c'est l'*ionisation*. Les électrons libérés lors de ce processus sont appelés électrons delta et vont à leur tour pouvoir interagir avec d'autres électrons de la matière. Ce sont les interactions par collision qui sont à l'origine de la détection par scintillation et dont le phénomène sera largement discuté dans ce manuscrit à travers la partie suivante sur la luminescence.

Chaque collision entraîne le plus souvent un changement de direction. De plus, ayant une masse légère, les diffusions entraînent des variations importantes de trajectoire. Cela permet notamment d'expliquer l'absence de pic de Bragg lors de la mesure d'électrons, à l'inverse des interactions des particules chargées lourdes, comme les protons et les particules alpha.

- Les rayonnements de freinage

Lorsqu'un électron interagit avec le champ électrique d'un noyau, sa cinétique est modifiée de manière plus importante qu'avec le champ électrique d'un électron lié. En effet, l'accélération produite sur l'électron incident est directement proportionnelle au nombre de charges de la cible considérée¹⁴. Cela explique la plus forte dépendance au numéro atomique de la contribution radiative à l'équation I-5. La perte en énergie de l'électron incident, liée à l'accélération, est alors convertie en rayonnement dit de freinage.

Dès lors, le pouvoir d'arrêt total est défini comme la somme des deux contributions¹⁵ :

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{total}} = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_c + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_r \quad \text{I-4}$$

Où $\left(\frac{dE}{dx}\right)_c$ est la contribution des *collisions* au pouvoir d'arrêt, $\left(\frac{dE}{dx}\right)_r$ est la contribution du *rayonnement de freinage*. Le pouvoir d'arrêt total est illustré dans la Figure I-3 pour un rayonnement incident dans le carbone.

¹⁴ Evans, R. D. *The Atomic Nucleus*; McGraw-Hill New York, 1955; Vol. 573–579.

¹⁵ Kenneth, S. K.; Halliday, D. *Introductory nuclear physics*, 2nd ed.; 1988.

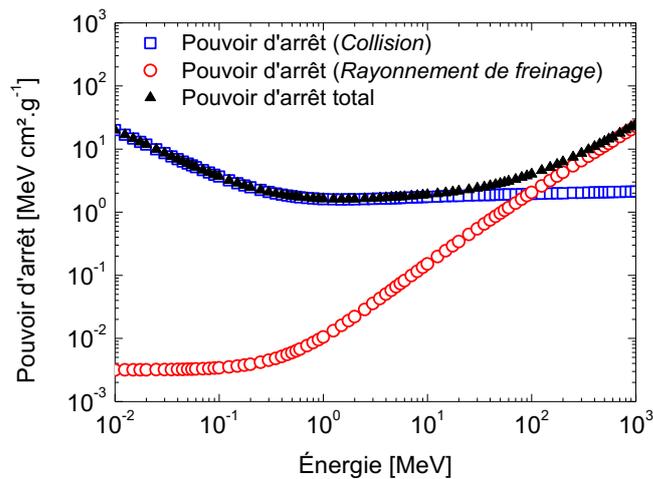


Figure I-3. Perte d'énergie totale des électrons dans C avec les contributions du rayonnement de freinage et de collision dans le carbone. La figure a été obtenue avec le programme ESTAR du NIST.

À partir des équations dérivées par Bethe^{16,17}, il est possible d'évaluer le rapport entre les deux types de contributions par l'équation suivante¹⁸ :

$$\frac{\left(-\frac{dE}{dx}\right)_r}{\left(-\frac{dE}{dx}\right)_c} = \frac{E \cdot Z}{700} \quad \text{I-5}$$

Où E est l'énergie de l'électron en MeV et Z est le numéro atomique du milieu. Ainsi, pour des électrons de 2 MeV et un milieu composé de carbone (Z = 6), le rapport est égal à 1,7 %. Cela signifie qu'une grande partie du rayonnement incident interagit en excitant et en ionisant la matière. De manière générale, le rayonnement de freinage est prédominant aux hautes énergies, au-delà de 10 MeV et dans des milieux à numéro atomique élevé.

1.2.2. Particule α

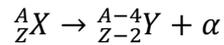
Désintégration

Les particules α sont des noyaux d'hélium dépourvus d'électrons. L'émission α est, au même titre que la fission spontanée, une transformation par partition (les nucléons sont partagés entre les produits de la réaction). C'est l'interaction forte qui gouverne ces transformations. La radioactivité α se produit pour des noyaux lourds (A>150).

¹⁶ Bethe, H. *Ann. Phys.* **1930**, 397 (3), 325–400.

¹⁷ Segrè, E.; Staub, H.; Bethe, H. A.; Ashkin, J. *Experimental nuclear physics, volume I*; John Wiley & sons; Chapman & Hall, 1953.

¹⁸ Knoll, G. F. *Radiation detection and measurement*, 4th ed.; 2010.



I-6

Comme évoqué précédemment, le spectre d'énergie d'un rayonnement alpha est constitué de raies caractéristiques.

Interaction avec la matière

Les particules alphas déposent l'intégralité de leur énergie sur une courte distance et sont, de ce fait, peu pénétrantes. Un alpha de 5 MeV aura par exemple une portée de seulement 3,6 cm dans l'air, là où un électron de 1 MeV aura une portée d'environ quatre mètres.

Pour une particule alpha, le volume d'interaction peut être ramené à un cylindre de rayon r_0 dont l'axe, rectiligne, est la trajectoire de la particule. Les clichés pris par Charles Wilson, présentés en Figure I-4 A, rendent compte de la densité d'ionisation variable d'une particule à l'autre.

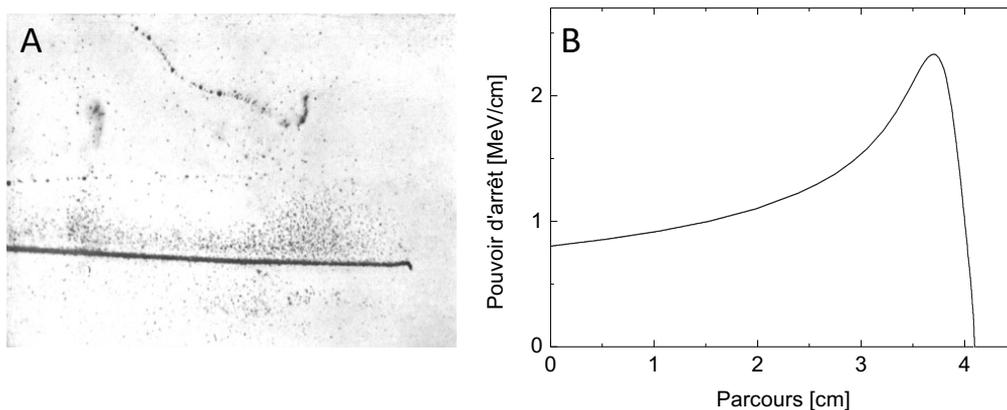


Figure I-4. (A) Traces générées par des particules alpha (en bas) et bêta (en haut) dans la première chambre à brouillard de Charles Wilson¹⁹. (B) Pouvoir d'arrêt de l'air sur des alphas de 5,49 MeV.

Lorsqu'un alpha va se déplacer dans la matière, il va ioniser les atomes du matériau traversé et leur transmettre de l'énergie tout au long de son trajet. À mesure qu'il avance, l'énergie qui lui est associée décroît et la section efficace d'interaction augmente en conséquence. Il y a alors une élévation du dépôt d'énergie : il s'agit du pic de Bragg (Figure I-4 B) qui se produit juste avant que les alphas ne s'arrêtent totalement.

¹⁹ Wilson, C. T. R. *Proc. R. Soc. London* **1912**, 87 (595), 277–292.

1.3. Gaz radioactifs d'intérêt étudiés

1.3.1. Radon-222

Désintégration radioactive

Le radon est un gaz rare inerte chimiquement. Les principaux isotopes naturels sont le radon (^{222}Rn), le thoron (^{220}Rn) et l'actinon (^{219}Rn) provenant respectivement des chaînes de désintégration des isotopes : ^{238}U , ^{232}Th et ^{235}U . Le radon se désintègre par transition alpha pour produire des descendants solides formant des aérosols dans l'air et qui sont des isotopes radioactifs du plomb, du polonium et du bismuth. Plus particulièrement, le ^{222}Rn décroît en ^{218}Po par l'émission d'une particule alpha avec une période de 3,8232 (8) j. L'énergie de l'alpha est de 5489,48 keV.

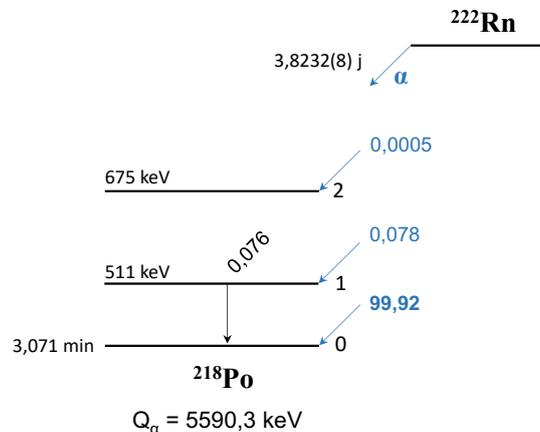
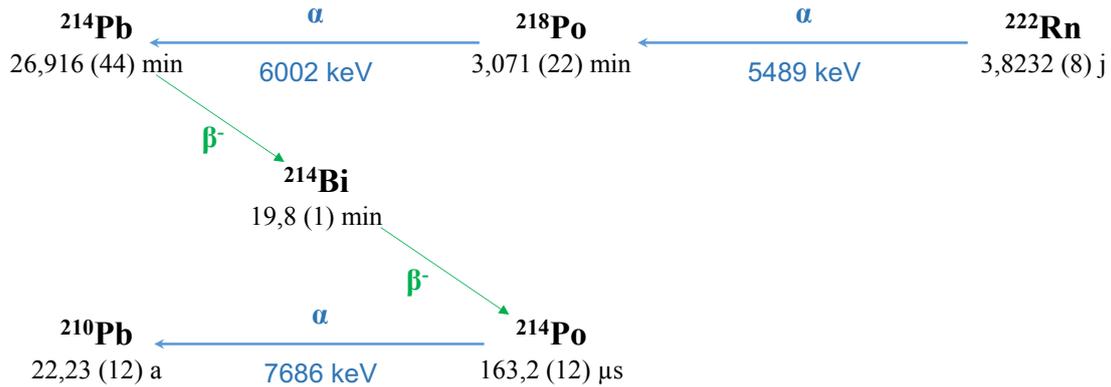


Figure I-5. Décroissance du Radon-222 vers le Polonium-218 et énergies associées.

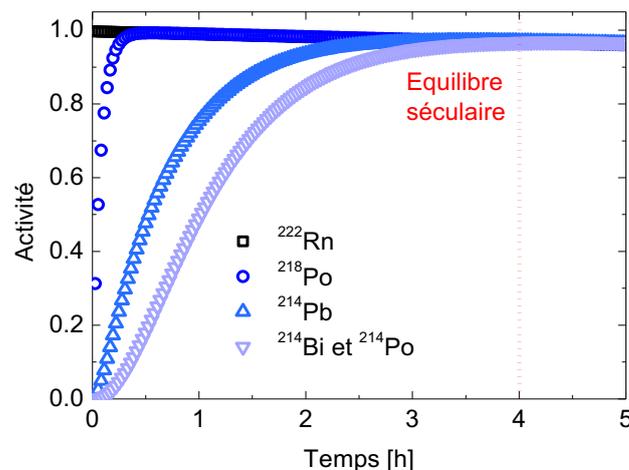
Le produit de cette transition, le ^{218}Po , décroît lui aussi par une transition alpha en ^{214}Pb avec une émission de 6002,35 keV et une période $T_{1/2} = 3,071$ min. Le ^{214}Pb décroît quant à lui ensuite par une transition bêta vers le ^{214}Bi avec une période 26,916 (44) min. L'énergie maximal de la particule bêta est de 1019 keV. Le ^{214}Bi décroît à son tour par de multiples transitions bêta et peuple les niveaux excités et fondamental de ^{214}Po . L'énergie maximal des bêta mis en jeu est alors de 3270 keV. Finalement, le ^{214}Po se transforme par une transition alpha en ^{210}Pb . L'énergie de cet alpha est de 7686,82 keV avec une période de 163,2 (12) μs . Ces valeurs sont représentées dans la Figure I-6 pour plus de clarté.


 Figure I-6. Chaîne de décroissance simplifiée de ^{222}Rn

Le ^{222}Rn présente un équilibre séculaire avec ses descendants directs qui est rompu à partir de l'isotope de ^{210}Pb ($T_{1/2} = 22,23$ (12) a). L'équation de Bateman (I-7) permet de calculer l'évolution de l'activité au cours du temps d'un isotope et de ses descendants dans un volume fermé²⁰.

$$A_n = \left(\prod_{i=1}^n \lambda_i \right) N_{1,0} \sum_{j=1}^n \left(\frac{\exp(-\lambda_j t)}{\prod_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n (\lambda_i - \lambda_j)} \right) \quad \text{I-7}$$

Où A_n est l'activité de l'élément, n , λ_i et λ_j les constantes de désintégration des éléments i et j et $N_{1,0}$ le nombre d'atomes initial du premier élément de la chaîne. D'après le graphique représenté Figure I-7, l'équilibre séculaire (situation à partir de laquelle le radioélément fils atteint le niveau d'activité du radioélément père et reste constant) entre le ^{222}Rn et ses descendants est atteint au bout de quatre heures.


 Figure I-7. Représentation de l'activité de ^{222}Rn et de ses descendants dans un volume fermé en fonction du temps.

²⁰ Bateman, H. *Proc. Camb. Philol. Soc.* **1910**, 423–427.

Comme évoqué précédemment, le ^{222}Rn et certains de ses descendants sont des émetteurs alpha. Il est donc possible par spectroscopie α de différencier chacun des éléments de la chaîne. Cette spécificité sera discutée brièvement dans la partie détection ci-après.

Détection du radon

Les technologies pour la détection du ^{222}Rn sont à un stade de développement suffisamment avancé pour être intégrées dans des dispositifs commerciaux. Il s'agit de technologies fondées sur les principes physiques des chambres avec des semi-conducteurs en silicium (PIPS), des chambres à scintillation et des chambres à ionisation. Ces techniques étant à des niveaux de maturité avancés, elles ne seront pas décrites dans ce manuscrit. On peut tout de même signaler que toutes ces techniques ont des temps de réponse assez longs, allant de 20 min pour les meilleures chambres d'ionisation à plusieurs jours pour les chambres à double diffusion munies de PIPS.

Actuellement, une part de la recherche sur la détection de radon porte sur l'utilisation de matériaux plastiques. L'intérêt pour le développement de ces détecteurs vient principalement du fait qu'ils sont relativement peu coûteux, qu'ils peuvent être fabriqués avec de grandes surfaces et utilisés dans des applications où la source à détecter est sous forme de flux, qu'il soit liquide ou gazeux. Cette technique apparaît particulièrement intéressante vis-à-vis de l'application visée à travers ce manuscrit. La première preuve de concept de l'utilisation de scintillateurs plastiques a été faite par Yamamoto *et al.* avec l'utilisation de fines feuilles de scintillateurs plastiques sur lesquelles étaient déposés électrostatiquement les produits de désintégration du ^{222}Rn . Ces détecteurs étaient majoritairement sensibles aux particules alpha émises par les produits de désintégration à courte durée de vie du radon²¹.

Finalement, la grande capacité d'adsorption de ^{222}Rn des polycarbonates montrée par More et Hubbard a permis la mise en place d'une méthode de mesure déportée précise^{22,23,24}. Tommasino *et al.* ont ainsi proposé une nouvelle génération de chaînes de mesure passives qui sont constituées de films minces en plastique faisant face à un détecteur approprié^{25,26}. Finalement, les polycarbonates sont utilisés comme « tampons » et analysés en différé par

²¹ Yamamoto, S.; Yamasoto, K.; Iida, T. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **1999**, *46* (6 PART 2), 1929–1933.

²² Möre, H.; Hubbard, L. M. *Radiat. Prot. Dosimetry* **1997**, *74* (1–2), 85–91.

²³ Pressyanov, D.; Buysse, J.; Poffijn, A.; Meesen, G.; Van Deynse, A. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A* **2000**, *447* (3), 619–621.

²⁴ Pressyanov, D.; Buysse, J.; Van Deynse, A.; Poffijn, A.; Meesen, G. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A* **2001**, *457* (3), 665–666.

²⁵ Tommasino, L.; Tommasino, M. C.; Viola, P. *Radiat. Meas.* **2009**, *44* (9–10), 719–723.

²⁶ Tommasino, L.; Tommasino, M.; Espinosa, G. *Rev. Mex. Física* **2010**, *56* (1), 1–4.

spectroscopie alpha^{27,28} ou gamma²⁹. Plus récemment, Mitev *et al.* se sont proposés d'étudier des polycarbonates ayant été exposés à un rayonnement, en les immergeant dans des scintillateurs liquides et en effectuant une acquisition de comptage^{30,31,32}. Ces travaux sont sensiblement inspirés de ceux de Saito *et al.* qui ont utilisé des mousses de polystyrène comme tampons avant de les dissoudre dans un cocktail scintillant³³. La recherche s'est alors tournée vers l'utilisation de scintillateurs plastiques comme intermédiaires³⁴. Comme les scintillateurs sont à la fois sensibles aux particules bêta et aux alpha³⁵ il a alors été possible de réaliser des mesures de discrimination entre les particules alpha et bêta^{36,37}.

Ces nombreuses contributions présentent néanmoins quelques handicaps. Premièrement, les polycarbonates ne sont pas scintillants et ne permettent donc pas une mesure en temps réel. Deuxièmement, même s'ils présentent des propriétés d'absorption élevées comparées aux autres plastiques, celles-ci restent marginales par rapport à des matériaux poreux. De plus, l'effet mémoire observé dans les scintillateurs plastiques avec le radon limite grandement les possibilités d'applications. Enfin, les propriétés des polycarbonates sont dépendantes du processus de fabrication pour une molécule identique et il n'a pas été possible de les reproduire. Enfin et surtout, ils ne sont plus fabriqués du fait de la suppression du bisphénol A dans les chaînes de production.

1.3.2. Krypton-85

Désintégration radioactive

Le krypton-85 est lui aussi un gaz rare inerte chimiquement. Il se désintègre en Rubidium-85 en émettant une particule bêta moins avec une période de 10,752 (23) a³⁸. Son schéma de décroissance et ses caractéristiques sont représentés dans la Figure I-8.

²⁷ Pressyanov, D.; Buysse, J.; Poffijn, A.; Van Deynse, A.; Meesen, G. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2004**, *516* (1), 203–208.

²⁸ Dimitrova, I.; Mitev, K.; Pressyanov, D.; Georgiev, S.; Boshkova, T. *Radiat. Meas.* **2011**, *46* (1), 119–126.

²⁹ Pressyanov, D.; Dimitrova, I.; Georgiev, S.; Hristova, E.; Mitev, K. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A* **2007**, *574* (1), 202–204.

³⁰ Mitev, K.; Dimitrova, I.; Zhivkova, V.; Georgiev, S.; Gerganov, G.; Pressyanov, D.; Boshkova, T. *Nucl. Instruments Methods Phys. A* **2012**, *677*, 31–40.

³¹ Mitev, K.; Georgiev, S.; Pressyanov, D.; Dimitrova, I.; Zhivkova, V.; Boshkova, T. *Radiat. Prot. Dosimetry* **2014**, *160* (1–3), 188–191.

³² Mitev, K.; Zhivkova, V.; Pressyanov, D.; Georgiev, S.; Dimitrova, I.; Gerganov, G.; Boshkova, T. *Appl. Radiat. Isot.* **2014**, *93*, 87–95.

³³ Saito, M.; Takata, S. *Radioisotopes* **1999**, *48*, 257–262.

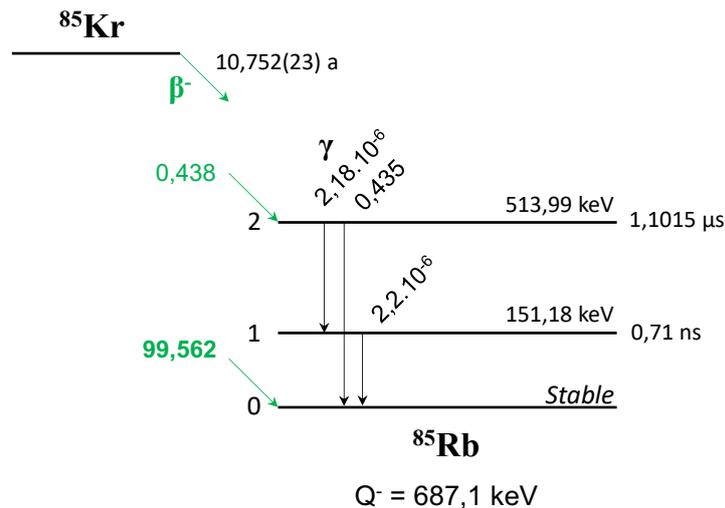
³⁴ Saito, M. *Radioisotopes* **2006**, *55*, 55–60.

³⁵ Tarancón, A.; García, J. F.; Rauret, G. *Anal. Chim. Acta* **2007**, *590* (2), 232–238.

³⁶ Bagán, H.; Tarancón, A.; Rauret, G.; García, J. F. *Anal. Chim. Acta* **2010**, *670* (1–2), 11–17.

³⁷ Morishita, Y.; Di Fulvio, A.; Clarke, S. D.; Kearfott, K. J.; Pozzi, S. A. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A* **2019**, *935*, 207–213.

³⁸ Bé, M. M.; Chisté, V.; Dulieu, C.; Kellett, M. A.; Mougeot, X.; Arinc, A.; Chechev, V. P.; Kuzmenko, N.; Kibedi, T.; Luca, A.; Nichols, A. *Table of Radionuclides. Bureau International des Poids et Mesures*; 2016.

Figure I-8. Schéma de désintégration de ^{85}Kr vers le ^{85}Rb

Une transition bêta de faible intensité peuple un niveau excité de ^{85}Rb avec une durée de vie de 1,1015 μs et conduit à une émission gamma, faible mais non négligeable, de 513,99 keV. La mesure de cette émission gamma est possible mais présente deux inconvénients majeurs pour la mesure de faible niveau d'activité. Premièrement, l'intensité est faible (0,4365 %) et deuxièmement l'énergie mise en jeu (513,99 keV) est très proche de celle de l'annihilation du positron à 511 keV. Dès lors, la technique la plus efficace pour la mesure repose sur la détection de l'émission bêta qui représente 99,562 % de la désintégration de ^{85}Kr avec une énergie maximale de 687,1 keV et une énergie moyenne de 251,4 keV.

Détection

Comme évoqué ci-dessus, la détection de ^{85}Kr peut se faire *via* la mesure de l'émission gamma. Celle-ci peut se faire uniquement à l'aide de détecteurs germanium de haute pureté (HPGe)^{39,40}. Les autres techniques de mesures reposent sur la détection de l'émission bêta. Elles sont composées de la détection par scintillation liquide après barbotage⁴¹, de détecteurs inorganiques comme le $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ ⁴², de compteurs proportionnels³. Enfin et plus récemment, des techniques de piégeage d'atomes par laser ont fait surface⁴³.

³⁹ Mitev, K.; Pressyanov, D.; Dimitrova, I.; Georgiev, S.; Boshkova, T.; Zhivkova, V. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A* **2009**, *603* (3), 491–494.

⁴⁰ Pandey, J. P. N.; Kumar, P.; Talole, G.; Ansari, A.; Gupta, V.; Ganesh, G.; Tripathi, R. *Radiat. Prot. Environ.* **2016**, *39* (3), 128.

⁴¹ Huang, Y. J.; Guo, G. Y.; Chen, C. F.; Yang, L. T.; Shang-Guan, Z. H.; Sha, X. D.; Yao, J. L.; Hu, C. J. *Radioanal. Nucl. Chem.* **2020**, *323* (1), 213–222.

⁴² Wilhelmová, L.; Dvořák, Z.; Tomášek, M.; Štukheil, K. *Appl. Radiat. Isot.* **1986**, *37* (5), 429–432.

⁴³ Gao, C.; Liu, S. Y.; Feng, J. D.; Hu, S. M.; Jiang, W.; Lu, Z. T.; Ritterbusch, F.; Wang, W. H.; Yang, G. M.; Zhao, L. U. *J. Environ. Radioact.* **2021**, *233*, 106604.

Au même titre que le ^{222}Rn , le ^{85}Kr est absorbé dans les polycarbonates³⁹. Plus encore, la mesure *a posteriori*, pu être réalisée par comptage bêta⁴⁴ ainsi que par spectroscopie gamma³⁹. Enfin, plus récemment, l'incorporation de polycarbonate dans un scintillateur liquide a permis, au même titre qu'après une absorption de ^{222}Rn , de réaliser une mesure avec un bon degré de précision⁴⁵. Toutefois ces matériaux sont assujettis aux mêmes problématiques que discutées précédemment dans la section 1.3.1 et ne sont donc pas viables sur le long terme.

1.3.3. Tritium

Le tritium est le radioisotope de l'hydrogène. Il s'agit d'un émetteur bêta pur d'une période de 12,312 (25) a, dont l'énergie maximale est de 18,591 keV pour une énergie moyenne d'environ 5,7 keV.

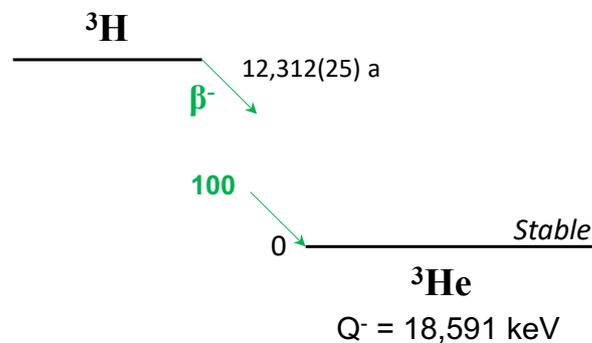


Figure I-9. Schéma de désintégration de ^3H vers ^3He

En raison de cette faible énergie, les particules bêta perdent rapidement leur énergie et ne peuvent pas se déplacer loin de leur origine. Ainsi, le rayonnement du tritium a une faible capacité de pénétration, la portée maximale de la particule bêta du tritium est de 6 mm dans l'air et seulement 6 μm dans l'eau⁴⁶. On comprend qu'il est alors difficile de détecter le tritium distribuer dans un volume qui va fortement écranté le signal.

1.4. Problématique de la détection du tritium

Les propriétés chimiques du tritium sont identiques à celles de l'hydrogène. Il va donc réagir facilement dans l'eau, formant une molécule d'eau tritiée, HTO. C'est la forme prépondérante des rejets de tritium dans l'environnement. Plus généralement, il va être possible de le retrouver sous phase gazeuse, liquide ou bien solide, sous des formes inorganiques ou

⁴⁴ Pressyanov, D. S.; Mitev, K. K.; Stefanov, V. H. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A* **2004**, 527 (3), 657–659.

⁴⁵ Mitev, K.; Pressyanov, D.; Zhivkova, V. *IEEE Nucl. Sci. Symp. Conf. Rec.* **2009**, 1363–1367.

⁴⁶ Tanabe, T. *Tritium: Fuel of fusion reactors*; 2016.

organiques⁴⁷. Cette caractéristique rend la détection du tritium complexe. En effet, la méthode utilisée diffère grandement selon la phase du tritium considérée et il n'existe pas de détecteur unique capable de réaliser une détection universelle du tritium, quelle que soit sa phase.

Comme indiqué ci-dessus, la particule bêta du tritium a une portée beaucoup plus faible que les autres radionucléides émetteurs bêta. Par conséquent, les méthodes de détection alternatives qui surmontent le problème de la courte portée de la particule bêta du tritium s'avèrent particulièrement intéressantes mais sont plutôt rares. Les différentes techniques décrites ci-dessous ne sont applicables qu'au tritium sous sa forme gazeuse (HT ou HTO). Certaines d'entre elles détectent le tritium par ses propriétés physiques et d'autres par sa radioactivité. Globalement, les techniques de détection peuvent être classées en deux parties.

La première repose sur des techniques bien définies comme la scintillation liquide, les chambres d'ionisation, les compteurs proportionnels, les cristaux scintillants, la spectrométrie de masse ^3He , les analyses gravimétriques, la spectroscopie Raman ou encore la chromatographie gazeuse.

Les autres techniques présentent des niveaux de maturité technologique plus faibles et sont à un stade de recherche primaire. On peut ainsi évoquer les systèmes d'autoradiographie⁴⁸, le BIXS (*Beta induced X-ray Spectroscopy*)⁴⁹, TRAMPEL (*Tritium Activity Measurement with a Photomultiplier in Liquids*), LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*), ou encore la spectroscopie par faisceau d'ions (*Ion Beam Spectroscopy*)⁵⁰.

Actuellement, la technique majoritairement utilisée pour la détection du tritium est la scintillation liquide. Le principe est de mettre en contact la source radioactive avec un cocktail scintillant composé d'un solvant, un surfactant et d'un ou plusieurs fluorophores. Ces derniers vont alors émettre de la lumière en présence de la source considérée : c'est la scintillation. Cette technique se révèle particulièrement adaptée à la détection de tritium car les électrons de faible énergie ($< 20 \text{ keV}$) vont transférer localement de grandes quantités d'énergie dans un faible volume. On attend ainsi un transfert idéal entre la source radioactive et le milieu scintillant.

Si cette technique s'avère être efficace et précise pour la détection du tritium, elle présente néanmoins quelques inconvénients. Tout d'abord, elle est génératrice de déchets mixtes (chimiques et radioactifs). En outre, il s'agit d'une mesure déportée. En effet la mesure reste rétrospective car une étape de barbotage est nécessaire pour incorporer le gaz radioactif dans le

⁴⁷ Eyrolle, F.; Ducros, L.; Le Dizès, S.; Beaugelin-Seiller, K.; Charmasson, S.; Boyer, P.; Cossonnet, C. *J. Environ. Radioact.* **2018**, *181*, 128–137.

⁴⁸ Fichet, P.; Bresson, F.; Leskinen, A.; Goutelard, F.; Ikonen, J.; Siitari-Kauppi, M. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2012**, *291* (3), 869–875.

⁴⁹ Matsuyama, M.; Abe, S. *Fusion Eng. Des.* **2016**, *109–111*, 1569–1573.

⁵⁰ Fichet, P.; Bultel, A.; Markelj, S.; Moreno, C. *Review of the different techniques to analyse tritium*; 2018.

cocktail scintillant. Or, il existe une nécessité à la réalisation de mesures en continu du tritium dans le cadre de rejets contrôlés.

Ainsi, pour une mesure en ligne, le choix de la scintillation est pertinent mais se heurte à la faible énergie de la particule bêta mise en jeu ($E_{\text{moy}}=5,7$ keV). Le principal problème réside dans les surfaces d'interaction faibles entre le gaz et des détecteurs généralement surfaciques (Figure I-10). De ce fait, les détecteurs « classiques » (scintillateurs plastiques et inorganiques) se retrouvent inadaptés à la détection de tritium.

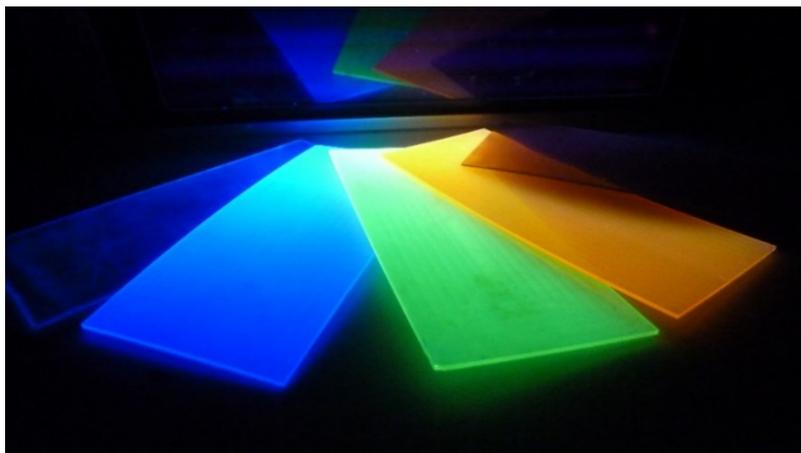


Figure I-10. Scintillateurs plastiques classiques du laboratoire sous excitation UV.

Comme évoqué précédemment, chaque rayonnement est différent et interagit de différentes façons avec son environnement selon qu'il s'agisse d'un alpha ou d'un bêta. De plus, en considérant une particule bêta, l'ionisation induite va être disparate et résulter en une détection plus ou moins complexe suivant l'énergie mise en jeu. Dès lors, il n'existe pas une technique universelle pour détecter tous les gaz émetteurs alpha/bêta mais plutôt un ensemble de techniques parfois complémentaires permettant de balayer une large gamme d'activités de manière efficace. Suivant le radionucléide cible visé, son activité considérée et la nécessité ou non de le détecter en ligne, l'opérateur s'orientera vers des techniques différentes.

L'approche proposée dans ce manuscrit est donc de s'orienter vers des scintillateurs volumiques pouvant tirer avantage de leurs interactions avec les gaz et de la scintillation pour palier la faible énergie du bêta du tritium mis en jeu et de facto, favoriser sa détection en ligne.

Ce sujet de thèse s'inscrit à l'interface entre la physique nucléaire, la chimie organique, la science des matériaux et l'interaction rayonnement-matière. La suite de cette étude bibliographique s'évertue ainsi à présenter les briques théoriques pour la compréhension d'une alternative à la détection de gaz en ligne : les matériaux poreux scintillants. Dès lors, dans la suite de ce manuscrit une attention particulière sera faite sur la définition de la fluorescence, base de la scintillation ainsi que sur les mécanismes qui régissent ce phénomène. Une partie

sera consacrée à une classe particulière de matériaux poreux et à ses spécificités : les Metal Organic Frameworks (MOFs). Enfin, un état de l'art exhaustif sur les MOFs scintillants, matériaux prometteurs pour la détection de gaz, sera présenté.

2. Interaction rayonnement-matière : de la photoluminescence à la scintillation

2.1. Généralités sur la luminescence

La luminescence est le terme généraliste regroupant l'ensemble des émissions de lumière résultant de l'excitation d'une entité chimique. Selon le mode d'excitation, nous pourrions ainsi faire le *distinguo* entre différents types de luminescence. Nous parlerons ainsi de photoluminescence (PL) dans le cas d'une excitation provoquée par un rayonnement électromagnétique et de radioluminescence (RL) dans le cas d'une excitation provoquée par un rayonnement ionisant.

Dans cette partie, une attention particulière sera portée aux mécanismes amenant à la fluorescence et à la phosphorescence qui se trouvent être à la base de la compréhension de la détection par scintillation.

La fluorescence et la phosphorescence reposent sur deux principes que sont l'**absorption** et la **désexcitation**. Précisément, l'énergie du rayonnement d'excitation est cédée au matériau (absorption) qui passe dans un état excité métastable. Le retour à l'état fondamental (désexcitation) se fait alors par différents processus radiatifs et/ou non radiatifs. La probabilité de luminescence se trouve alors gouvernée par la compétition entre ces deux processus.

2.2. Absorption

Toute émission de radiation lumineuse nécessite préalablement l'absorption d'une énergie qui va promouvoir un électron d'un état fondamental à un état excité. Il convient alors de définir les règles d'absorption à l'origine de cette transition et les règles auxquelles elles sont assujetties.

Nous nous intéressons ici à des molécules présentant une alternance de doubles liaisons carbone-carbone. Dans ces molécules, les électrons π sont plus faiblement liés à leur noyau, ils peuvent alors interagir entre eux en formant un plan nodal commun. Nous nous intéresserons tout particulièrement aux édifices cycliques ou poly-cycliques à $4n+2$ électrons π -conjugués, appelés systèmes aromatiques (Figure I-11). Étant donné qu'il n'y a aucun recouvrement entre les orbitales σ et π , nous considérons que les électrons dans les orbitales p sont indépendants et délocalisés sur tout le système conjugué. Nous parlons alors de forme mésomère ou résonante.

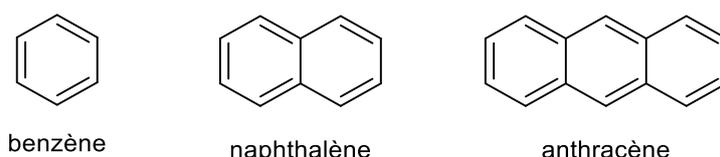


Figure I-11. Exemple de systèmes conjugués. De gauche à droite : le benzène, le naphthalène et l'anthracène.

Plus le système conjugué sera large, c'est-à-dire faisant intervenir plus d'électrons, plus le différentiel d'énergie entre la HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) et la LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) considérée sera faible. Il en résulte que la transition de l'un vers l'autre sera dans une gamme d'énergie proche de celle d'un photon UV-Visible, apte à rentrer en résonance et donc exciter la molécule.. Cette délocalisation confère à ces molécules des propriétés électroniques conduisant ainsi pour la plupart d'entre elles, à des propriétés de fluorescence (Figure I-12).

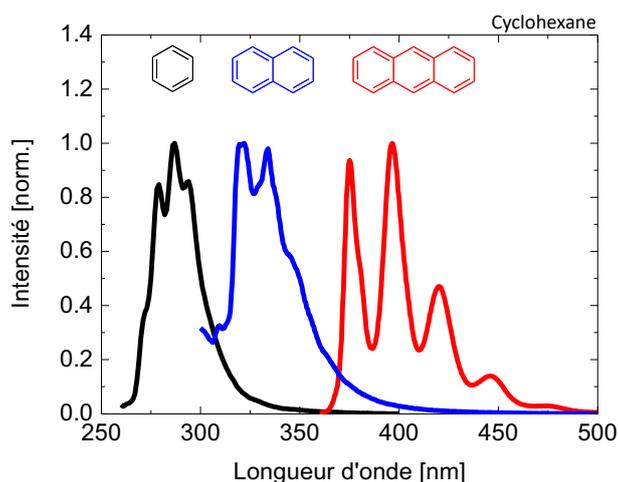


Figure I-12. Spectres d'émission du benzène (noir) du naphthalène (bleu) et de l'anthracène (rouge) dilués dans le cyclohexane.

Usuellement, pour étudier les propriétés photophysiques des matériaux, nous utilisons une excitation UV-visible. L'électron est excité par l'absorption d'un photon d'une certaine énergie qui va lui permettre de passer dans une orbitale d'un niveau d'énergie supérieur et retourner par le biais de diverses transitions à son état fondamental. Ces transitions sont limitées par des règles de sélection. Elles peuvent être d'ordre quantique ou d'ordre symétrique.

2.2.1. Règles de sélection

Nous nous intéressons ici aux considérations quantiques de l'électron dans son état fondamental initial (i) et son état excité final (f) lors d'une transition électronique. Cet électron est défini par les nombres quantiques n , l , m , et s . La fonction Ψ_i définissant la fonction d'onde

de l'état initial et Ψ_f celle de l'état final sont exprimées comme le produit d'une fonction d'onde radiale $R_{nl}(r)$ par une fonction d'onde angulaire $\phi_l(\varphi, \theta)$ et une fonction de spin $\sigma(s)$.

$$\Psi_i = R_{n_i l_i}(r) \phi_{l_i}(\varphi, \theta) \sigma_i(s) \quad \text{I-8}$$

$$\Psi_f = R_{n_f l_f}(r) \phi_{l_f}(\varphi, \theta) \sigma_f(s) \quad \text{I-9}$$

Il y a absorption lorsqu'il y a un recouvrement de ces deux fonctions d'ondes. L'intensité de cette absorption se retrouve alors proportionnelle à l'intégrale de recouvrement Ψ des deux fonctions d'ondes Ψ_i et Ψ_f :

$$\Psi = \int \Psi_f \mu \Psi_i d\tau \quad \text{I-10}$$

La non nullité de cette intégrale de recouvrement Ψ dépend alors uniquement du produit des fonctions d'onde angulaire et de spin.

$$\Psi \propto \int \phi_{l_f}^{m_f}(\varphi, \theta) \mu \phi_{l_i}^{m_i}(\varphi, \theta) d\Omega \times \sigma_f(s) \cdot \sigma_i(s) \quad \text{I-11}$$

Pour qu'il y ait recouvrement orbitalaire, la transition électronique doit donc s'effectuer entre un état initial i et un état excité f de même nombre quantique de spin S ($S = \sum s_i$ où s_i correspond à la valeur de spin d'un électron est égal à $\pm 1/2$). La multiplicité de l'état M ($M = 2S + 1$) est de 1. On parle alors du peuplement d'état excité **singulet** \mathbf{S}_n . Toutefois, il arrive qu'un électron dans un état singulet excité subisse une inversion de spin. La multiplicité résultant de l'état est donc de 3. On parlera d'état **triplet**, \mathbf{T}_n . Cette spécificité sera discutée ultérieurement.

2.2.2. Principe Frank-Condon

Le postulat de Frank-Condon est une notion importante dans la théorie et l'interprétation des phénomènes photophysiques. Celui-ci stipule que les transitions entre un état électronique fondamental et un état électronique excité se font à configuration nucléaire fixe. En effet, le temps caractéristique d'absorption d'un photon est de l'ordre de 10^{-15} s alors que le temps d'une réorganisation structurale des atomes est de l'ordre de 10^{-12} s à 10^{-10} s. Autrement dit, une absorption se passe à configuration nucléaire fixe et donne lieu à une transition dite « verticale ». Cela implique également que les désexcitations (abordées dans la partie ci-après) se feront toujours du niveau vibronique (mélange des mots vibrationnelle et électronique) le plus bas en énergie car de cinétique plus lente de 10^{-10} s à 10^2 s.

Le Tableau I-1 permet de référencer les temps relatifs aux mécanismes amenant au peuplement des états excités et aux relaxations vibrationnelles amenant aux niveaux de plus

basses énergies desdits états excités. Les cas de l'ionisation et des recombinaisons seront discutés dans la partie 2.3.3.

Tableau I-1. Mécanisme et temps de vies associés

Mécanisme	Nom	τ [s]
$S_0 + E \rightarrow S_n$	Absorption/Excitation	10^{-15}
$A + E \rightarrow A^+ + e^-$	Ionisation	10^{-15}
$A^+ + e^- \rightarrow A^*$	Recombinaison	10^{-11}
$S_{nm} \rightarrow S_{n0} + k_B T$	Relaxation vibrationnelle	10^{-12} à 10^{-10}

2.3. Désexcitation & processus de fluorescence

Comme expliqué précédemment, l'absorption d'énergie par une molécule peut amener au peuplement de différents états excités (S_I ou T_I). L'électron se trouve alors à un état métastable et retourne, à la suite de différents processus, au niveau fondamental en cédant son énergie au milieu environnant. À ce stade, différents mécanismes sont mis en jeu et représentés Figure I-13.

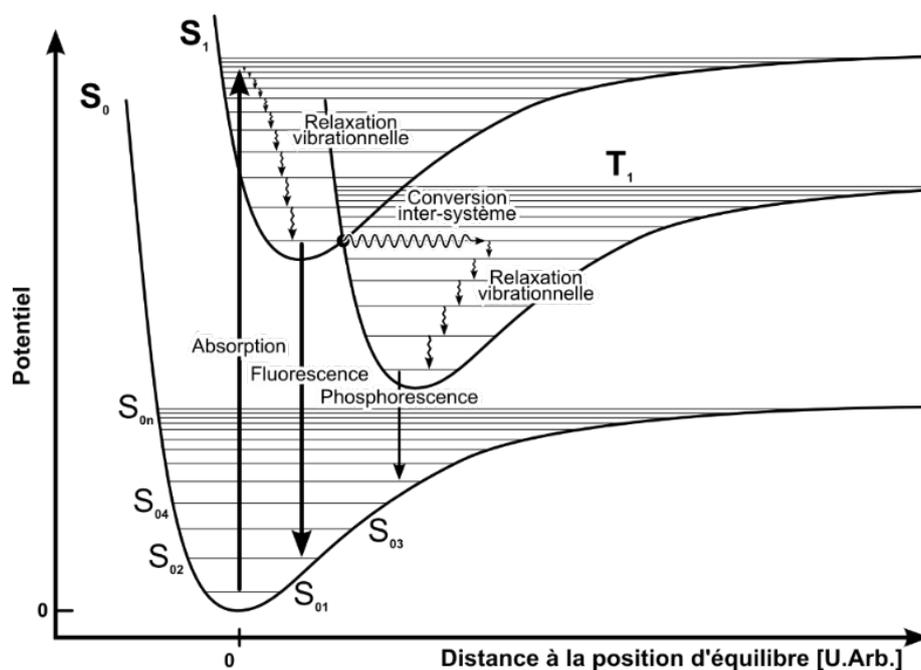


Figure I-13. Diagramme de Frank-Condon des énergies potentielles d'une molécule aux états fondamental (S_0), Singulet (S_I) et triplet (T_I). Issu de B. Valeur⁵¹.

Si une transition a lieu entre deux orbitales de natures différentes, il se produit une modification de la structure orbitalaire globale de la molécule pouvant rompre et/ou créer une liaison. Il en résulte une relaxation par un processus **non radiatif** de cession d'énergie vibrationnelle d'un niveau à un autre.

⁵¹ Valeur, B. *Molecular Fluorescence : Principle and Applications*; 2001.

Si l'écart entre le niveau excité et le niveau fondamental est suffisamment important, le processus de désexcitation **radiatif** est prédominant. Il y a alors conversion de l'énergie incidente en un rayonnement lumineux (émission de photons) par des phénomènes de fluorescence ou de phosphorescence en fonction de l'état duquel la transition est originaire.

Dans un souci de clarté, les processus de désexcitation sont représentés et expliqués au travers du diagramme de Perrin-Jablonski (Figure I-14).

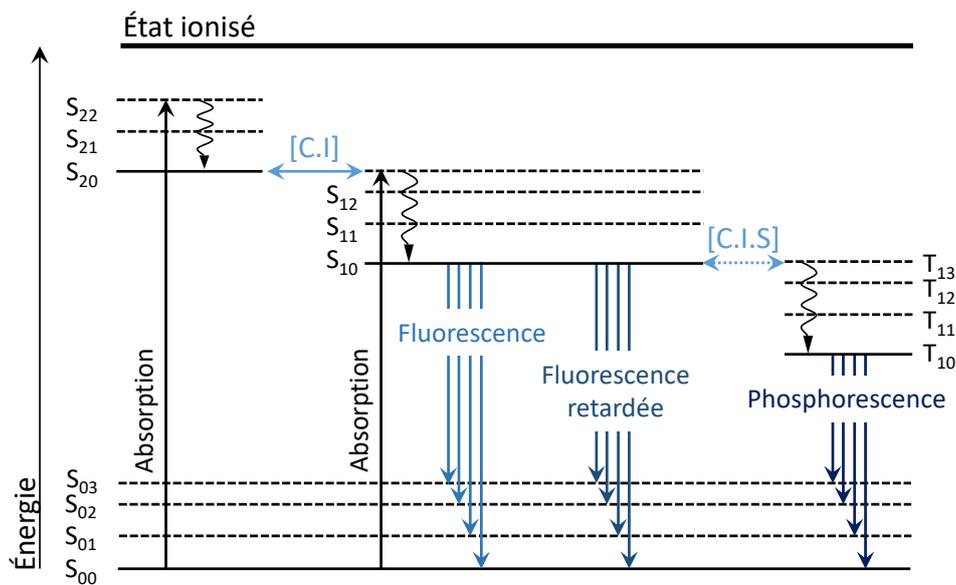


Figure I-14. Diagramme de Perrin-Jablonski des états énergétiques.

2.3.1. Conversion interne & conversion intersystème

Les transitions non radiatives entre deux états de même spin sont autorisées (*i.e.* singulet-singulet, triplet-triplet) et sont appelées conversion interne **[CI]**. Théoriquement, les transitions entre des états de multiplicité différents (singulet-triplet, triplet-singulet) enfreignent les règles de sélection et sont, de ce fait, interdites.

Toutefois, l'interaction entre les moments magnétiques créés par la rotation de l'électron autour du noyau et ceux créés par la rotation de ce même électron autour d'un axe qui lui est propre permet partiellement d'outrepasser cette règle. C'est ce que l'on appelle le couplage spin-orbite. Ce couplage permet des interactions faibles entre des fonctions d'ondes de multiplicités différentes. Il en résulte qu'une fonction d'onde d'un état singulet contient toujours une faible contribution d'une fonction d'onde d'un état triplet et *vice versa*.

$$\Psi = \alpha^1\Psi + \beta^3\Psi \quad \text{I-12}$$

Cela a pour conséquence un faible recouvrement. Ce recouvrement est, néanmoins, non négligeable lors de la transition d'un état singulet à un état triplet ou d'un état triplet à un état singulet et donc du peuplement de ces états par conversion intersystème **[CIS]**. D'après la

Figure I-14 présentée préalablement, cette probabilité augmente s'il y a une superposition en énergie des deux états considérés.

2.3.2. Fluorescence, Phosphorescence & Fluorescence retardée

Suite à l'absorption et aux conversions internes et/ou intersystèmes, il existe deux populations d'états excités, S_1 et T_1 .

La **fluorescence** correspond à la décroissance d'un état singulet S_1 vers le niveau S_0 . En raison des pertes d'énergies par relaxation vibrationnelle, cette transition est toujours moins énergétique que la transition amenant de l'état S_0 à l'état S_1 . Cela se traduit par une longueur d'onde d'émission supérieure à celle d'absorption. L'écart de nombre d'ondes entre les *maxima* des deux spectres est alors appelé décalage de Stokes et est exprimé en cm^{-1} .

La **phosphorescence** correspond à la décroissance d'un état triplet T_1 vers le niveau S_0 . D'un point de vue énergétique, l'état triplet (T_1) est plus faible qu'un état singulet (S_1). Cela se traduit par des spectres d'émission plus élevés en longueurs d'ondes. Bien qu'interdite, cette transition est toutefois possible en raison du couplage spin-orbite, mais présente des temps de vie caractéristiques plus longs que la fluorescence.

Dans certains cas, il peut y avoir une inversion de la conversion intersystème. L'état excité T_1 passe dans un état excité S_1 . Cette conversion est favorisée lorsque les états sont proches en énergie et que la durée de vie de l'état T_1 est assez longue. Il en résulte une transition de l'état S_1 vers l'état S_0 mais avec un temps de vie plus long, d'où son nom de **fluorescence retardée**.

Tableau I-2. Mécanisme de conversion et de desexcitation et temps associés pour une molécule organique.

Mécanisme	Nom	τ [s]
$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$	Fluorescence	10^{-11} à 10^{-6}
$S_1 \rightarrow S_0$	Conversion interne [C.I]	10^{-11} à 10^{-7}
$S_1 \rightarrow T_1$	Conversion intersystème [C.I.S]	10^{-9} à 10^{-5}
$T_1 \rightarrow S_0$	Conversion intersystème [C.I.S]	10^{-3} à 10^2
$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$	Phosphorescence	10^{-6} à 10^3
$S_1 \rightarrow S_0 + k_B T$	Relaxation non radiative	10^{-11} à 10^{-6}

2.3.3. Scintillation

Le phénomène de scintillation est un cas particulier de la fluorescence. En effet, il paraît pertinent de tenir compte de l'énergie du rayonnement permettant de promouvoir un électron à un niveau d'énergie supérieur. Un rayonnement UV-Visible ($\sim 3,5$ eV) n'aura pas les mêmes conséquences sur la matière qu'un rayonnement ionisant (~ 600 keV pour le ^{85}Kr). Comme

évoqué dans la partie précédente, un rayonnement ionisant va pouvoir exciter et/ou ioniser la matière qu'il traverse. Plusieurs cas sont alors envisageables :

I. *L'excitation des électrons π* vers des états singulets apparaît comme l'origine principale de la scintillation ; et par analogie avec la fluorescence, elle est rapide.

II. *L'ionisation des électrons π* aura pour conséquence l'éjection d'un électron du cortège électronique faisant de ce fait un « trou ». Il se passe alors une réorganisation électronique. D'après Buck⁵² ce processus favorise statistiquement le peuplement de trois états triplets pour un état singulet. Par analogie avec la fluorescence retardée, ce processus est responsable d'une composante plus longue dans le processus de scintillation.

III. *L'excitation ou l'ionisation* des électrons autres que les électrons π peut amener à des états excités qui donnent lieu aux cas I, II ou à une dissipation thermique.

D'après Birks⁵³, environ 2/3 de l'énergie d'une particule ionisante est transmise en excitation moléculaire. Si l'on considère un système π -conjugué comme le benzène ou le naphthalène le nombre d'électrons π représente environ 15 % du cortège électronique. Or, d'après le processus I cela signifie que seulement 10 % du rayonnement ionisant va permettre de peupler les états singulets responsables du phénomène de scintillation.

Notons enfin que dans le cas de particules à fort transfert d'énergie linéique (TEL), typiquement les particules alpha et les protons, le phénomène de scintillation peut être sujet à un affaiblissement de la réponse lumineuse de la molécule. En effet, lorsque ces particules interagissent avec le scintillateur, elles induisent une densité d'états excités importante, augmentant la probabilité d'extinction non radiative de ces états excités. Il s'agit du *quenching* d'ionisation. Dès lors, le rendement lumineux est proportionnel au type de particule et des corrections doivent être apportées pour corriger ce phénomène. De manière générale, la littérature admet un *quenching* d'ionisation d'environ 88 % pour les rayonnements alpha dans des scintillateurs plastiques⁵⁴, on ne percevra par conséquent que 12 % du signal qu'un bêta de même énergie aurait pu émettre. Cela signifie que sur une chaîne de mesure nucléaire, la valeur retenue pour une ionisation induite par une particule alpha de 5 MeV sera d'environ 600 keV.

⁵² Buck, W. L. *IRE Trans. Nucl. Sci.* **1960**, NS-7 (2-3), 11-16.

⁵³ Birks, J. B. In *The Theory and Practice of Scintillation Counting*; 1964.

⁵⁴ Tretyak, V. I. *Astropart. Phys.* **2010**, 33 (1), 40-53.

2.4. Temps de vie et rendement quantique de fluorescence

La luminescence est un processus dynamique. L'état excité est métastable et retourne par le biais de transitions radiatives et non radiatives à son état fondamental. Dès lors, il est possible de quantifier la cinétique de décroissance d'un état excité A^* en considérant la compétition entre les constantes de temps des transitions radiatives k_r et des transitions non radiatives k_{nr} . Ces mesures sont primordiales car elles rendent compte des mécanismes de désexcitation cités dans la partie précédente. Il est alors possible d'écrire la constante de décroissance de l'état suivant une loi cinétique « classique » comme :

$$-\frac{d[A^*]}{dt} = (k_r + k_{nr})[A^*] \quad \text{I-13}$$

En considérant que la quantité d'états excités à t_0 est proportionnelle à l'intensité lumineuse juste après excitation I_0 , nous obtenons une décroissance exponentielle de la population de l'état excité :

$$I = I_0 \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) \quad \text{où} \quad \tau_s = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad \text{I-14}$$

Il est alors possible de définir le rendement quantique de fluorescence qui représente la probabilité d'occurrence d'un événement radiatif. Il permet de juger de l'efficacité d'un fluorophore.

$$\phi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad \text{I-15}$$

Plus classiquement, on le définit comme le nombre de photons émis par rapport au nombre de photons absorbés

$$\phi = \frac{\text{Nombre de photons émis}}{\text{Nombre de photons absorbés}} \quad \text{I-16}$$

Il est compris entre 0 et 1. Un rendement quantique de fluorescence unitaire signifie que chaque photon absorbé est réémis par la molécule.

Il reste important de noter que les temps de vie et les rendements quantiques de fluorescence sont dépendants de probabilités d'occurrence de transition entre des états, qui sont elles-mêmes dépendantes d'un facteur $k_B T$. Autrement dit, ces valeurs sont susceptibles de changer en fonction de la température. De manière générale, une des conséquences de l'augmentation de température est par exemple l'agitation moléculaire qui permet de favoriser

les transitions non radiatives sous la forme de collisions intermoléculaires. Il en résulte une baisse du rendement quantique de fluorescence. *A contrario*, une baisse de la température va permettre, par exemple, d'observer la phosphorescence de certains composés car la transition $T_1 \rightarrow S_0$ se retrouve favorisée.

2.5. Transfert d'énergie

Jusqu'à présent, seuls les processus intramoléculaires ont été considérés. Or, la présence de plusieurs espèces chimiques peut amener à des processus dits intermoléculaires. Ceux-ci font intervenir classiquement une molécule excitée (donneur, D) et une autre molécule (accepteur, A). Typiquement, lorsqu'il y a un recouvrement du spectre d'émission et du spectre d'absorption entre deux fluorophores, il peut y avoir un transfert d'énergie d'une molécule à une autre. Il s'agit du cas d'un transfert radiatif de l'énergie (Figure I-15). Ce cas peut être rencontré, par exemple, dans les scintillateurs plastiques et liquides. Ce transfert ne dépend que de la concentration des espèces et de leur recouvrement spectral. Concernant les scintillateurs plastiques, ce processus est primordial car il va permettre de pouvoir décaler la longueur d'onde dans un domaine spectral où l'efficacité quantique des photomultiplicateurs est la plus élevée, typiquement entre 380 et 500 nm. Une des compositions les plus connues est celle du polystyrène-PPO-POPOP où le polystyrène joue le rôle de matrice, le PPO celui de fluorophore primaire et le POPOP celui de fluorophore secondaire.

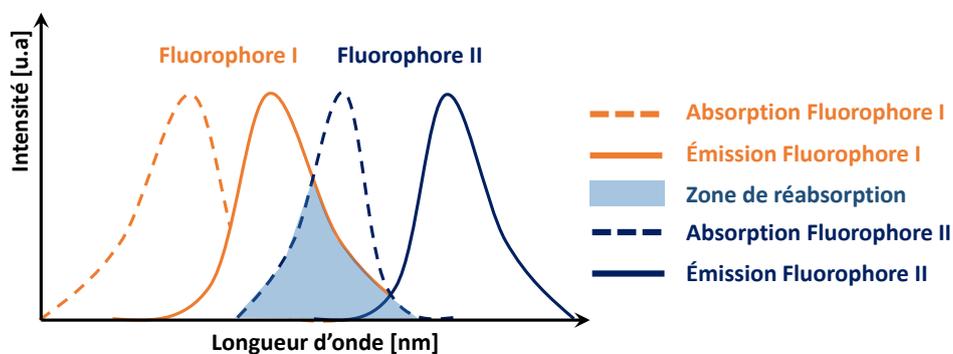


Figure I-15. Transfert d'énergie radiatif entre deux fluorophores

Il existe également des cas de transferts d'énergies non radiatifs (Figure I-16). Ils sont décrits par deux mécanismes et dépendent de la distance entre le donneur et l'accepteur. Le transfert de Förster décrit le transfert résonant de l'énergie entre deux électrons à moyenne et longue portée, c'est-à-dire entre 1 nm et 50 nm environ. Par opposition, le transfert de Dexter relate un échange entre deux électrons qui arrive lorsque la distance entre deux molécules est inférieure à 1 nm. Dans ce cas précis, il s'agit d'un recouvrement orbitalaire entre le donneur et accepteur. Ici ces deux transferts ne sont que partiellement décrits.

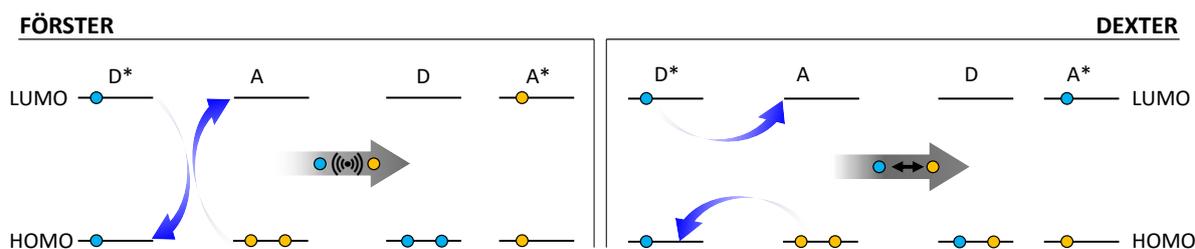


Figure I-16. Transfert d'énergie non radiatif Forster et Dexter

Dès lors, il convient de s'intéresser aux interactions entre les molécules fluorescentes et leur environnement.

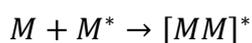
Un fluorophore à l'état libre en solution est un cas où la moindre variation sur le cortège électronique aura pour conséquence des variations sur le spectre d'émission. Nous notons par exemple qu'un changement de solvant peut conduire le fluorophore à émettre à des longueurs d'ondes avec des temps de vie sensiblement différents d'un solvant à un autre. Ceci est souvent dû à un changement de polarité qui vient perturber le cortège électronique, aussi connu sous le nom de solvatochromie (ou phénomène Lippert-Mataga⁵⁵).

L'on devine alors assez facilement que sous leur forme cristallisée, les molécules ne peuvent plus être considérées comme isolées les unes des autres. Ceci est en parti expliqué par la réduction des distances intermoléculaires et l'accroissement des recouvrements orbitales. La conséquence principale est l'établissement d'interactions faibles qui vont avoir pour impact la modification des niveaux énergétiques impliqués dans les transitions électroniques, et *in fine*, des longueurs d'ondes d'émission, des intensités et des temps de vies associés différents.

2.6. Fluorescence à l'état solide

2.6.1. Excimère & Exciplexe

Un excimère (contraction des mots *excited* et *dimer*) est un dimère dans son état excité. Plus précisément, si l'on considère une molécule M , un excimère représente la combinaison d'une molécule M dans son état fondamental et d'une molécule M^* dans son état excité. Par analogie, un exciplexe correspond à un complexe excité entre deux molécules différentes.



Le cas le plus connu est celui du pyrène (Figure I-17⁵⁶). À basse concentration, nous observons bien la structure vibronique du monomère à 390 nm. Lorsque la concentration

⁵⁵ Mataga, N.; Kaifu, Y.; Koizumi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, 29 (4), 465–470.

⁵⁶ Hamel, M.; Sabot, B.; Dutsov, C.; Bertrand, G. H. V.; Mitev, K. *J. Lumin.* **2021**, 235, 118021.

augmente, nous constatons l'apparition d'une bande d'émission plus large due à l'excimère à une longueur d'onde de 490 nm.

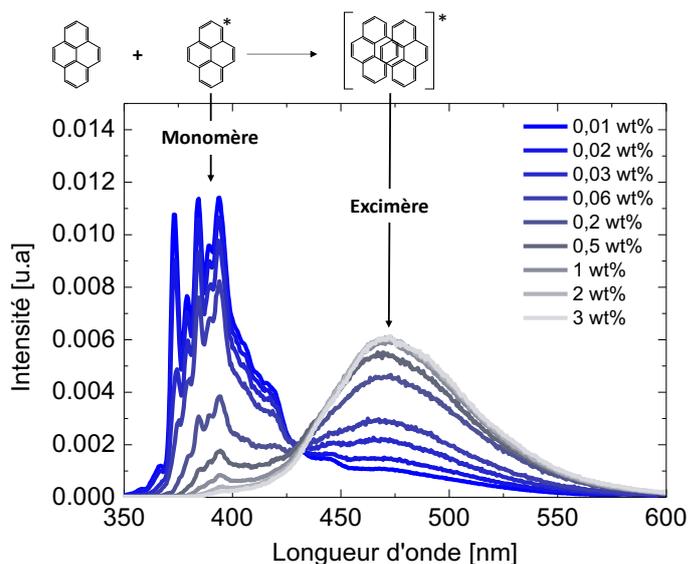


Figure I-17. Excimère du pyrène.

2.6.2. Agrégats

Un agrégat est un assemblage ordonné de molécules. Contrairement aux excimères et exciplexes où le couplage n'a lieu qu'après l'excitation, les agrégats sont formés par l'établissement d'interactions faibles dès l'état fondamental. On considère alors une levée de dégénérescence du niveau excité initial. Les règles de sélection dépendent alors des orientations relatives des moments dipolaires. Deux arrangements sont admis dans la littérature. Les agrégats de type J ⁵⁷ et les agrégats de type H . La désexcitation non radiative vers le niveau le plus bas en énergie de l'exciton fait des agrégats H des espèces peu ou non-émissives. Les agrégats J sont généralement à l'origine de l'effet AIE (Aggregation-Induced Emission).

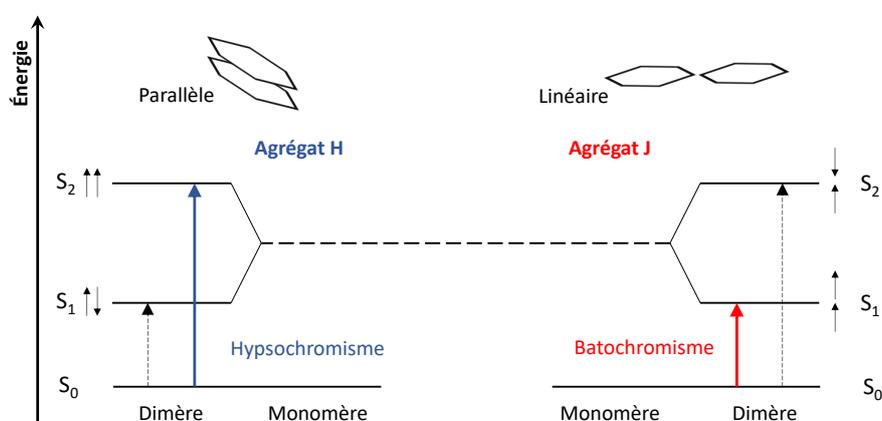


Figure I-18. Agrégats de type H et de type J.

⁵⁷ Jelley, E. E. *Nature* **1936**, *138*, 1009–1010.

2.6.3. Rigidification

De manière générale, l'existence de degrés de liberté dans une molécule va favoriser les transitions non radiatives et *de facto* diminuer le rendement quantique de fluorescence. Les travaux de Sinha *et al.* illustrent bien ce phénomène⁵⁸. Le sel de tetraimidazole représenté Figure I-19 est peu fluorescent avec un rendement quantique de fluorescence de moins de 1 %. La complexation via l'argent de ce sel amène une rigidification du système qui restreint la rotation intramoléculaire et, de ce fait, diminue la part de transfert non radiatif. Il en résulte une augmentation du rendement quantique de fluorescence jusqu'à 47 %.

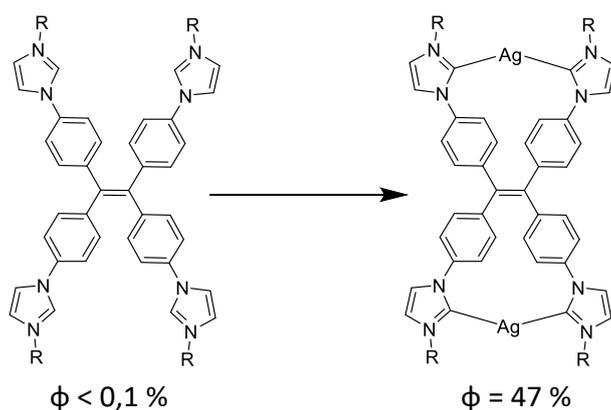


Figure I-19. Sel de tetraimidazole (gauche), sel de tetraimidazole complexé par l'argent (droite) et rendement quantique de fluorescence associé aux deux molécules⁵⁸.

Pour rester dans le milieu de la scintillation, nous pouvons également faire référence au stilbène. Il s'agit d'une molécule qui fluoresce peu en solution à cause de la photo-isomérisation *trans-cis* qui a lieu à l'état excité (Figure I-20).

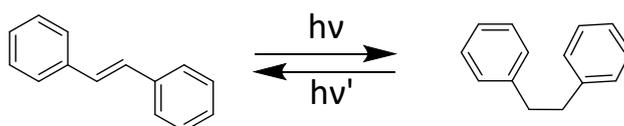


Figure I-20. Photo-isomérisation du stilbène à l'état excité.

Toutefois, sous sa forme cristalline, il s'agit d'un des meilleurs scintillateurs organiques. En 2007, un groupe de chercheurs a réussi son incorporation dans une charpente organométallique⁵⁹. Il a été possible de mettre en évidence sa rigidification dans la structure en étudiant à la fois ses propriétés de fluorescence et de scintillation. Il s'est avéré que le stilbène

⁵⁸ Sinha, N.; Stegemann, L.; Tan, T. T. Y.; Doltsinis, N. L.; Strassert, C. A.; Hahn, F. E. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56* (10), 2785–2789.

⁵⁹ Bauer, C. A.; Timofeeva, T. V.; Settersten, T. B.; Patterson, B. D.; Liu, V. H.; Simmons, B. A.; Allendorf, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (22), 7136–7144.

n'était alors plus assujéti à l'isomérisation lorsqu'il était incorporé dans ce matériau organométallique aussi appelé *metal-organic framework*.

3. Metal-Organic Frameworks

3.1. Histoire & généralités

Les réseaux hybrides périodiques constitués de liaisons métal-ligand et construits à partir de connecteurs métalliques et de ligands pontant assembleurs sont appelés « polymères de coordination » ou « MOF » (de l'anglais : *Metal-Organic Frameworks*).

Ces matériaux sont formés de sous-unités inorganiques liées entre elles par des ligands organiques via des interactions iano-covalentes fortes définissant une structure cristallisée (Figure I-21). Composées d'un ou plusieurs cations métalliques, les sous-unités inorganiques jouent le rôle de nœuds de réticulation. Le nombre de sites de coordination et leur orientation relative définissent la géométrie de la structure. Pour le choix des ligands organiques, il est possible de profiter de tout ce qu'offre la chimie organique, à la condition que les ligands organiques possèdent au moins deux fonctions complexantes pouvant interagir avec les sous-unités inorganiques.

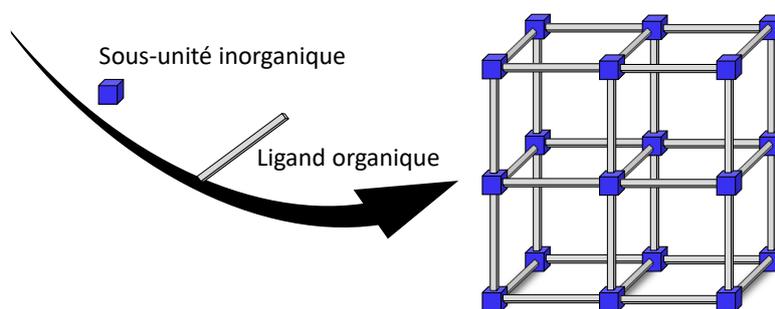


Figure I-21. Représentation schématique d'un MOF composé de sous-unités inorganiques reliées entre elles par des ligands organiques.

Bien que d'après la définition *stricto sensu* donnée ci-dessus le premier cas de polymère de coordination fasse référence aux travaux de Kinoshita *et al.*⁶⁰ en 1959 sur le complexe de $[\text{Cu}(\text{NC}(\text{C}_4\text{H}_8)\text{CN})_2]\cdot\text{NO}_3$, ce n'est qu'à partir de la fin des années 1980 avec la naissance de la chimie de réticulation que la communauté scientifique a apporté une attention particulière aux polymères de coordination par le biais de Hoskins *et al.*⁶¹. C'est ensuite sous l'impulsion des travaux de O. M. Yaghi⁶², G. Férey⁶³ et S. Kitagawa⁶⁴ (respectivement sur les MOF, les MIL

⁶⁰ Kinoshita, Y.; Matsubara, I.; Higuchi, T.; Saito, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1959**, 32 (11), 1221–1226.

⁶¹ Hoskins, B. F.; Robson, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111 (15), 5962–5964.

⁶² Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* **1999**, 402 (6759), 276–279.

⁶³ Férey, G. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37 (1), 191–214.

⁶⁴ Kitagawa, S.; Noro, S.; Mitsuru Kondo, K. S. *Angew. chem. Int. Ed* **2000**, 39 (12), 2081–2084.

et les PCP) à quelques années d'intervalle, il y a une vingtaine d'années, que ces matériaux ont connu réel essor (Figure I-22). Cela est dû à la mise en œuvre d'une véritable ingénierie donnant lieu à la découverte de nouveaux MOFs, cristallins, avec des propriétés de porosités exceptionnelles et des compositions chimiques très variées. Aujourd'hui, certains MIL sont produits industriellement à la tonne par jour par BASF, ce qui souligne l'intérêt suscité pour ces composés.

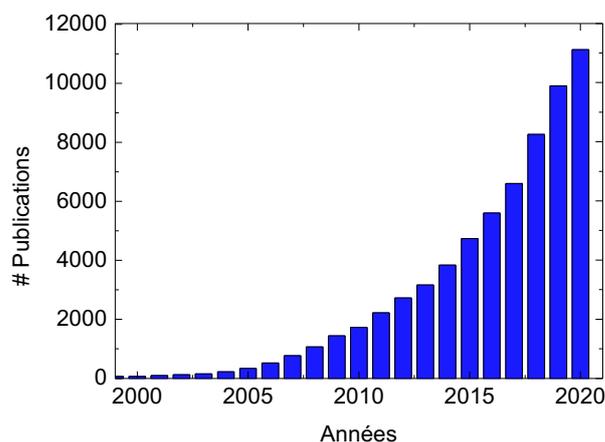


Figure I-22. Nombre de publications par années répondant à la recherche 'Metal Organic Frameworks' ou 'MOF' sur le moteur de recherche Web of Science.

L'attrait certain pour ces matériaux réside dans de multiples aspects. Le premier est la richesse de la chimie de coordination et de la chimie organique qui permet d'accéder à une quantité quasiment illimitée de structures plus ou moins complexes (Figure I-23). Les limites ne sont dès lors déterminées que par la stabilité chimique des phases formées entre clusters métalliques et ligands organiques.

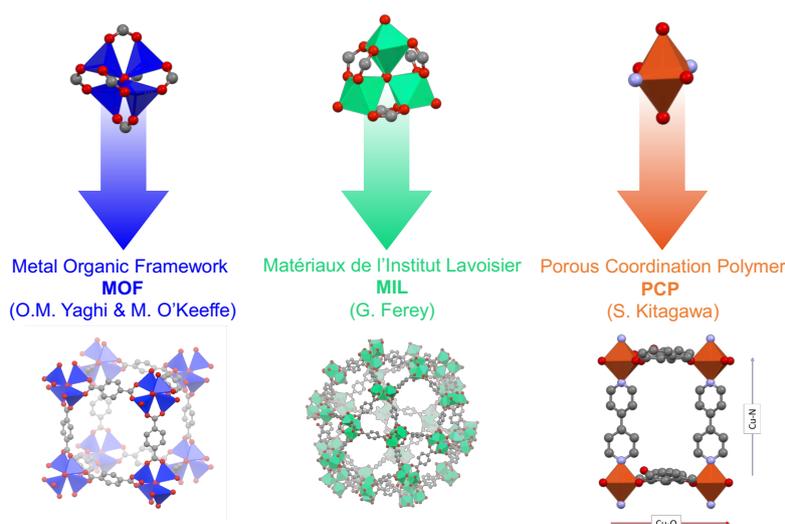


Figure I-23. De gauche à droite. Exemples de *Metal Organic Framework* (MOF), *Matériaux de l'Institut Lavoisier* (MIL) & *Porous Coordination Polymer* (PCP) associés respectivement à leur(s) inventeur(s).

Cette grande versatilité dans le choix des briques permet d’imaginer des topologies et des propriétés physiques remarquables au sein d’un même matériau. On peut parler de «chimie lego » car il va être possible de choisir à souhait le cluster métallique et les ligands faisant des MOFs des plateformes modifiables et modulables pour une application dédiée⁶⁵. Il n’est alors pas étonnant de retrouver ces matériaux hybrides dans des domaines très variés tels que l’énergie^{66,67}, la catalyse^{68,69}, les capteurs⁷⁰, le biomédical⁷¹, la séparation⁷² et le stockage de gaz⁷³ notamment.

3.2. Construction

3.2.1. Secondary building unit (SBU)

Les Secondary Building Units (SBUs) ou clusters métalliques présentent un rôle central dans le développement et la conception de MOFs. Contrairement aux nœuds métalliques uniques connus dans les réseaux de coordination, la nature polynucléaire des SBU permet d’obtenir des briques de construction rigides, directionnelles et stables. Les SBU donnent des points d’extension où des ligands organiques peuvent se connecter⁷⁴. Il est alors possible d’imaginer des matériaux structurellement complexes présentant des porosités très élevées et des propriétés prédéterminées par les chimistes.

Un des plus connu, synthétisé par Yaghi *et al.*, est un tétramère de type μ_4 -oxo $M_4O(CO_2)_6$; le $Zn_4O(CO_2)_6$ ⁶². Il s’agit d’un atome central d’oxygène lié à quatre atomes de zinc coordonnés en tétraèdre. Les extrémités sont décorées par des fonctions carboxylates pour former un octaèdre de connectivité 6 (Figure I-24).

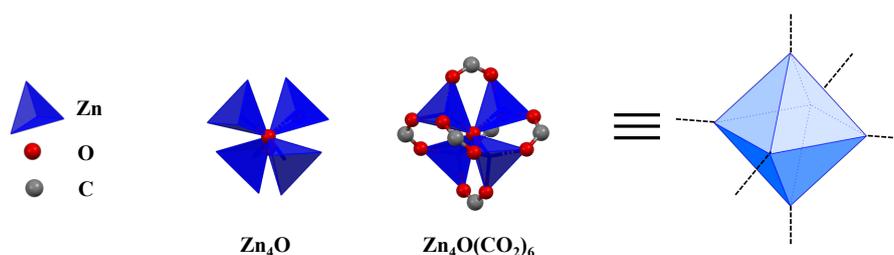


Figure I-24. Tétramère de type μ_4 -oxo $M_4O(CO_2)_6$: le $Zn_4O(CO_2)_6$.

⁶⁵ Cui, Y.; Li, B.; He, H.; Zhou, W.; Chen, B.; Qian, G. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49* (3), 483–493.

⁶⁶ Liu, C.; Li, F.; Lai-Peng, M.; Cheng, H. M. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (8), 28–62.

⁶⁷ Indra, A.; Song, T.; Paik, U. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (39), 1–25.

⁶⁸ Corma, A.; García, H.; Llabrés I Xamena, F. X. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (8), 4606–4655.

⁶⁹ Kang, Y. S.; Lu, Y.; Chen, K.; Zhao, Y.; Wang, P.; Sun, W. Y. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *378*, 262–280.

⁷⁰ Kreno, L. E.; Leong, K.; Farha, O. K.; Allendorf, M.; Van Duyne, R. P.; Hupp, J. T. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 1105–1125.

⁷¹ Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1232–1268.

⁷² Li, J. R.; Sculley, J.; Zhou, H. C. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 869–932.

⁷³ Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 1126–1162.

⁷⁴ Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34* (4), 319–330.

Depuis, la communauté scientifique s'est fortement intéressée aux polymères de coordination et à leur construction. Si l'on parle uniquement de SBU, il est possible d'imaginer des connectivités multiples et variées. Yaghi *et al.* ont par exemple répertorié de nombreux SBUs construits à partir de différents métaux de transitions (Zn, Fe, Cr, Cu, Ti, Al, Mn, Zr, ...) et intervenant uniquement dans des MOFs construits à base de carboxylates⁷⁵. Ils référencent ainsi près de 150 SBU allant de clusters formés d'un seul ou de quelques atomes avec des connectivités de quatre jusqu'à des assemblages de plusieurs atomes offrant des dizaines de connectivités dans des structures toujours plus complexes (Figure I-25).

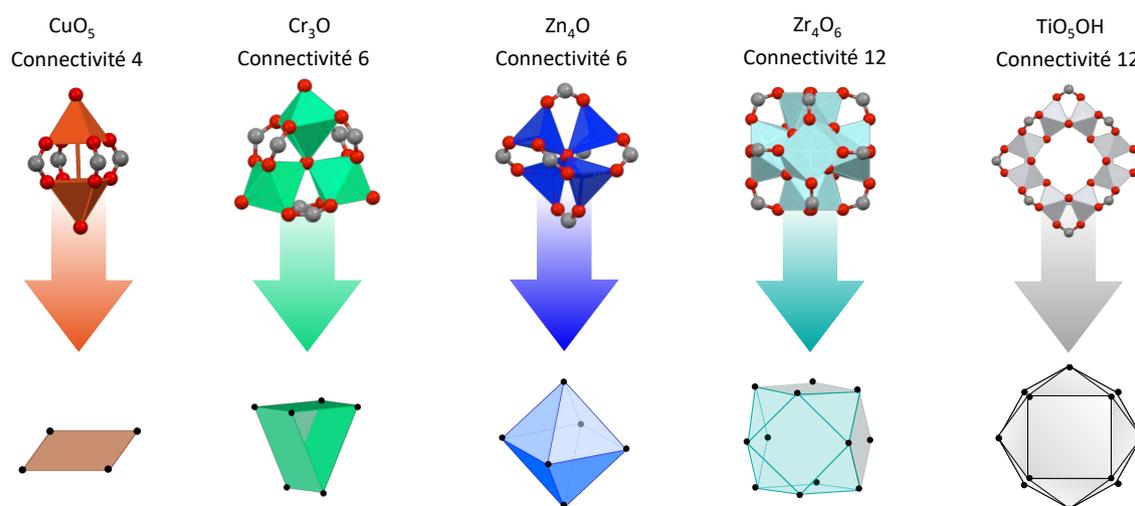


Figure I-25. Différents types de SBU, composés de métaux de transitions variés (Cu, Cr, Zn, Zr et Ti) et offrant des connectivités et des orientations différentes.

3.2.2. Ligands organiques

De même sorte qu'il existe une multitude de clusters métalliques, il est possible d'imaginer une infinité de ligands organiques. Il va dès lors être possible de profiter de tout ce qu'offre la chimie à la condition que le ligand possède au moins deux fonctions complexantes permettant d'interagir avec le nœud réticulaire et donc de former un réseau. Il existe une grande variété de connectivités : *N*-donneurs, phosphonates, sulfonates, etc. Toutefois, une grande partie des travaux sur les MOFs ont été réalisés sur les ligands poly-carboxylates. L'explication réside dans la nature de la liaison qu'ils établissent avec les métaux. En effet, celle-ci se trouve robuste mais toutefois labile, permettant une synthèse lente et réversible pour la construction de structures ordonnées et cristallisées.

Forts de cet avantage, de nombreux ligand carboxylates ont été utilisés. Les diacides linéaires ont tout de suite été un choix pertinent car ils présentent l'avantage d'être linéaires. C'est par exemple le cas de l'acide succinique $\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}_2\text{H}$. Il a alors été possible

⁷⁵ Kalmutzki, M. J.; Hanikel, N.; Yaghi, O. M. *Sci. Adv.* **2018**, *4* (10), 1–16.

d'imaginer des ligands plus élaborés faisant intervenir un cycle aromatique comme l'acide téréphtalique (1,4-H₂BDC⁶²). Finalement, l'existence d'une véritable ingénierie reposant sur la connectivité des SBUs et des ligands organiques a poussé vers l'exploration de toutes nouvelles combinaisons. Ainsi sont apparus des ligands de plus en plus complexes : tritopique, tétratopique et même dodécátopique, comme représentés Figure I-26.

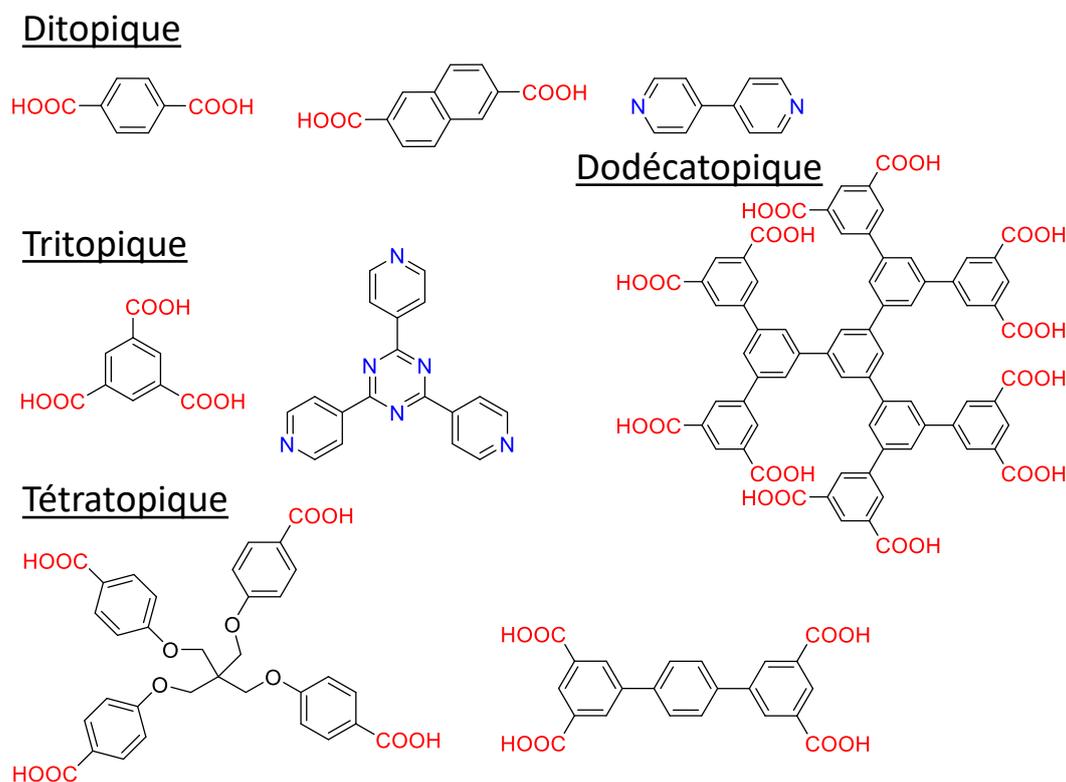


Figure I-26. Exemples de quelques ligands scintillants observés dans la littérature.

3.2.3. Assemblage

Du fait du très grand choix de SBUs, à ligand fixe, les possibilités structurales sont donc larges et permettent d'imaginer des structures variées. Cet exemple est représenté Figure I-27. Il en résulte des matériaux structurellement différents et présentant des propriétés bien nuancées les unes des autres.

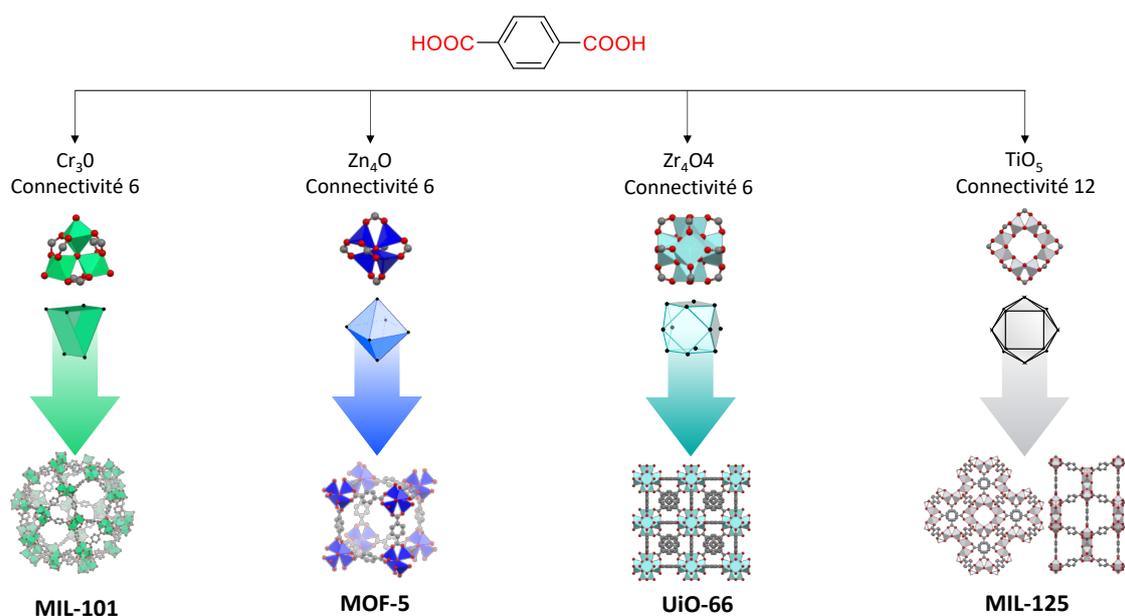


Figure I-27. Exemple de différentes structures accessibles construites à partir du ligand H₂BDC.

Tableau I-3. Propriétés des MOFs construits à partir du ligand H₂BDC et représentés dans la Figure I-27.

	Groupe d'espace	Taille porosité	Surface spécifique	Réf.
MIL-101	$Fd\bar{3}m$	29, 34	5300	76,77
MOF-5	$Fm\bar{3}m$	16	4400	78
UIO-66	$Fm\bar{3}m$	8, 10	1187	79
MIL-125	$I4/mmm$	6,12	1550	80

A contrario, à SBU fixe il est possible de changer le ligand par un homologue plus long possédant le même nombre d'unités complexantes. Il s'agit du principe d'isoréticularité introduit par Eddaoudi *et al.* avec des structures dérivées de l'IRMOF-1 (:MOF-5)⁸¹. Ce principe a ensuite été étendu à d'autres séries comme les UiOs (UiO-66/67/68). Il en résulte de nouveaux édifices avec des porosités plus importantes du fait de l'augmentation de la taille du ligand.

⁷⁶ Férey, C.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surblé, S.; Margiolaki, I. *Science* (80-.). **2005**, *309* (5743), 2040–2042.

⁷⁷ Lebedev, O. I.; Millange, F.; Serre, C.; Van Tendeloo, G.; Férey, G. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (26), 6525–6527.

⁷⁸ Kaye, S. S.; Dailly, A.; Yaghi, O. M.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (46), 14176–14177.

⁷⁹ Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (42), 13850–13851.

⁸⁰ Dan-Hardi, M.; Serre, C.; Frot, T.; Rozes, L.; Maurin, G.; Sanchez, C.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (31), 10857–10859.

⁸¹ Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science*, **2002**, *295*, 469–472.

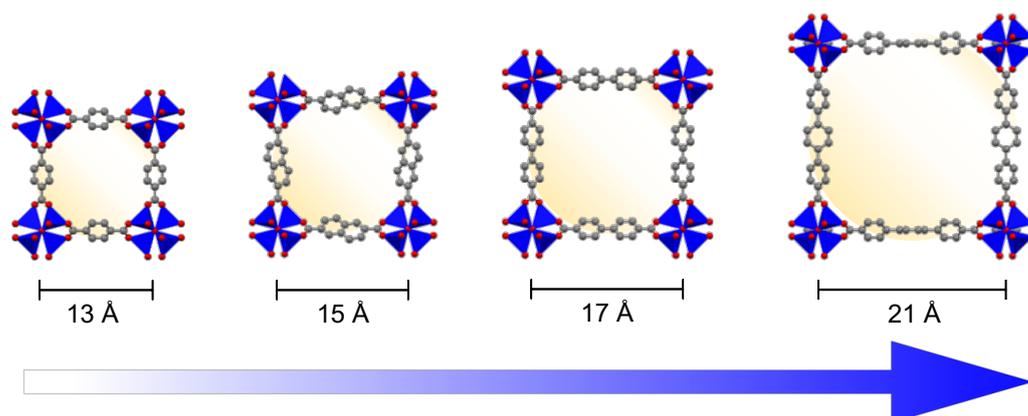


Figure I-28. Principe d'isoréticularité illustré de gauche à droite par IRMOF-1, IRMOF-8, IRMOF-10 et IRMOF-16.

Cette stratégie de chimie d'échelle, même si elle s'avère efficace, se confronte toutefois assez rapidement à deux problèmes. Premièrement, il a généralement été constaté que les solides construits à partir de ligands trop longs présentent une stabilité moins importante par rapport à ceux construits avec des ligands moins longs et donc plus rigides⁸². Deuxièmement, la porosité élevée laisse l'occasion à un réseau identique de croître au sein du premier. C'est ce que l'on appelle des structures interpénétrées ou bien concaténées. C'est par exemple le cas de l'IRMOF-10 et de l'IRMOF-16 qui donnent lieu respectivement à l'apparition de l'IRMOF-9 et l'IRMOF-15. Ce phénomène est thermodynamiquement expliqué par la diminution notable du ΔS de la croissance cristalline concaténée. Il en résulte des propriétés sensiblement différentes par l'établissement d'interactions réseau-réseau. Celles-ci seront notamment discutées pour l'IRMOF-9 dans le chapitre II.

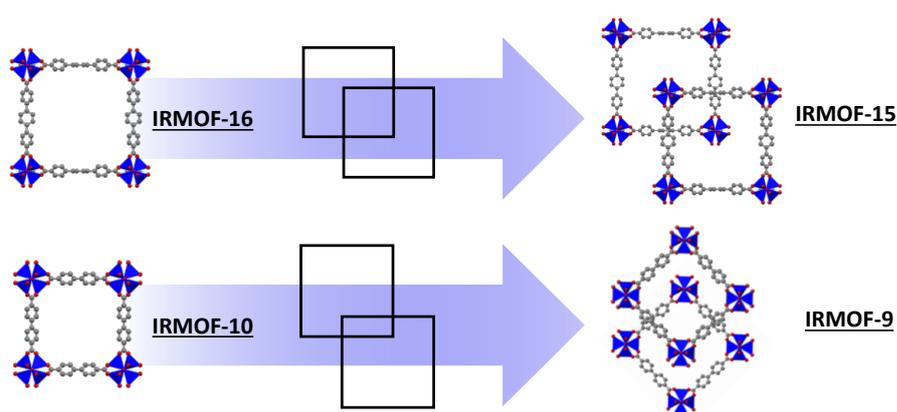


Figure I-29. Interpénétration de deux réseaux. En haut l'IRMOF-16 devient l'IRMOF-15. En bas l'IRMOF-10 devient l'IRMOF-9

⁸² Devic, T.; David, O.; Valls, M.; Marrot, J.; Couty, F.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (42), 12614–12615.

3.2.4. Table de réticulation

Des lors, il devient intéressant d'anticiper la géométrie de la structure en observant la connectivité des SBU et le nombre de fonctions complexantes des ligands⁷⁵. Kalmutzki *et al.* ont été en mesure de réaliser une table de réticulation permettant de prédire la structure finale en fonction des connectivités des briques organiques et inorganiques choisies. Par exemple, l'IRMOF-1 qui est composé d'un SBU de connectivité 6 μ_4 -oxo $M_4O(CO_2)_6$ et d'un ligand linéaire, le BDC²⁻ a une structure **pcu**. L'UiO-66, composé d'un SBU cuboédrique aura lui une structure dite **fcu**. Il s'agit ici de notations topologiques issues des mathématiques et introduite par l'IUPAC en 2013⁸³.

Building unit 1 \ Building unit 2	2-c Linear	3-c Triangle	4-c Square	4-c tet	6-c Hexagon	6-c oct
3-c Triangle	 srs	 bwt, pyo, srs-b, trs-b	 fjh, fmj, gee, iab, yac, yao	 asn, ept, ofp	 cys, dnf*	 anh, ant, apo, brk, cep*, cml, czz, eea, gqm, rll, taz, zzz
4-c Square	 nbo, lvt, rhr	 pto, tbo	 cev, cdl, cdm, cdn, pds, cdz, mot, muo, qpl, qpd, sss, ssa, sst, sst	 pts	 nts	 myd, ybh
4-c tet	 dla, lcs, qtz, sod	 bor, ctn	 fjl, mog, pds, pth, pli, ptr, ptt	 bri, byl, cag, cbt, coe, ccb, fel, scm, kea, lon, pcl, qtz-b, sca, tpd, ucn	-	 alw, bix, cor, ing, spl, toc
6-c Hexagon	 hxg	 cys, dnf	 she	-	 hxg-b	-
6-c oct	 pcu, bcs, crs, reo	 pyr, spn	 soc	 gar, iac, ibd, toc	-	 pcu-b, bcs-b
6-c trp	 lcy, acs	 cag, dag, fuz, hwx, moo, sab, sst, ydq	 stp	 fsl, hea, tpt	 htp	 nia
8-c cub	 bcu	 the	 scu, csq, sqc	 flu	-	 ocu
12-c cuo	 fcu	 sky	 ftw	 edc	-	-
12-c ico	-	-	-	 ith	-	-
12-c hpr	-	 aea	 shp	-	-	-
12-c tte	-	 ttt	-	-	 mgc	-
24-c tro	-	-	-	 twf	-	-

Figure I-30. Table d'isoreticularité proposée par Kalmutzki *et al.*⁷⁵

⁸³ Batten, Stuart R.; Champness, N. R.; Chen, X.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O'Keeffe, M.; Paik Suh, M.; Reedijk, J. *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85* (8), 1715–1724.

3.2.5. Stabilité

L'auto-assemblage par condensation, la dynamique de la liaison de complexation et la réactivité des MOFs représentent à la fois les forces et les faiblesses de ces matériaux. Il en résulte que le choix du métal, la géométrie du SBU associé, la fonction complexante du ligand ainsi que sa taille et sa rigidité auront un véritable impact sur la stabilité finale de la structure.

Un des points cruciaux de la stabilité d'un MOF va donc être sa liaison de complexation. Elle peut être appréhendée par les lois de Pearson (*Hard and Soft Acids and Bases, HSAB*). Une base dure, comme les carboxylates, sera d'autant plus stable qu'elle sera liée à un acide dur, d'où l'intérêt de se décaler dans les charges vers des métaux de transition comme l'aluminium (MIL100), le chrome (MIL101) ou encore le zirconium (UiO-66).

A contrario, si la base est dite molle, comme l'imidazole par exemple, il en résulte que la liaison sera d'autant plus forte avec un acide mou. Un des matériaux les plus stables dans la classe des MOFs est par exemple le ZIF-8 construit à partir de zinc et dont l'orientation des liaisons, similaire à une zéolithe, lui a conféré son nom (Zéolithe Imidazole Framework)⁸⁴. Ces stabilités de liaisons sont décrites dans la Figure I-31.

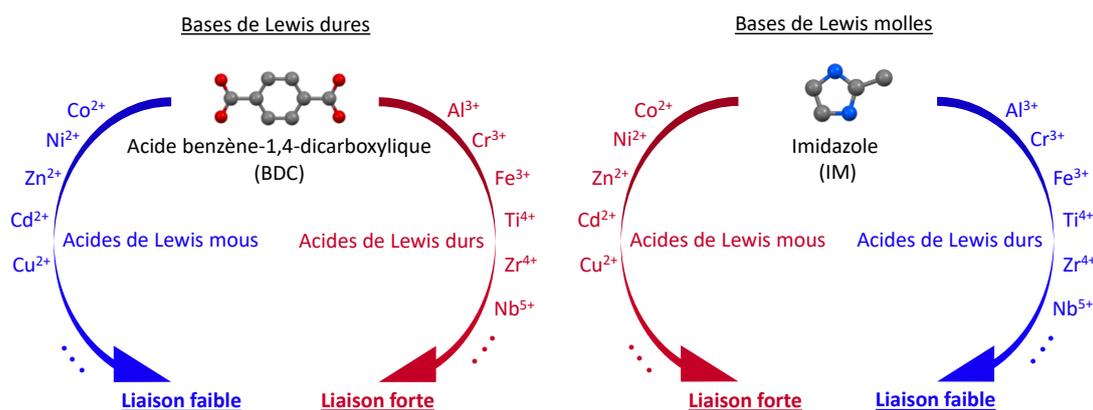


Figure I-31. Stabilité des liaisons suivant le principe HSAB.

Comme le suggère le Tableau I-4, les MOFs carboxylates à base de zinc possèdent des liaisons faibles qui rendent la structure peu stable, surtout vis-à-vis de l'humidité. Cette observation sera discutée dans le chapitre II.

Tableau I-4. Énergie de liaison

Liaison	Énergie de liaison [kcal.mol ⁻¹]
Zn – O	67,9
Zr – O	181,6
C – C	145,1
C=O	257,3

⁸⁴ Park, K. S.; Ni, Z.; Côté, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103* (27), 10186–10191.

3.3. Synthèse & Croissance cristalline

La synthèse de matériaux de haute pureté est un prérequis pour explorer au mieux les propriétés des MOFs et adresser l'origine de leur fluorescence. À ces fins, ce manuscrit traite de la synthèse de monocristaux de MOFs lorsqu'ils ont pu être isolés sous cette forme. Les grandes lignes de la théorie sont présentées ici alors qu'une présentation plus poussée avec un cas applicatif sera discuté au chapitre II.

3.3.1. Nucléation-croissance : base théorique

Sans rentrer dans les considérations thermodynamiques, il convient de donner les bases de la croissance cristalline avant de parler de synthèse. Celle-ci se sépare en deux phases : la nucléation et la croissance.

Nucléation

Le phénomène de nucléation (ou germination) en milieu sursaturé correspond à la formation de germes, appelé aussi *nuclei*, dans une solution. C'est à partir de ces germes que les cristaux vont croître. La nucléation est donc une étape déterminante qui définit les caractéristiques du produit final (nombre de cristaux, distribution en taille des cristaux, morphologie, pureté de la phase, etc.). Si l'état de sursaturation est une condition nécessaire, il ne représente néanmoins pas une condition suffisante pour atteindre la cristallisation à moins que le système possède déjà des germes en son sein.

Croissance cristalline

Lorsque le germe a dépassé la taille critique, il se met à croître. À ce moment, la sursaturation dans le système est telle qu'elle favorise la croissance rapidement. La croissance d'un cristal est toujours limitée par ses faces planes. Celles-ci ont des cinétiques plus lentes et dictent la morphologie du cristal. On distingue alors deux cas de croissance, un mécanisme de germination bidimensionnelle (cas de cristaux parfaits) et un mécanisme de croissance par dislocation avec développement d'une spirale dépendant de la sursaturation. Le processus global de croissance en solution se décompose en deux étapes qui peuvent être chacune limitantes : le transfert de matière de soluté de la solution à la surface du cristal, puis l'incorporation des unités de croissance dans les faces. La Figure I-32 représente cette croissance en spirale pour le MOF-5⁸⁵.

⁸⁵ Cubillas, P.; Anderson, M. W.; Attfield, M. P. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18* (48), 15406–15415.

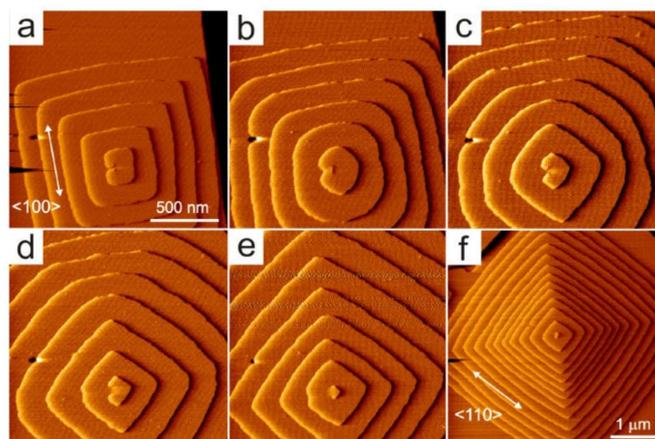


Figure I-32. Exemple de croissance en spirale pour le MOF -5 issu de Cubillas *et al.*⁸⁵

3.3.2. Synthèse

La synthèse des MOFs peut être réalisée par différentes techniques⁸⁶. Les MOF cristallins sont généralement obtenus dans des conditions de réaction hydrothermales ou solvothermales, dans une gamme de température allant de l'ambiante à 200 °C. Les récipients de réaction sont généralement de simples flacons en verre. L'utilisation d'autoclaves revêtus de téflon est employée pour les synthèses où les températures de réaction et de pression deviennent critiques (> 200 °C et $P > 1000$ hPa). Différentes sources d'énergie peuvent être utilisées dans la synthèse, comme une approche électrochimique, micro-onde ou une réaction induite mécaniquement telle qu'utilisée en mécano-chimie et en sono-chimie. Cependant, les diverses techniques peuvent amener à un produit final avec des qualités différentes en termes de cristallinité et de pureté de phase.

En général, il existe d'autres aspects importants pour la fabrication des MOFs, notamment l'ajout de modulateurs dans le mélange réactionnel initial^{87,88}. Les MOFs ayant une grande taille de cristallite sont généralement préférés pour faciliter leur caractérisation, notamment pour déterminer leur structure cristalline par diffraction des rayons X monocristallins. Cependant, il est également possible d'obtenir des cristallites de petite taille. La formation de poudres cristallines peut s'expliquer par l'action d'une vitesse de nucléation rapide au cours de la réaction qui peut être observée lorsqu'une précipitation se produit pendant le mélange des réactifs initiaux. Cela conduit à une nucléation rapide et à la formation ultérieure de produits en poudre fine dont la taille des cristallites est de l'ordre du nanomètre.

⁸⁶ Stock, N.; Biswas, S. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 933–969.

⁸⁷ Umemura, A.; Diring, S.; Furukawa, S.; Uehara, H.; Tsuruoka, T.; Kitagawa, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (39), 15506–15513.

⁸⁸ Semrau, A. L.; Wannapaiboon, S.; Pujari, S. P.; Vervoorts, P.; Albada, B.; Zuilhof, H.; Fischer, R. A. *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19* (3), 1738–1747.

Pour surmonter un taux de nucléation rapide, une molécule concurrente est ajoutée dans le mélange réactionnel. Cet agent concurrent est généralement appelé un agent modulateur. Il peut se présenter sous la forme de ligands monotopiques, tel qu'un monocarboxylate (par exemple l'acide acétique). La principale fonction de cet agent est alors de concurrencer le ligand réel pour lier les clusters métalliques, ralentissant ainsi la vitesse de nucléation. Cela signifie que la formation de *nuclei* devient beaucoup plus lente. À partir des *nuclei* disponibles et à concentration égale, le reste des unités de croissance peut s'attacher et se transformer en cristallisation de surface où des cristaux plus gros commencent à se former.

3.4. Propriétés remarquables et applications de MOF carboxylates vis-à-vis des gaz

L'une des caractéristiques les plus attrayantes des MOFs est leur porosité permanente après activation. On comprend assez rapidement que les surfaces spécifiques (SSA pour *Specific Surface Area*) pouvant être atteintes accroissent de manière très importante en fonction de la taille des pores. En effet, plus les pores sont petits, plus la surface spécifique est élevée. La Figure I-33 représente la surface spécifique calculée en considérant une porosité sphérique à différentes densités. Pour comparaison, la Figure I-33 montre où se positionnent les MOFs par rapport aux autres matériaux poreux.

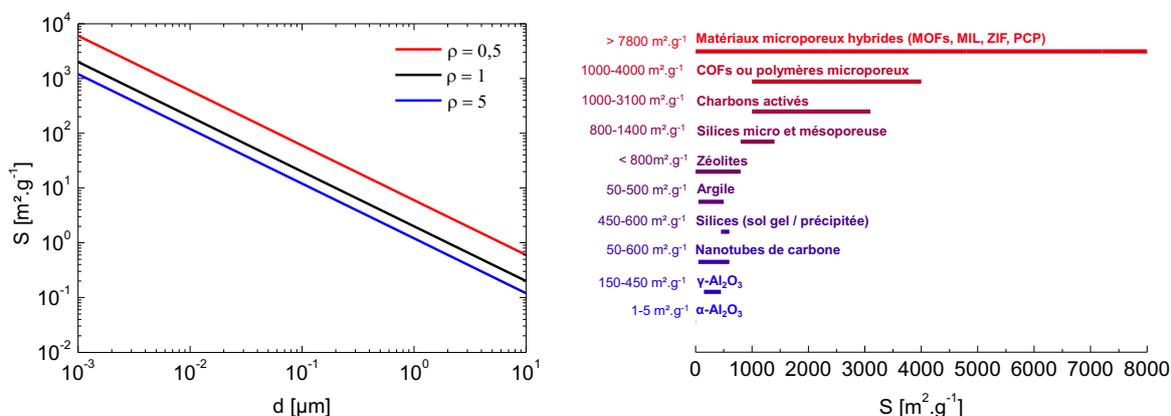


Figure I-33. À gauche, surface spécifique en fonction de la densité et du diamètre en considérant une sphère. À droite, classement des matériaux poreux en fonction de leurs surfaces spécifiques (Langmuir).

Selon l'IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), les matériaux poreux sont classés en fonction de la taille de leurs pores. Les matériaux macroporeux ont une taille de pores supérieure à 500 Å, les matériaux mésoporeux ont une taille de pores comprise entre 20 et 500 Å, et les matériaux microporeux ont une taille de pores inférieure à 20 Å. Ces derniers peuvent être séparés en deux classes, les matériaux ultramicroporeux (inférieurs à 7 Å)

et supermicroporeux (7-20 Å). L'adsorption des gaz sur ces matériaux montre des mécanismes différents. La plupart des MOFs rapportés jusqu'à présent appartiennent à la catégorie des matériaux microporeux. Les ultramicropores sont remplis à très faible pression relative (P/P_0), dirigés par des interactions gaz-solide et les taux d'adsorption dépendent fortement de la température.

Les surfaces spécifiques des MOFs sont généralement déterminées à partir des isothermes d'adsorption de N_2 à 77 K. Il est courant d'utiliser les modèles soit de Langmuir soit BET (Brunauer-Emmett-Teller) pour calculer la surface des MOFs.

L'équation de Langmuir est généralement appliquée aux matériaux ayant des surfaces uniformes qui ne forment qu'une monocouche avec les adsorbats. En réalité, la plupart des MOF présente différents types de surfaces atomiques et les interactions avec les gaz dépendent fortement des atomes métalliques ainsi que des ligands organiques engagés. Dans une région à très basse pression, l'adsorption initiale a lieu sur les sites les plus forts de la surface, et au fur et à mesure que la pression augmente, l'adsorption a lieu sur des sites plus faibles. De manière générale, dans les matériaux à pores multiples, les plus petits pores sont remplis en premier et les pores plus larges sont ensuite remplis à une pression légèrement supérieure.

La théorie BET prend en compte l'adsorption multicouche. L'équation BET est utilisée universellement pour le calcul de la surface spécifique active et est considérée comme une méthode standard en raison de sa simplicité et de sa meilleure représentation de la réalité.

Attention toutefois, quel que soit le modèle utilisé, pour les très grandes surfaces spécifiques, leur estimation est à prendre avec prudence car de fortes disparités peuvent exister amenant à des sur- ou sous-estimations de la valeur réelle⁸⁹ (dépendance à la gamme de pression utilisée dans le calcul principalement).

Comme évoqué précédemment, ces porosités contiennent de nombreux sites d'adsorption pour les gaz^{90,91}. Les cinq principaux sont représentés Figure I-34 pour un nœud Zn_4O lié à un groupement phényle. Les principaux sites sont par exemple situés sur le cluster de zinc (α , β et γ) alors que le ligand n'en compte que deux (ϵ et δ).

⁸⁹ Düren, T.; Millange, F.; Férey, G.; Walton, K. S.; Snurr, R. Q. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (42), 15350–15356.

⁹⁰ Rowsell, J. L. C.; Spencer, E. C.; Eckert, J.; Howard, J. A. K.; Yaghi, O. M. *Science* **2005**, *309* (5739), 1350–1354.

⁹¹ Wu, J.; Kucukkal, M. U.; Clark, A. E. *Materials (Basel)*. **2016**, *9* (7), 1–12.

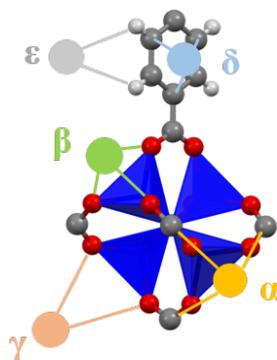


Figure I-34. Différents sites d'adsorption

Ces composés permettent donc de stocker de grands volumes de fluides gazeux suivant leur nature et des conditions de pression et de température. La possibilité de modifier le ligand offre, de plus, de nouvelles topologies. Ainsi un groupe fonctionnel peut être ancré soit au centre métallique, soit au ligand pour former des pores modifiés avec des propriétés ciblées. Il en résulte des interactions particulières avec les fluides gazeux et il est donc courant de rencontrer les MOFs dans des applications de stockage ou encore de séparation de gaz. Une de ces applications concerne le stockage de dihydrogène, largement documenté dans la littérature^{66,92}.

3.5. Stockage de dihydrogène

Le tritium est chimiquement identique à l'hydrogène. Cela implique que les techniques viables pour le stockage de l'hydrogène le seront également pour leurs équivalents tritiés. Cela devient particulièrement intéressant au vu des applications visées dans ces travaux de thèse. Largement motivé par le stockage d'hydrogène, l'état de l'art suivant, non exhaustif, se penche sur les propriétés d'adsorption, le volume de porosités ainsi que la quantité maximale d'adsorption volumétrique de H_2 par des matériaux composés à base de nœuds Zn_4O liés entre eux par des ligands π -conjugués, potentiellement fluorescents et étudiés dans ce manuscrit.

L'analyse de la relation entre la densité de masse du MOF et la surface révèle que la densité diminue avec l'augmentation de la surface, ce qui indique qu'il existe un compromis entre le stockage gravimétrique et volumétrique de l'hydrogène⁹³. La forme concave descendante de la distribution de l'absorption volumétrique par rapport à la gravimétrie étaye encore cette conclusion : la densité volumétrique de H_2 atteint un maximum pour des surfaces de l'ordre de $3100\text{--}4800\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, mais diminue ensuite pour les composés ayant des surfaces plus grandes. Ces données suggèrent que le développement de nouveaux MOFs ne devrait pas viser

⁹² Murray, L. J.; Dinc, M.; Long, J. R. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38 (5), 1294–1314.

⁹³ Goldsmith, J.; Wong-Foy, A. G.; Cafarella, M. J.; Siegel, D. J. *Chem. Mater.* **2013**, 25 (16), 3373–3382.

exclusivement les surfaces élevées, mais plutôt se concentrer sur l'obtention de densités de masse modérées ($>0,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) conjointement avec des surfaces élevées.

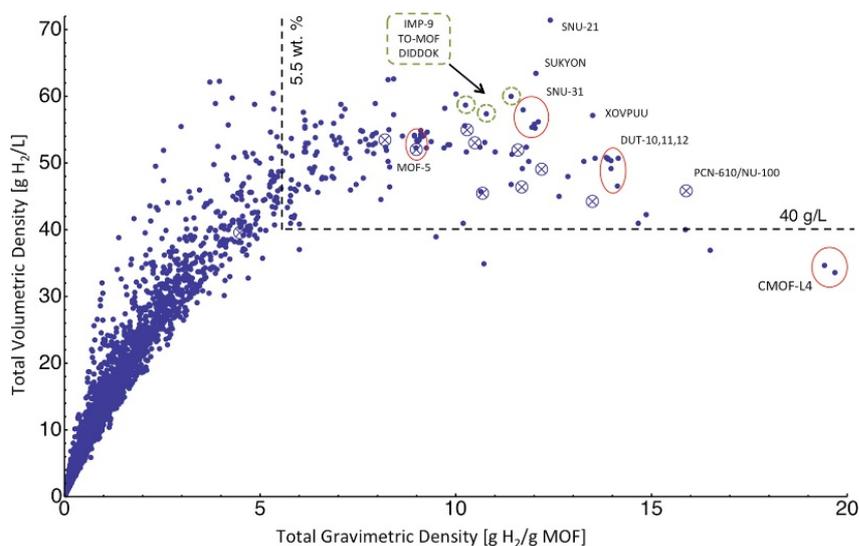


Figure I-35. Stockage volumétrique en fonction du stockage gravimétrique. Goldsmith *et al.*⁹³

3.6. Sélectivité

La taille de la porosité ainsi que les affinités pouvant être modulées, il devient alors possible d'imaginer des propriétés de capture et de sélectivité. C'est par exemple le sujet des travaux de Banerjee *et al.* qui ont apporté de nombreuses contributions sur l'utilisation de MOFs pour la sélectivité Xe/Kr⁹⁴. Pour rester dans le domaine des applications nucléaires, plus récemment, les travaux de thèse de Maeva Leloire ont montré que la capture d'iode ou d'oxyde de ruthénium était possible. Ces résultats sont abordés plus précisément dans le chapitre IV.

Les MOFs sont donc des matériaux aux propriétés remarquables vis-à-vis des gaz que ce soit pour le stockage ou la filtration. Il est naturel de penser que de tels entités peuvent être à l'origine de nombreuses applications de détection. Toutefois le seul fait d'interagir avec les molécules invitées n'est pas tout le temps suffisant et demande une propriété supplémentaire, celle de fluorescence. La suite de ce chapitre traite des MOFs fluorescents en expliquant les mécanismes de fluorescence auxquels ils sont assujettis jusqu'à leur mise en application dans le cas de la détection de rayonnements ionisants

4. MOFs luminescents & Scintillants

La conception de MOFs luminescents présente de nombreux avantages. En effet, ils se trouvent être le cas intermédiaire entre les fluorophores purement inorganiques et les molécules fluorescentes en solution. Grâce à leur porosité et leur nature hybride, ils offrent ainsi la

⁹⁴ Banerjee, D.; Simon, C. M.; Plonka, A. M.; Motkuri, R. K.; Liu, J.; Chen, X.; Smit, B.; Parise, J. B.; Haranczyk, M.; Thallapally, P. K. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 1–7.

possibilité d'obtenir des matériaux modulables et multifonctionnels présentant les avantages du solide et de molécules en solution en évitant leurs défauts respectifs. La production de solides poreux luminescents présente cependant une certaine complexité dans la compréhension des mécanismes de luminescence (Figure I-36). En raison de leur nature organométallique, la fluorescence peut être produite par de nombreux sites : des nœuds métalliques (MC), des ligands fluorescents (LC) ou encore à partir de l'interaction entre ces deux derniers par transfert de charge (MLCT, LMCT, LLCT, MMCT ; M : métal, L : ligand, et CT : transfert de charge). Leur grande surface spécifique permet également aux molécules emprisonnées d'influencer ou d'impacter la fluorescence, ajoutant ainsi une difficulté supplémentaire quant à la compréhension des mécanismes de luminescence^{73,95,96,97}.

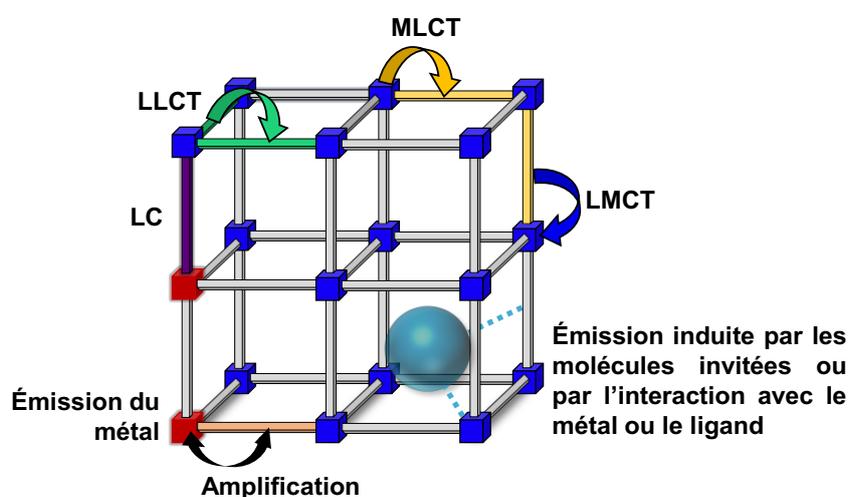


Figure I-36. Différents mécanismes mis en jeu dans la luminescence des MOFs.

4.1. Mécanisme de luminescence

4.1.1. Métal

La luminescence centrée sur le métal se produit souvent dans les MOFs avec des ions lanthanides utilisés comme métal dans les SBUs. Les ions lanthanides au degré d'oxydation III sont caractérisés par un remplissage progressif des orbitales $4f$. Ces configurations électroniques génèrent une grande variété de niveaux d'énergies électroniques se traduisant par des propriétés de luminescence variées⁹⁸.

⁹⁵ Heine, J.; Müller-Buschbaum, K. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (24), 9232–9242.

⁹⁶ Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38 (5), 1330–1352.

⁹⁷ Zhang, Y.; Yuan, S.; Day, G.; Wang, X.; Yang, X.; Zhou, H. C. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 354, 28–45.

⁹⁸ Cui, Y.; Chen, B.; Qian, G. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 273–274, 76–86.

4.1.2. Ligand

Les processus d'émission centrée sur les ligands jouent généralement un rôle important dans la luminescence des MOFs en raison de l'utilisation de systèmes organiques hautement conjugués. Lors de la coordination au SBU, les ligands se trouvent généralement stabilisés dans des positions figées plus rigides que celles du ligand libre en solution. Si cette conformation est favorable, il en résulte une diminution des transitions non radiatives, entraînant une augmentation de l'intensité de fluorescence du ligand⁹⁹. Zhang, M. N.; Fan, T. T.; Wang, Q. S.; Han, H. L.; Li, X. J. *Solid State Chem.* 2018, 258 (October 2017), 744–752.. L'émission centrée sur le ligand est couramment observée dans les MOFs basés sur des ions métalliques d^{10} tels que Zn^{II} et Cd^{II} ¹⁰⁰. En raison de la configuration électronique de ces ions, les transitions $d-d$ ne peuvent pas se produire. Par conséquent les ions métalliques ne peuvent pas être facilement oxydés ou réduits, ce qui conduit à des caractéristiques d'émission centrées sur le ligand.

4.1.3. Transfert de charge

MLCT

Le transfert de charge de métal à ligand implique une transition électronique d'une orbitale centrée sur le métal vers une orbitale localisée sur le ligand organique. On retrouve ce phénomène dans les métaux facilement oxydés tels que les MOFs à base de Cu^I et Ag^I associés aux ligands réductibles (tel que la pyridine)¹⁰¹.

LMCT

Le LMCT implique une transition électronique d'une orbitale localisée par un ligand organique vers une orbitale centrée sur le métal⁷³. Ce processus de transfert de charge dépend généralement du rayon de l'ion métallique et de la géométrie de coordination dans les MOFs.

Pour illustrer le point ci-dessus et comprendre l'effet du rayon ionique sur la luminescence des MOFs, trois types de MOFs ont été choisis : MOF-5, UiO-66 et MIL-101, chacun avec différents métaux de transition comme ions centraux (Zn, Zr et Cr) et de l'acide téréphtalique (BDC) comme ligands organiques. Ces trois MOFs ont été présentés précédemment dans la partie 3.2.3. Les spectres d'émission de fluorescence du MOF-5 et de l'UiO-66 montrent une lumière bleue-violette par rapport à celle du MIL-101. Cette variation de l'émission de fluorescence peut être attribuée à la différence des rayons ioniques des trois centres métalliques (Zn=0,074 nm ; Zr=0,072 nm et Cr=0,065 nm). Plus en détail, l'acide téréphtalique est peu fluorescent de nature car il est peu conjugué. Mais lorsqu'il se coordonne à des centres

⁹⁹ Qu, T. G.; Hao, X. M.; Wang, H.; Cui, X. G.; Chen, F.; Wu, Y. B.; Yang, D.; Zhang, M.; Guo, W. L. *Polyhedron* **2018**, 156, 208–217.

¹⁰⁰ Cepeda, J.; Rodríguez-diéguez, A. *CrystEngComm* **2016**, 18, 8556–8573.

¹⁰¹ Huang, R. W.; Wei, Y. S.; Dong, X. Y.; Wu, X. H.; Du, C. X.; Zang, S. Q.; Mak, T. C. W. *Nat. Chem.* **2017**, 9 (7), 689–697.

métalliques, les forces intermoléculaires sont renforcées, ce qui rend les molécules à l'état excité sujettes aux transitions optiques. Les ions Zn^{II} et Zr^{IV} dans le MOF-5 et l'UiO-66 ont des rayons ioniques comparables avec une configuration électronique d^{10} et d^0 . Comme expliqué précédemment, ils ne subissent donc pas ou peu de transition et ne sont donc dépendants que de la transition π^* du ligand dans l'UV. En revanche, en raison d'un rayon ionique plus petit, d'une charge élevée et d'une structure d^3 instable, le Cr^{III} du MIL-101 se coordonne fortement avec le ligand et est susceptible de subir un transfert de charge, ce qui entraîne un pic d'émission à 485 nm¹⁰². Comme mentionné ci-dessus, les propriétés luminescentes sont sensibles aux caractéristiques structurelles et à la géométrie de coordination. Par conséquent, une variation de la géométrie du MOF peut potentiellement affecter l'émission de fluorescence.

Toutes ces transitions sont résumées dans un cas général dans la Figure I-37.

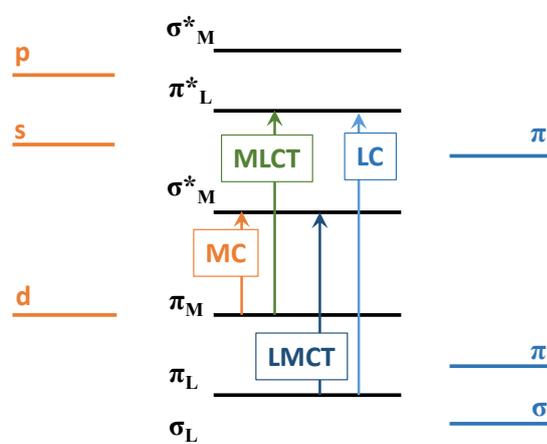


Figure I-37. Transitions électroniques classiquement rencontrées dans les MOFs.

La suite de ce manuscrit est un état de l'art actuel de la scintillation dans les MOFs. Il présente une revue de littérature critique sur les MOFs et sur leurs moyens de caractérisation.

4.2. MOF scintillant

La première démonstration de l'utilisation de MOFs pour la détection de rayonnement ionisant a été faite par Doty *et al.* au *Sandia National Laboratories* en Californie et présentée pour la première fois lors d'une conférence à San Diego en 2007.

Leur approche a été de remplacer dans des systèmes à base de clusters Zn_4O les ligands organiques par des ligands organiques fluorescents. L'intérêt d'avoir des clusters oxo métalliques à base de métaux en conformation d^{10} (Cd^{2+} , Zn^{2+}) est d'éviter les transitions dans l'UV-Visible du métal¹⁰⁰. Ainsi et théoriquement, la fluorescence du MOF sera portée

¹⁰² Ruan, B.; Liu, H. L.; Zhan, X. Q.; Ding, H.; Xie, L.; Tsai, F. C. *MATEC Web Conf.* **2018**, 238, 1–6.

uniquement par le ligand choisi, d'où l'intérêt de se positionner sur des molécules aromatiques rencontrées classiquement dans le milieu de la scintillation.

Le groupe de Doty revendique ainsi la synthèse et la caractérisation structurale et photophysique d'un MOF à base d'acide *trans*-stilbènedicarboxylique (H_2SDC)⁵⁹ représenté Figure I-38. En outre, les propriétés de fluorescence de ce ligand à l'état solide sont adaptées à une application en scintillation avec une émission comprise entre 400 et 500 nm et un temps de vie inférieur à 5 ns (τ_1 : 0,73 ns ; τ_2 : 2,49 ns).

Suite à l'incorporation de H_2SDC dans un MOF on peut s'attendre à rigidifier sa structure par rapport à sa forme libre en solution et donc limiter les vibrations moléculaires à l'origine de certaines transitions non radiatives. Il peut en résulter une augmentation du rendement quantique de fluorescence et un décalage de la longueur d'onde d'émission (plus souvent hypsochrome dû à la stabilisation du fluorophore). Il est donc possible de d'obtenir des rendements de scintillation élevés pour ce type de matériau.

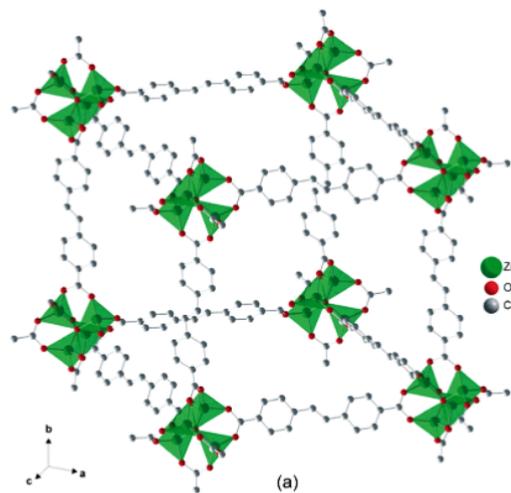


Figure I-38. Structure de $Zn_4O(SDC)$.

En pratique, ce MOF n'a pas pu être synthétisé. Seules une forme bidimensionnelle dense (**MOF-S2**) et une tridimensionnelle (**MOF-S1**) ont pu être obtenues. En ce qui concerne la forme 3D, il s'agit de la structure concaténée du MOF. Cette structure comporte une porosité ouverte estimée par une surface spécifique de Langmuir de $580 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

La première démonstration d'une sensibilité d'un MOF à un rayonnement ionisant a ainsi été réalisée sur ce MOF par luminescence induite par un faisceau d'ions (IBIL - *Ion Beam Induced Luminescence*).

La Figure I-39 présente le spectre de photoluminescence d'excitation et d'émission ainsi que le spectre de luminescence induit par un faisceau de protons porteurs d'une énergie de

3 MeV ¹⁰³. Les spectres associés d'émission résolue en temps à différentes longueurs d'ondes d'observation sont représentés à droite⁵⁹.

En comparant les spectres de photoluminescence, Doty *et al.* ont pu mettre en évidence que le ligand dans la structure n'était plus assujéti à la réaction d'isomérisation *cis-trans* par rapport à sa forme libre, le stilbène étant une structure connue pour réaliser ce phénomène. C'est la preuve de la stabilisation du ligand dans le MOF et des propriétés photophysiques qui en découlent.

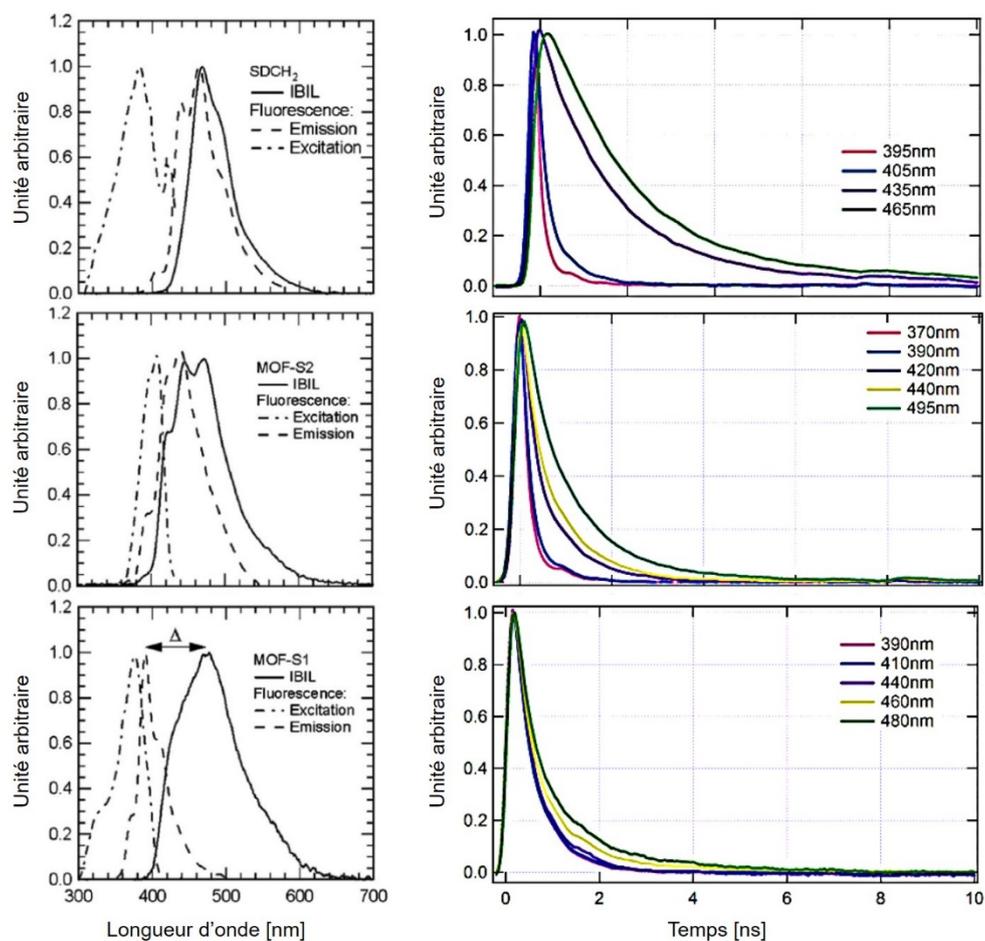


Figure I-39. À gauche, spectres d'excitation, d'émission et IBIL issus de Doty *et al.*¹⁰³ À droite, spectres résolus en temps associés issus de Bauer *et al.*⁵⁹

En ce qui concerne la radioluminescence, le profil du spectre IBIL du MOF-S1 (poreux) laisse deviner une moins bonne résolution que le MOF-S2 (dense) donc potentiellement un rendement de scintillation plus faible. Cette observation a été confirmée par une mesure de scintillation en présence d'une source d'²⁴¹Am (émetteur alpha d'énergie principale 5,48 MeV)

¹⁰³ Doty, F. P.; Bauer, C. A.; Skulan, A. J.; Grant, P. G.; Allendorf, M. D. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (1), 95–101.

sur une durée de 65 min. L'estimation des rendements de scintillation par rapport à l'anthracène (référence d'environ $15000 \text{ ph} \cdot \text{MeV}^{-1}$) est exposée dans le tableau ci-dessous.

Tableau I-5. Comparaison des rendements de scintillation par rapport à l'anthracène

Échantillon	Rendement de scintillation [% Anthracène]	Rendement de scintillation estimé [$\text{ph} \cdot \text{MeV}^{-1}$]
Anthracène	100	15000
MOF-S1	9	1350
MOF-S2	22	3300

La radioluminescence du MOF-S2 donne un rendement de scintillation estimé à environ 22 % du rendement de scintillation de l'anthracène, soit environ $3300 \text{ ph} \cdot \text{MeV}^{-1}$.

Ces matériaux sont donc comparables aux moins bons scintillateurs plastiques commerciaux en termes de rendement de scintillation et démontrent en plus une bonne résistance aux dommages causés par les radiations¹⁰³. Tous ces arguments permettent d'affirmer cette nouvelle classe de scintillateurs comme prometteurs pour de nombreuses applications de détection.

Du fait de la nature hybride des MOFs, il est alors possible d'imaginer des structures cristallines dans lesquelles le ligand serait un fluorophore stabilisé aux travers d'une structure cristalline et exhibant des propriétés photophysiques permettant de faire de la détection par scintillation. En conséquence, au début des années 2010, Feng, Doty et Allendorf ont axé une partie de leurs travaux à la synthèse et la caractérisation de quelques MOFs, principalement à base de cluster Zn_4O , dans lesquels le ligand pontant est une molécule scintillante (Figure I-40).

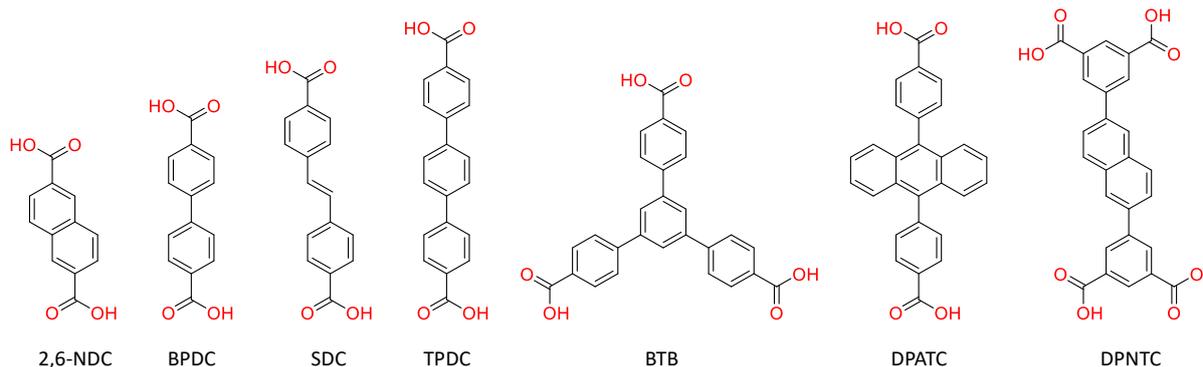


Figure I-40. Exemples de quelques ligands scintillants observés dans la littérature.

Les résultats sont référencés dans le Tableau I-6.

Tableau I-6. Récapitulatif des travaux de Doty, Feng et Allendorf sur les MOFs scintillants.

MOF	Métal	Ligand	PL _{Ex} (nm)	PL _{Em} (nm)	[CL] (IBIL)	Stokes-Shift (cm ⁻¹)	τ (ns)	Rendement (%) ^a	Réf.
IRMOF-8	Zn	NDC ²⁻	361	380	[425]	4172	11	93	104
IRMOF-8 (Int)	Zn	NDC ²⁻	365	384	[440]	4670	11 (98 %)	41	
IRMOF-8	Zn	NDC ²⁻	366	402	(476)	-	1 (2 %) 4,7 (96 %) 16,9 (4 %)	-	105
IRMOF-9	Zn	BPDC ²⁻	365	484	-	-	-	-	106
IRMOF-10	Zn	BPDC ²⁻	~350	~450	-	-	-	-	
IRMOF-10	Zn	BPDC ²⁻	333	398	(~400)	5030	5,4 (58 %) 15 (42 %)	-	
IRMOF-15	Zn	TPDC ²⁻	~350	~490	-	-	-	-	
IRMOF-16	Zn	TPDC ²⁻	~350	~440	-	-	-	-	
MOF-S1	Zn	SDC ²⁻	375	390	(474)	5570	0,5	9	103
MOF-S2	Zn	SDC ²⁻	410	441	(449)	2118	0,2 (85 %) 0,95 (15 %)	22	
DUT-6 (:MOF-205)	Zn	NDC ²⁻ /BTB ³⁻	364	381	[390]	1830	15	60	
NOTT-103	Zn	DPNTC ⁴⁻	353	381	[410]	3938	11 (92 %)	48	
PCN-14	Zn	DPATC ⁴⁻	397	438	[475]	4136	1 (86 %) 5 (14 %)	29	
MIL-1	Al	NDC ²⁻	350	~390	-	-	-	-	
MIL-1'	Al	NDC ²⁻	398	~475	(~475)	4072	-	-	

^a Valeur recalculée par rapport à l'anthracène en considérant que l'anthracène vaut 100 % et que le *trans*-stilbène vaut 75 %⁵³

¹⁰⁴ Perry IV, J. J.; Feng, P. L.; Meek, S. T.; Leong, K.; Doty, F. P.; Allendorf, M. D. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 (20), 10235–10248.

¹⁰⁵ Feng, P. L.; Branson, J. V.; Hattar, K.; Vizkelethy, G.; Allendorf, M. D.; Patrick Doty, F. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A* **2011**, 652 (1), 295–298.

¹⁰⁶ Meek, S.; Houk, R.; Doty, P.; Allendorf, M. *ECS Trans.* **2010**, 28 (3), 137–143.

L'utilisation d'un même ligand dans d'autres structures à travers d'autres nœuds de réticulation devient alors envisageable. C'est le cas par exemple avec les travaux de Mathis *et al.*¹⁰⁷, qui, en s'appuyant sur les travaux de Doty sur la rigidification du stilbène¹⁰³, ont étudié les propriétés de photoluminescence et de radioluminescence de ce ligand à travers deux MOFs à base de Er³⁺ et Tm³⁺. Le MOF à base de thulium III et de stilbène présente un spectre d'émission à une longueur d'onde d'environ 400 nm avec un décalage de Stokes d'environ 40 nm (2228 cm⁻¹). Le spectre IBIL (proton de 2,5 MeV) sur le MOF présente un maximum à environ 450 nm avec une résolution plutôt faible qui laisse deviner un rendement de scintillation peu élevé. Cette publication se détache toutefois de la littérature par l'utilisation de spectres de radioluminescence résolus en temps permettant de mettre en évidence un temps de vie retardé suite à l'annihilation triplet-triplet d'environ 10 ns par rapport à un temps de vie de photoluminescence de moins de 2 ns.

Il est également possible de fonctionnaliser différemment un même ligand comme le *p*-terphényle qui peut être ainsi décliné en un ligand ditopique ou tétratopique créant, là aussi, deux matériaux aux topologies bien différentes : pcu (IRMOF-16) pour le TPDC et nbo pour le TPTC (Figure I-41).

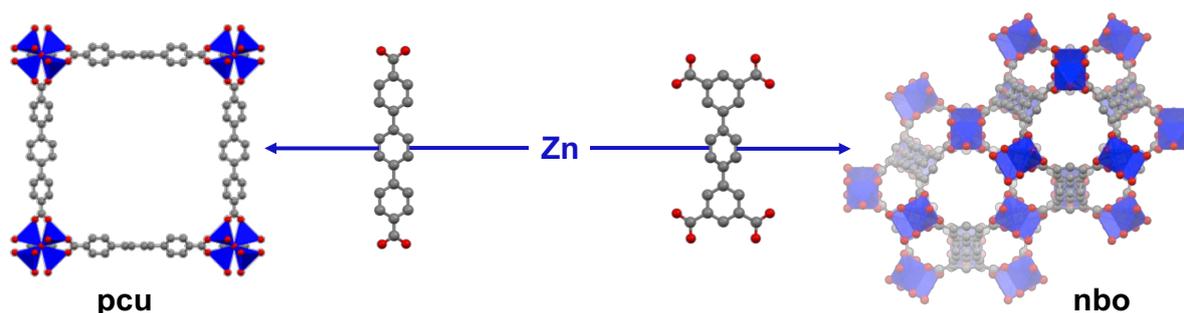


Figure I-41. Fonctionnalisation ditopique (à gauche) et tétratopique (à droite) du *p*-terphényle et son incorporation dans une structure à base de Zn montrant la différence de topologie résultante

Ces géométries peuvent être en partie anticipées par la nature et le nombre des unités complexantes mises en jeu par le cluster et le ligand. Elles sont référencées par des travaux de Yaghi à travers une table de réticulation⁷⁵ (section 3.2.4).

Ainsi, l'utilisation de quasiment n'importe quel ligand devient envisageable. Le choix de l'anthracène est alors judicieux. Sous sa forme monocristalline, il présente un rendement de scintillation élevé (~15 000 ph.MeV⁻¹) et un temps de vie rapide (10 ns)⁵³. Cependant, sous sa forme pulvérulente il est assujéti à une dimérisation ne permettant pas d'atteindre l'efficacité de scintillation escomptée. Quelques publications font référence à son incorporation dans des

¹⁰⁷ Mathis, S. R.; Golafale, S. T.; Bacsá, J.; Steiner, A.; Ingram, C. W.; Doty, F. P.; Auden, E.; Hattar, K. *Dalt. Trans.* **2017**, 46 (2), 491–500.

MOFs accompagnés de propriétés de photoluminescence sans toutefois s'intéresser à ses propriétés de radioluminescence^{108,109}.

Récemment Mathis *et al.* dans la suite de leurs travaux sur le stilbène associé à l'erbium et au thulium III, ont revendiqué la synthèse et la caractérisation photophysique (PL et RL) de quatre MOFs construits à partir de Ln³⁺ et de 9,10-di(*p*-carboxyphényl)anthracène (Ln³⁺ = Eu³⁺, Tb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺)¹¹⁰. Leurs travaux sont résumés dans le Tableau I-7.

Tableau I-7. Récapitulatif des travaux de Mathis *et al.* sur l'anthracène¹⁰⁷.

MOF	SBU	Ligand	PL _{Ex} [nm]	PL _{Em} [nm]	IBIL	Stokes-Shift [cm ⁻¹]	τ [ns]
1	Eu	ADC ²⁻	380	440	~440	3588	-
2	Tb	ADC ²⁻	380	435	445	3843	0,2
3	Er	ADC ²⁻	389	430	475	4654	-
4	Tm	ADC ²⁻	400	430	-	-	-

Leur approche a donc été d'isoler l'anthracène dans des MOF denses pour outrepasser ce phénomène de dimérisation. Sous IBIL (proton 2,5 MeV), le MOF à base de Tb³⁺ (**2**) possède un décalage de stokes important (3843 cm⁻¹) et un temps de vie rapide (0,2 ns) justifiant son utilisation pour des applications de scintillation (Figure I-42).

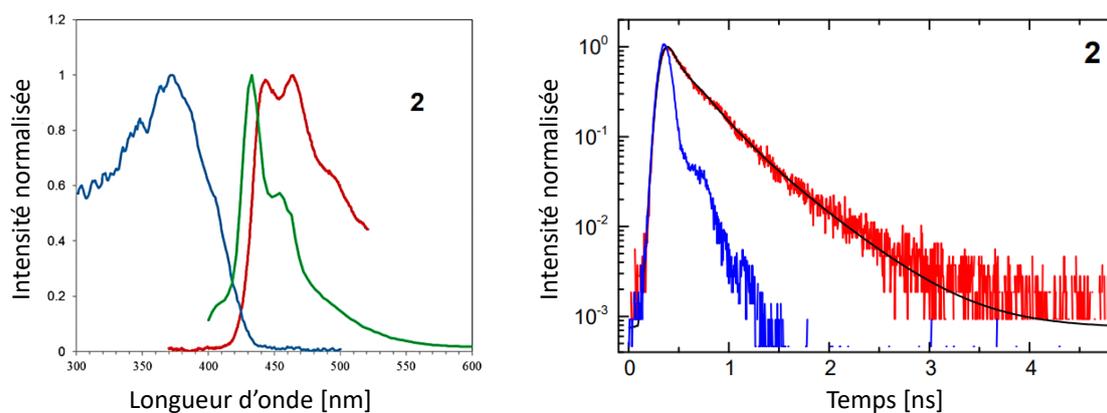


Figure I-42. À gauche, spectres d'excitation, d'émission et d'IBIL de **2**. À droite, spectre d'émission résolue en temps associé. Issu de Mathis *et al.*¹¹⁰

Le décalage de Stokes important (4654 cm⁻¹) pour le composé **3** à base d'Er suggère un changement dans la structure moléculaire et/ou électronique lors de son exposition à un rayonnement ionisant. Une explication pourrait être une distorsion de l'environnement provoquant un raccourcissement ainsi que les distances entre les ligands. La conséquence serait

¹⁰⁸ Wang, J. J.; Hu, T. L.; Bu, X. H. *CrystEngComm* **2011**, *13* (16), 5152–5161.

¹⁰⁹ Chang, Z.; Zhang, A. S.; Hu, T. L.; Bu, X. H. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9* (11), 4840–4846.

¹¹⁰ Mathis, S. R.; Golafale, S. T.; Solntsev, K. M.; Ingram, C. W. *Crystals* **2018**, *8* (1), 1–15.

alors une augmentation de l'interaction inter-ligand amenant à une relaxation radiative à une longueur d'onde plus élevée.

De plus, du fait de la densité électronique apportée par les cycles aromatiques de la molécule d'anthracène, Ma *et al.*¹¹¹ ont mis en évidence une certaine affinité vis-à-vis de l'hydrogène en plus de propriétés de sélectivité dans un MOF à base de zinc et d'anthracène. Cela pourrait faire de ce MOF (PCN-13) un matériau de choix pour la détection de tritium par exemple.

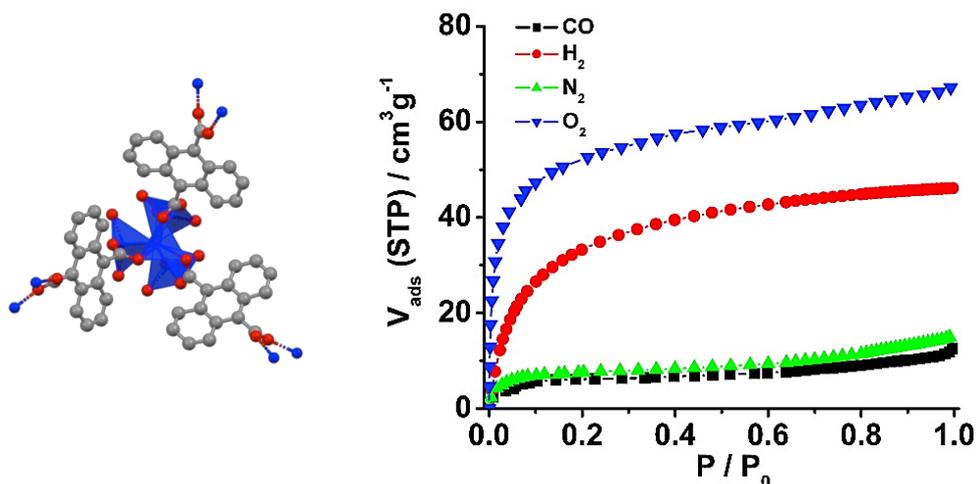


Figure I-43. Sélectivité gazeuse du PCN-13. Issu de Mal *et al.*¹¹¹.

L'utilisation de scintillateurs présentant des sensibilités différentes face aux rayonnements incidents est pertinente pour des applications variées, par exemple, dans le domaine de la dosimétrie et plus précisément de la détection de rayons X. De nombreux matériaux inorganiques sont actuellement utilisés pour cette application tandis que les scintillateurs organiques, peu efficaces du fait de leurs faibles sections efficaces vis-à-vis des rayons X, sont mis de côté. L'insertion de ligands organiques, leur rigidification dans des structures métalliques à grandes sections efficaces et les propriétés qui en découlent ouvrent toutefois de nouvelles perspectives prometteuses. Comme démontré par Lan *et al.* l'incorporation de métaux à haut numéro atomique ($_{72}\text{Hf}$, $_{74}\text{W}$, $_{77}\text{Ir}$), que ce soit dans le nœud réticulaire métallique, dans le ligand ou encore dans la porosité permet d'améliorer la sensibilité aux rayonnements X¹¹². C'est dans cette optique que Wang *et al.* ont synthétisé quatre MOFs à partir de plomb ($_{82}\text{Pb}$) et de deux ligands fluorescents dérivés du naphthalène : l'acide naphthalène-1,4-dicarboxylique (1,4-NDC) et l'acide naphthalène-2,6-dicarboxylique (2,6-NDC). Les spectres de luminescence stimulés par rayons X (XSL) présentent des pics

¹¹¹ Ma, S.; Wang, X. Sen; Collier, C. D.; Manis, E. S.; Zhou, H. C. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (21), 8499–8501.

¹¹² Lan, G.; Ni, K.; Veroneau, S. S.; Luo, T.; You, E.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (17), 6859–6863.

d'émissions multiples permettant de confirmer ces matériaux comme de potentiels scintillateurs. Toutefois, ces matériaux ne présentent pas de porosité permanente permettant de justifier leur choix pour une application de détection de gaz radioactif.

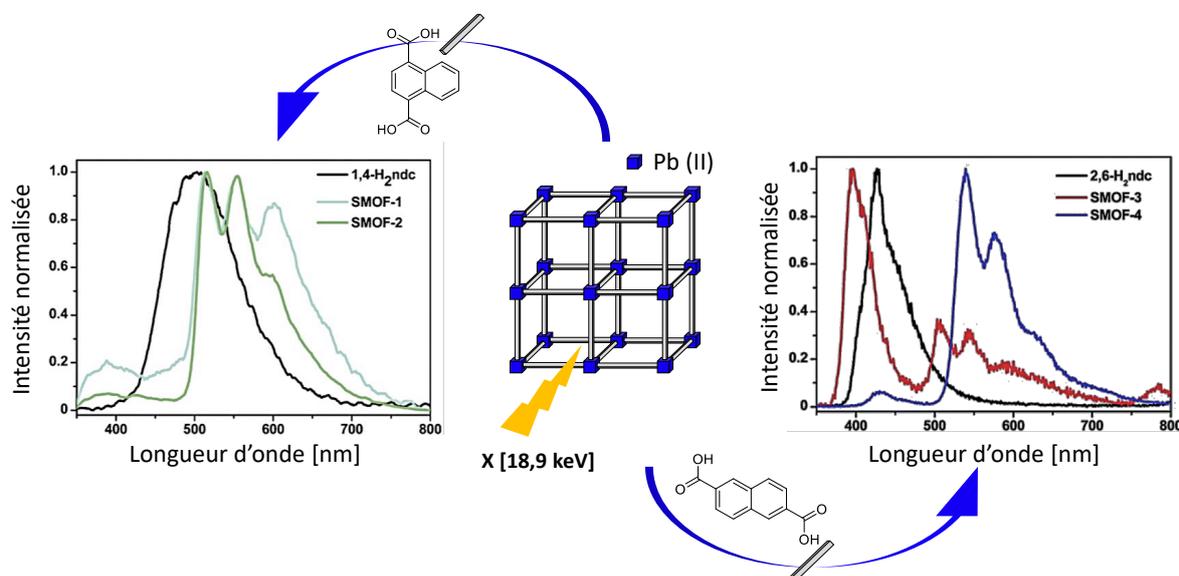


Figure I-44. Spectre de radioluminescence (excitation X) suite à l'incorporation de deux isomères du naphthalène (1,4-NDC et 2,6-NDC) dans une structure plomb. Issu de Wanf *et al.*¹¹³

Tableau I-8. Valeur expérimentales correspondant à la Figure I-44.

MOF	Mass volumique [g·cm ⁻³]	λ_{em} (λ_{ex} : 300 nm) [nm]	XSL [nm]	τ [ns]
SMOF 1 [Pb(1,4-NDC)(DMF)]	2,193	375, 510, 551, 611	390, 512 , 550, 600	1,56
SMOF 2 [Pb(1,4-NDC)(DMA)]	2,187	404, 513, 556, 614	387, 517 , 553, 598	13,39
SMOF 3 [Pb ₂ (2,6-NDC) ₂ (H ₂ O)]	2,380	390 , 410, 537, 584, 630	398 , 508, 545, 590	3,98
SMOF 4 [Pb ₄ (2,6-NDC) ₃ Cl ₂]	3,154	424, 536 , 578, 633	430, 539 , 576, 628	32950

Le SMOF-4 présente un spectre d'émission sous excitation X dix fois plus intense que le ligand (2,6-NDC) sous sa forme libre et trois fois plus important que SMOF-3. Ceci est dû à une densité supérieure qui lui donne un pouvoir d'arrêt plus important vis-à-vis des rayons X incidents. Couplée aux simulations DFT, cette étude a permis de mettre en lumière que les mécanismes de scintillation stimulés par rayons X dépendent de la structure électronique des espèces luminescentes et de leur environnement.

Dans le même esprit, les travaux de Wang *et al.*¹¹³ mettent, par exemple, en évidence la synthèse de deux MOFs à base de Hf et de Zr combinés au 9,10-di(*p*-carboxyphényl)anthracène. Les deux MOFs présentent un comportement semblable avec une émission centrée à 470 nm et un temps de vie d'environ 6 ns. Toutefois, sous une irradiation similaire de rayons X (1 Gy/10 s, $E \sim 18,9$ keV), les deux MOFs se différencient par une intensité de radioluminescence plus prononcée de l'ordre de 120 % dans le cas du MOF au Hf. Cette différence s'explique en partie par des sections efficaces aux rayons X plus élevées pour le Hf que pour le Zr (110 à 18 $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ contre 23 à 16 $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). En résumé, les nœuds métalliques servent d'antennes aux rayons X qui ionisent et transfèrent ensuite leur énergie aux ligands par transfert de charge. Les ligands se désexcitent alors, accompagnés de l'émission de photons. Ce travail met en évidence l'opportunité de concevoir des matériaux hautement efficaces tirant parti de la capacité d'intégrer de manière synergique de multiples fonctionnalités dans un MOF.

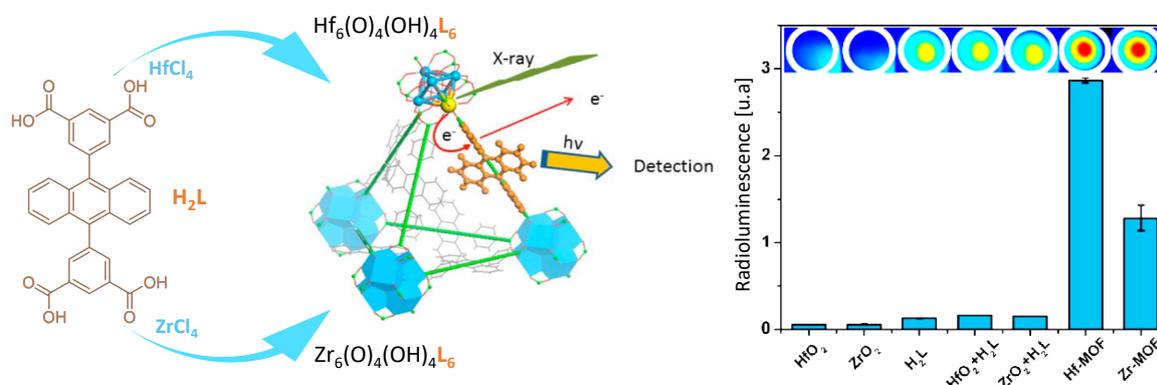


Figure I-45. À gauche, structure du Zr-MOF et du Hf-MOF et explication de l'interaction avec un rayonnement X. À droite, mesure de radioluminescence. Issu de Wang *et al.*¹¹³

Plus récemment, Perego *et al.* ont synthétisé le même MOF (Zr-DPA) à base de zirconium et de ce dérivé dicarboxylé de 9,10-diphénylanthracène (DPA)¹¹⁴. L'utilisation du DPA paraît particulièrement pertinente pour une application en scintillation car il offre un rendement quantique de 0,96 et des spectres d'absorption et d'émission à des longueurs d'ondes permettant de réduire les risques de réabsorption¹¹⁵. Allendorf *et al.* ont été en mesure d'incorporer ce ligand sous sa forme tétratopique dans un MOF à base de zinc présentant un rendement de scintillation élevé (PCN-14, rendement de scintillation : 60 % anthracène cf. Tableau I-6). Outre la recherche de stabilité *via* la liaison entre le zirconium et le carboxylate du ligand, le choix du métal s'explique par un large *band gap* de ZrO_2 permettant ainsi un transfert d'énergie

¹¹³ Wang, C.; Volotskova, O.; Lu, K.; Ahmad, M.; Sun, C.; Xing, L.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (17), 6171–6174.

¹¹⁴ Perego, J.; Villa, I.; Pedrini, A.; Padovani, E. C.; Crapanzano, R.; Vedda, A.; Dujardin, C.; Bezuidenhout, C. X.; Bracco, S.; Sozzani, P. E.; Comotti, A.; Gironi, L.; Beretta, M.; Salomoni, M.; Kratochwil, N.; Gundacker, S.; Auffray, E.; Meinardi, F.; Monguzzi, A. *Nat. Photonics* **2021**, *15*, 393–400.

¹¹⁵ Berlman, I. B. *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*; 1965.

entre la structure et le fluorophore. Sous une excitation de 360 nm, le Zr-DPA présente un spectre d'émission centré à la longueur d'onde de 440 nm avec un rendement quantique de fluorescence de 0,43 et un temps de vie de 3,3 ns. Ces résultats sont sensiblement en accord avec ceux rapportés par Wang *et al.* pour le même MOF¹¹³.

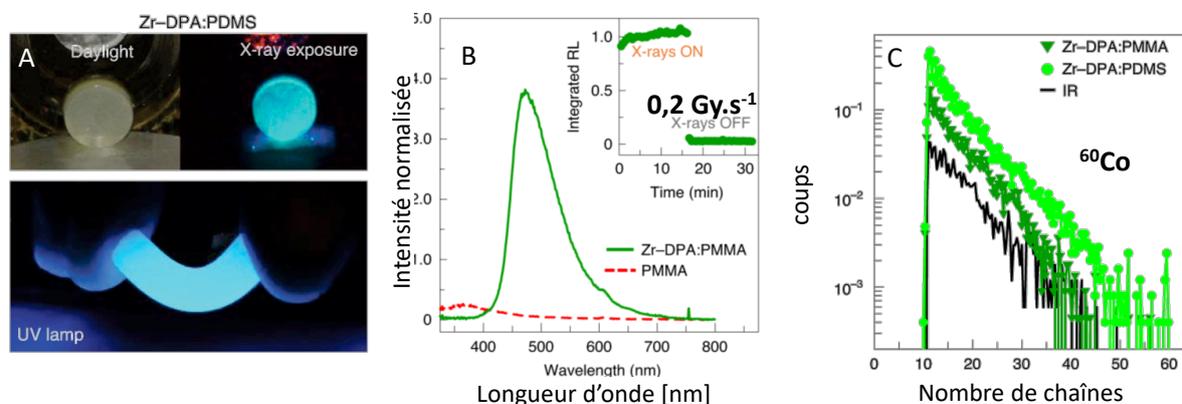


Figure I-46. (A) Zr-DPA encapsulé à 0,5 %m dans du PDMS. (B) Spectres de cathodoluminescence (excitation X) (C) Histogramme réalisé en présence d'une source de ⁶⁰Co.

Ces observations semblent cohérentes en comparant le Zr-DPA et le PCN-14 et permettent de justifier de son utilisation pour des applications de scintillation. Le choix de le disperser dans deux matrices PMMA et PDMS (poly(méthacrylate de méthyle) et polydiméthylsiloxane) a alors été fait. Les composites résultants, dopés jusqu'à 0,5 %_{massique} de Zr-DPA, ont alors été étudiés sous rayonnements X (2,1 Gy pendant 10 s), α (²²⁴Ra, $E_\alpha = 5,68$ MeV) et γ (⁶⁰Co, $E_\gamma = 1,173$ et 1,332 MeV). Les résultats ont permis d'estimer un rendement de scintillation de 920 ± 90 ph·MeV⁻¹ par rapport à un scintillateur commercial (EJ-276). Cette valeur a été confirmée par rapport à un scintillateur inorganique, le BGO (Bi₄Ge₃O₁₂), à 1160 ± 350 ph·MeV⁻¹. Cette étude permet de mettre en exergue l'utilisation de MOF comme fluorophore au sein de matrice. En revendiquant des temps de montée (*rise time*) ultra rapides de l'ordre de la dizaine de ps, ces nouveaux composites trouvent écho dans l'imagerie médicale TOF-PET où l'utilisation de scintillateurs rapides permet d'atteindre des résolutions spatiales élevées. Toutefois, deux problèmes majeurs se posent. Le premier concerne la diffusion très importante des échantillons à seulement 0,5 %_{massique} ce qui ne permet pas une récupération des photons de scintillation complète. Le deuxième concerne les faibles rendements de scintillation. Ces deux facteurs rendent ce type de scintillateurs peu compétitifs. Surtout, ils perdent l'avantage de la propriété de porosité recherchée dans le cadre de notre application.

Dans un domaine d'application sensiblement similaire ; X. Wang *et al.*¹¹⁶ ont synthétisé un MOF où la luminescence est portée non pas par le ligand mais par un nœud métallique lanthanide. En changeant les proportions de Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ et Tb^{3+}), il a été possible d'ajuster la luminescence du MOF (comme cela se fait déjà classiquement en scintillation inorganique) et d'étudier sa réponse à une irradiation de rayons X. Ce matériau présente deux avantages : une conversion efficace des rayons X incidents en lumière visible ce qui le rend pertinent pour une application de scintillation et une résistance face aux radiations et à l'humidité, comme démontrée dans la Figure I-47.

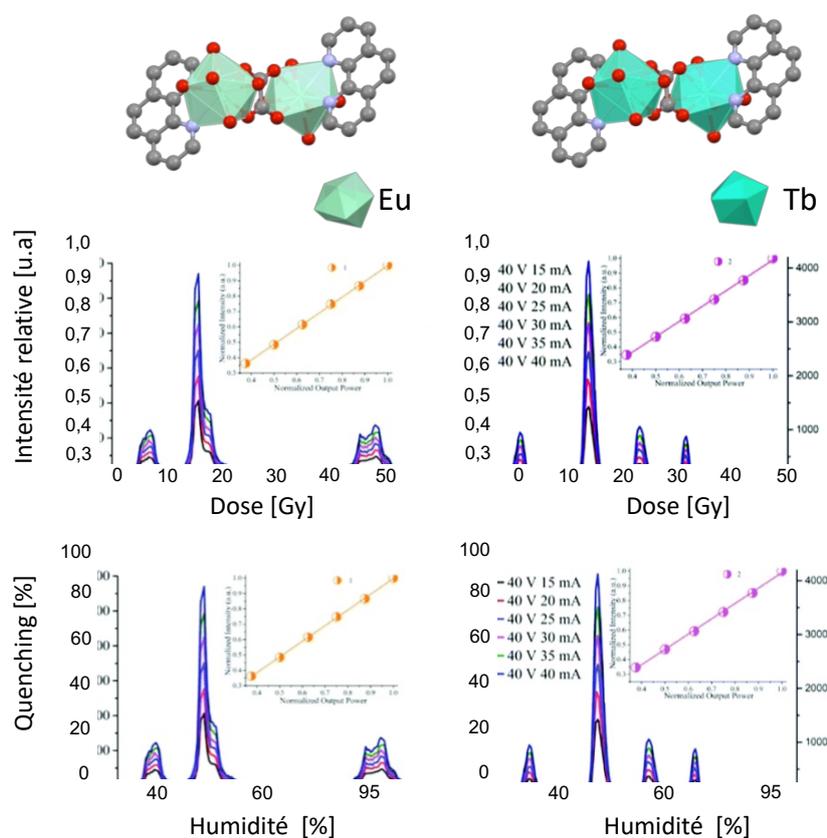


Figure I-47. Suivi de l'intensité relative par rapport à la dose reçue (haut) et suivi de l'extinction en fonction de la quantité d'humidité (bas)

En outre, les deux matériaux semblent montrer une meilleure tenue à la radiation que le CsI:Tl, scintillateur inorganique de référence dans le domaine. En effet, à une dose de 50 Gy les auteurs notent une altération de seulement 10 % de l'intensité lumineuse des MOFs, contre près de 60 % pour le scintillateur commercial. Toutefois ces résultats sont à nuancer. Si effectivement l'intensité relative face à la dose reçue est meilleure dans le cas de MOFs, il faudrait comparer les rendements de scintillation pour valider l'utilisation d'un composé plutôt

¹¹⁶ Wang, X.; Wang, Y.; Wang, Y.; Liu, H.; Zhang, Y.; Liu, W.; Wang, X.; Wang, S. *Chem. Commun.* **2019**, 56 (2), 233–236.

qu'un autre. En considérant que le CsI:Tl a un rendement de scintillation de l'ordre de 55 000 ph·MeV⁻¹¹¹⁷, une perte de 60 % de ses performances représente tout de même un scintillateur avec un rendement de scintillation de l'ordre de 22 000 ph·MeV⁻¹. Deuxièmement, il est intéressant de noter qu'en fonction de l'humidité le MOF garde son intégrité contrairement au CsI:Tl. Toutefois, et comme la plupart des scintillateurs inorganiques, l'iodure de césium est un matériau *légèrement* hygroscopique¹¹⁸ et il est *de facto* utilisé encapsulé dans un bâti le protégeant. Il paraît donc peu pertinent de comparer ces matériaux entre eux selon ce critère particulier. Ces résultats prometteurs mettent tout de même en évidence une volonté de se comparer et de concurrencer les scintillateurs commerciaux.

Finalement, un des moyens de refléter au mieux la versatilité des MOFs à travers une application de luminescence est de faire référence aux travaux de Andreo *et al.* qui ont synthétisé un matériau à base de thorium radioactif (le radioisotope du Th n'est pas précisé dans la publication. Toutefois, on suppose qu'il s'agit du ²³²Th émetteur α , E ~ 4 MeV) et d'un ligand scintillant, le 2,6-dicarboxynaphtalène¹¹⁹. Dans ce cas précis, l'émission d'une particule α due à la désintégration radioactive du ²³²Th ionise directement les fluorophores à proximité qui eux-mêmes émettent une gerbe de photons en se désexcitant (Figure I-48).

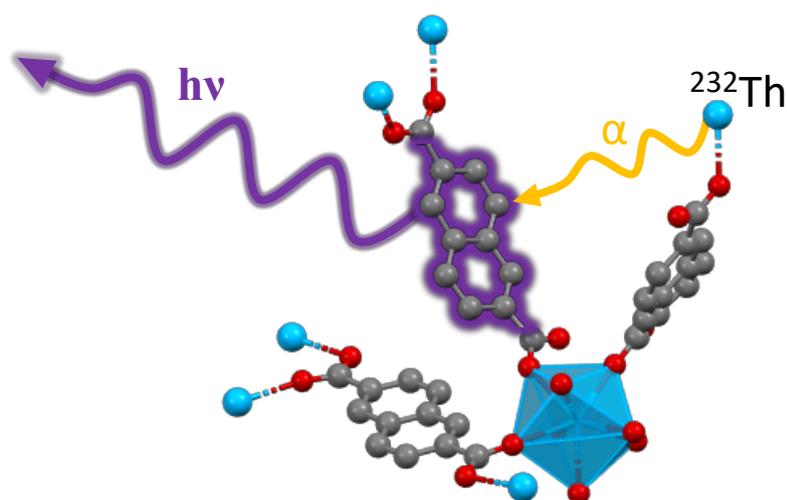


Figure I-48. Schéma explicatif de l'autoluminescence dans le MOF induite par la désintégration α du ²³²Th.

¹¹⁷ Holl, I.; Lorenz, E.; Mageras, G. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **1988**, 35 (1), 105–109.

¹¹⁸ <https://www.crystals.saint-gobain.com/sites/imdf.crystals.com/files/documents/csitl-and-na-material-data-sheet.pdf>

¹¹⁹ Andreo, J.; Priola, E.; Alberto, G.; Benzi, P.; Marabello, D.; Proserpio, D. M.; Lamberti, C.; Diana, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140 (43), 14144–14149.

Cet état de l'art sur les MOFs scintillants soulève donc deux points d'une importance capitale autour desquels ce manuscrit se construit. Le premier est que l'étude et l'évaluation des performances de scintillation de tels matériaux sont complexes et requièrent souvent une instrumentation adaptée. C'est pourquoi le chapitre III se positionne en rupture en proposant une alternative à cette problématique.

Le second point est qu'il n'existe, à cette date, aucune contribution sur l'utilisation conjointe des propriétés d'adsorption et de scintillation au sein de tels matériaux pour la réalisation de détection de rayonnements ionisants issus de gaz radioactif.

5. Objectifs de thèse

Comme nous l'avons constaté au cours de ce chapitre introductif, la recherche de nouvelles technologies pour le développement de détecteurs performants représente un défi majeur dans le domaine du nucléaire. La détection de gaz d'intérêts comme le tritium, en ligne et par scintillation, revêt alors un enjeu primordial. La nécessité de devoir le détecter en temps réel a naturellement poussé vers la voie de la détection par scintillation. Cependant, confrontés à la faible énergie d'ionisation de la particule β^- de ce radioisotope de l'hydrogène, les scintillateurs classiques solides se révèlent inadaptés à sa détection. À cette problématique, les matériaux poreux scintillants offrent une approche à fort potentiel.

Il a ainsi pu être démontré dans ce chapitre que les polymères de coordination poreux, construits par l'auto-assemblage de clusters inorganiques et de ligands organiques, offrent un véritable éventail de possibilités que l'on retrouve dans peu d'autres classes de matériaux. Que ce soit par le biais de leur porosité ou de leurs propriétés photophysiques, il paraît évident que les MOFs représentent aujourd'hui de véritables plateformes modifiables et modulables pour une application dédiée.

En outre ces matériaux sont connus pour leurs interactions avec les gaz. Ils cristallisent sur eux depuis quelques années un intérêt grandissant vis-à-vis du stockage de l'hydrogène. Cette facette paraît particulièrement intéressante pour une application visant la détection du tritium. La recherche des propriétés d'adsorption et de stockage est un sujet connu et ciblé depuis de longues années alors que l'utilisation des MOFs comme détecteurs en utilisant leurs propriétés de fluorescence devient, quant à elle, un domaine grandissant dans la communauté.

Il existe ainsi quelques publications d'intérêts sur des MOFs scintillants. Toutefois, même si de tels matériaux sont référencés comme scintillateurs, leurs utilisations combinant à la fois leurs propriétés d'adsorption et de scintillation sont théorisées mais ne sont pas revendiquées dans la littérature. Or, les grandes surfaces spécifiques et la capacité d'interaction efficace avec les gaz qu'offrent certains MOFs cristallisés suggèrent un véritable intérêt à créer des matériaux

hybrides qui servent à la fois de préconcentrateur et de moyen de détection. C'est donc autour de ces deux propriétés que va s'articuler ce manuscrit de thèse.

Cette thèse s'inscrit dans un axe de recherche unique et innovant dont l'objectif est la synthèse de matériaux « sur mesure » pour la détection de ^3H et plus généralement de gaz radioactifs d'intérêt comme le ^{85}Kr ou encore le ^{222}Rn et ce, en temps réel.

La création de scintillateurs volumiques en opposition aux scintillateurs surfaciques déjà existants peut se révéler extrêmement intéressante en vue de la détection de gaz. En effet, les surfaces spécifiques caractéristiques de ces matériaux permettent d'imaginer l'adsorption d'une grande quantité de gaz radioactifs ayant pour conséquence une nette augmentation de la surface d'interaction. *In fine*, cela se traduira par un plus grand nombre de désintégrations radioactives au sein du matériau pouvant potentiellement interagir avec la charpente organique à proximité. Cette charpente sera constituée de ligands fonctionnels dérivés de molécules scintillantes. Ces molécules devront posséder des propriétés de scintillation (rendement de scintillation élevée principalement) permettant de compenser les faibles énergies d'ionisation de la particule bêta mises en jeu par le tritium par exemple.

L'attribution et la compréhension des mécanismes de luminescence de ces matériaux sont cruciales et peuvent se révéler complexes du fait de leur nature organométallique. Cette thèse se penche sur la relation entre structures et propriétés. La photophysique des MOFs est un des domaines complexes et souvent disparate dans la littérature malgré la géométrie unique des espèces fluorescentes. L'attribution et l'explication des mécanismes de fluorescence feront l'objet d'un point précis avant de s'intéresser aux propriétés de scintillation.

La preuve de concept de MOF capable de scintiller n'est plus à démontrer. Désormais, la recherche se porte sur l'optimisation des propriétés des matériaux pour une application métrologique de détection de rayonnements ionisants. C'est dans ce contexte que la collaboration entre le LCAE et le LNE-LNHB prend forme. Le LCAE apporte son expertise sur la synthèse et sur la caractérisation des MOFs qui sont ensuite mis en application dans des cas réels en présence des gaz radioactifs d'intérêts comme le ^{222}Rn , le ^{85}Kr ou encore le ^3H (dans l'ordre décroissant ici des énergies dégagées lors de la désintégration radioactive). Le LNE-LNHB apporte son expertise sur l'optimisation des mesures et sur la métrologie de la détection.

Chapitre II Synthèses et propriétés spectroscopiques de MOFs construits à partir de ligands fluorescents

Préambule

Le Laboratoire Capteurs & Architectures Électroniques (LCAE) a initié la thématique des *Metal-Organic Frameworks* pour la détection de rayonnements ionisants par le biais de cette thèse en 2018. Certaines difficultés ont été inhérentes au lancement d'une nouvelle thématique, le manque de moyens de caractérisation dédiés aux matériaux cristallins poreux notamment. Dès lors, un effort particulier a été fait pour la création d'un réseau faisant intervenir différents laboratoires du CEA et certains partenaires en Île de France. Malheureusement, avec un accès limité, certaines caractérisations n'ont pas pu être réalisées. Par conséquent, le choix de se positionner sur des matériaux déjà référencés dans la littérature a été une évidence afin de débiter ce nouvel axe de recherche et apporter les preuves de concept nécessaires à la poursuite de ces travaux de thèse.

Ce chapitre traite de la synthèse de monocristaux de MOFs, de leurs propriétés structurales mais surtout de leurs propriétés spectroscopiques. Comme la plupart de ces MOFs sont bien connus de la littérature, les caractérisations structurales poussées n'interviendront que pour appuyer ou infirmer des hypothèses.

Suite à l'observation de nombreuses disparités dans la littérature, un effort particulier sera fait sur l'attribution des mécanismes de fluorescence au sein des MOFs. En outre, ce chapitre s'appuie sur la présentation des spectres d'émission stationnaires et résolus en temps des ligands sous leurs formes solide, liquide et incorporés dans des MOFs pour la plupart monocristallins. Les observations souligneront l'importance de la structure sur les propriétés photophysiques finales du système.

Ce chapitre présente également une stratégie d'optimisation des performances de scintillation pour la mise en œuvre de nouveaux MOFs permettant la détection de rayonnements ionisants. Cette stratégie concerne le « dopage de MOF » par des ligands de même taille avec des rendements quantiques de fluorescence plus élevés.

Enfin, les matériaux synthétisés ont, pour la plupart, présenté une sensibilité aux rayons X. Les rendements de scintillation ont ainsi pu être évalués et sont présentés dans ce chapitre.

1. Introduction

Pour aborder la thématique des MOFs scintillants, nous avons décidé dans un premier temps de nous positionner sur des matériaux connus de la littérature. Un des MOFs les plus célèbres est le MOF-5 ou IRMOF-1 (présenté dans le chapitre I). Ce MOF est construit à partir d'un ligand dicarboxyphényle qui présente un rendement quantique de fluorescence peu élevé en raison de sa faible aromaticité. Il émet à une longueur d'onde proche de l'UV ce qui apporte de surcroît une difficulté à l'interprétation. Il en résulte que la moindre perturbation dans le cortège électronique du fluorophore affecte considérablement ses propriétés photophysiques, et par ricochet celles du MOF. Comme l'intensité de la fluorescence est assez peu exacerbée dans ce MOF, la moindre émission parasite peut amener à des interprétations erronées et éloignées de la réalité.

Ce MOF est un cas d'étude car il n'existe aucun consensus dans la littérature sur l'origine de sa fluorescence comme en témoigne le Tableau II-1 répertoriant les différentes contributions.

Tableau II-1. Différentes attributions expérimentales de la fluorescence du MOF-5 dans la littérature.

	λ_{em} [nm]	Origine	Réf.
Bordiga <i>et al.</i>	518	LMCT	120
Tachikawa <i>et al.</i>	525	ZnO <i>Quantum Dots</i>	121
Feng <i>et al.</i>	397	LLCT	122

La luminescence du MOF-5 a été étudiée pour la première fois par Bordiga *et al.* Ils ont attribué la fluorescence à un transfert de charge de l'acide téréphtalique vers les SBU Zn₄O. Plus tard, Tachigawa *et al.* ont étudié la luminescence des nanoparticules de MOF-5 et ont constaté que la transition responsable de l'émission verte était similaire à celle de *Quantum Dots* (QDs) de ZnO. Ils ont donc attribué l'émission du MOF-5 aux nanoparticules de ZnO piégées dans le MOF.

Allendorf et ses collègues ont été la première équipe à reconnaître la divergence entre les résultats publiés et à souligner la présence d'impuretés. Ils ont synthétisé le MOF-5 avec différents procédés, générant des matériaux plus ou moins purs et ont étudié leurs propriétés de photoluminescence. Ils ont été en mesure de reproduire les résultats précédents de Bordiga et Tachigawa sur des MOFs incluant des impuretés de ZnO. Ils ont surtout mis en évidence l'incompréhension des rapports précédents interprétant les émissions par des impuretés dues à

¹²⁰ Bordiga, S.; Lamberti, C.; Ricchiardi, G.; Regli, L.; Bonino, F.; Damin, A.; Lillerud, K. P.; Bjorgen, M.; Zecchina, A. *Chem. Commun.* **2004**, 10 (20), 2300–2301.

¹²¹ Tachikawa, T.; Choi, J. R.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 14090–14101.

¹²² Feng, P. L.; Perry IV, J. J.; Nikodemski, S.; Jacobs, B. W.; Meek, S. T.; Allendorf, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (44), 15487–15489.

des synthèses inadaptées. La fluorescence du MOF-5 a alors été attribuée à une bande d'émission centrée à 397 nm lors d'une excitation à 345 nm.

Or, une émission vers 395 nm est supérieure à celle du ligand sous sa forme liquide (~350 nm) et impliquerait donc une forte interaction électronique entre le ligand (H_2BDC) et le cluster Zn_4O . Des études DFT récentes¹²³ comparent la géométrie et les spectres infrarouge (IR) entre l'état électroniquement excité et l'état fondamental du MOF-5. Ces recherches soulignent la rigidité des clusters Zn_4O_{13} par rapport aux ligands BDC^{2-} , ce qui conduit à une bande d'émission calculée similaire pour le MOF-5 et le H_2BDC libre. L'interprétation, pour justifier une émission aussi haute en énergie, est que la luminescence est réalisée par un transfert de charge entre les ligands (LLCT) avec une faible contribution du cluster métallique. Cette observation est discutable car les ligands sont distants les uns des autres de sorte qu'une LLCT est peu probable.

Motivé par le manque de cohérence des rapports expérimentaux et théoriques, l'objectif de ce travail est d'apporter un raisonnement fiable sur l'interprétation des mécanismes de fluorescence, ces mécanismes étant cruciaux pour l'application sous-jacente de scintillation. Pour ce faire, une étude menée sur le ligand à l'état solide et libre en solution est réalisée et comparée avec son incorporation dans le MOF à l'état monocristallin. Des investigations photophysiques sont réalisées sur les monocristaux en solution et sur les MOFs activés. Cette étude comprend les spectres d'absorption, ainsi que d'émission statique et résolue en temps. La comparaison de ces données expérimentales permet de tirer pour la plupart des cas une interprétation qui se rapproche le plus près de la vérité.

Nous avons donc choisi le MOF-5 comme étude de cas pour expliquer comment interpréter de manière cohérente les propriétés photophysiques des MOFs basées sur les sous-unités Zn_4O . En tenant compte du fait que c'est la combinaison des propriétés de fluorescence et de porosité qui est recherchée, d'autres MOFs construits à partir de ligands présentant des rendements quantiques de fluorescence plus élevés ont pu être synthétisés.

Ce chapitre est axé autour de plusieurs objectifs. Le premier est de démontrer que la pureté et la structure de l'échantillon jouent un rôle capital dans l'attribution des mécanismes de fluorescence. Pour ce faire, un effort particulier a été porté à la synthèse d'édifices monocristallins purs. Cette idée sera également discutée au travers du suivi spectroscopique de la dégradation des structures par l'humidité. Le deuxième objectif est de réaliser des matériaux poreux et scintillants adaptables à la détection de gaz radioactif. Les performances de scintillation des MOFs synthétisées dans ce chapitre seront donc évaluées sous excitation X.

¹²³ Ji, M.; Lan, X.; Han, Z.; Hao, C.; Qiu, J. *Inorg. Chem.* **2012**, 51 (22), 12389–12394.

2. Matériels et méthodes

2.1. Synthèse

Ce chapitre présente les réactifs utilisés ainsi que le mode opératoire des synthèses.

Tableau II-2. Réactifs utilisés pour les synthèses.

	Formule	Pureté
Solvant		
Diéthylformamide (DEF)	C ₅ H ₁₁ NO	99,8%
Diméthylformamide (DMF)	C ₃ H ₇ NO	99,9%
Dichlorométhane (DCM)	CH ₂ Cl ₂	99,9%
Sel métallique		
Nitrate de zinc	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	99%
Chlorure de zirconium	ZrCl ₄	99,5%
Ligand organique		
Acide téréphtalique (H ₂ BDC)	C ₈ H ₆ O ₄	98%
Acide biphényle-4,4'-dicarboxylique (BDPC)	C ₁₄ H ₁₀ O ₄	97%
Acide naphthalène-2,6-dicarboxylique (2,6-NDC)	C ₁₂ H ₈ O ₄	99%
Acide anthracène-9,10-dicarboxylique (ADC)	C ₁₆ H ₁₀ O ₄	
Acide benzène-1,3,5-(4-phényle) tricarboxylique (H ₃ BTB)	C ₂₇ H ₁₈ O ₆	97%
Acide terphényl-3,3'-5,5' tétracarboxylique (H ₄ TPTC)	C ₂₂ H ₁₄ O ₈	97%

2.1.1. Voie solvothermale

Comme nous l'avons démontré dans l'introduction de ce chapitre, les propriétés photophysiques peuvent être très dépendantes de la synthèse et des possibles impuretés¹²⁴. Pour travailler de manière très précise sur l'attribution des phénomènes de fluorescence nous avons décidé d'effectuer les études spectroscopiques sur des monocristaux de taille millimétrique.

Le choix de la synthèse solvothermale est alors le plus adapté pour atteindre cet objectif. Une définition de cette synthèse est donnée dans le chapitre I. Il s'agit d'une synthèse sous pression et température permettant, lorsque les paramètres sont ajustés, de promouvoir la création de monocristaux. Les paramètres sont nombreux : choix du solvant, concentration de précurseurs, ratio métal/ligand, température et temps de chauffe. Les paramètres qui ont permis l'obtention de monocristaux pour les MOFs considérés seront donnés dans la suite de ce manuscrit.

¹²⁴ Shustova, N. B.; Ong, T. C.; Cozzolino, A. F.; Michaelis, V. K.; Griffin, R. G.; Dincă, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (36), 15061–15070.

MOFs carboxylates construits à partir de zinc

Le nitrate de zinc hexahydraté est mélangé avec le (ou les) ligand(s). Une quantité de solvant (DMF ou DEF) est ensuite ajoutée afin de dissoudre entièrement les précurseurs. La solution est transvasée dans des fioles en verre préalablement nettoyées pour éviter toute inhomogénéité ou impureté pouvant constituer des points de nucléation supplémentaires. La fiole est scellée et le système est ensuite placé dans une étuve déjà stabilisée en température pendant un temps donné. Une fois la synthèse terminée, la fiole est transférée dans une boîte à gant sous azote. Les monocristaux sont isolés et le changement du solvant de synthèse se fait avec des solvants anhydres. Les quantités et paramètres expérimentaux seront donnés pour chaque MOF dans la partie 3.

MOFs carboxylates construits à partir de zirconium

Concernant les MOFs construits à partir de zirconium le protocole est sensiblement le même que pour les MOFs construits à partir de zinc. Toutefois, au contraire de ces derniers, le produit de la réaction est un précipité qui a besoin d'être isolé. Une centrifugeuse est utilisée avec une vitesse de rotation d'échantillon de 1000 rpm pendant 5 minutes à cet effet. Le changement de solvant de synthèse est réalisé de la même manière plusieurs fois.

2.1.2. Activation

Un aspect essentiel à l'obtention d'une porosité élevée est l'élimination des molécules dites « invitées » tout en maintenant l'intégrité de la structure cristalline. C'est l'activation et il est capital de ne pas négliger cette étape¹²⁵. Généralement il s'agit d'évacuer les molécules de solvant présentes dans les porosités. Pour mieux comprendre, le diagramme ternaire théorique d'un solvant est représenté Figure II-1, à droite.

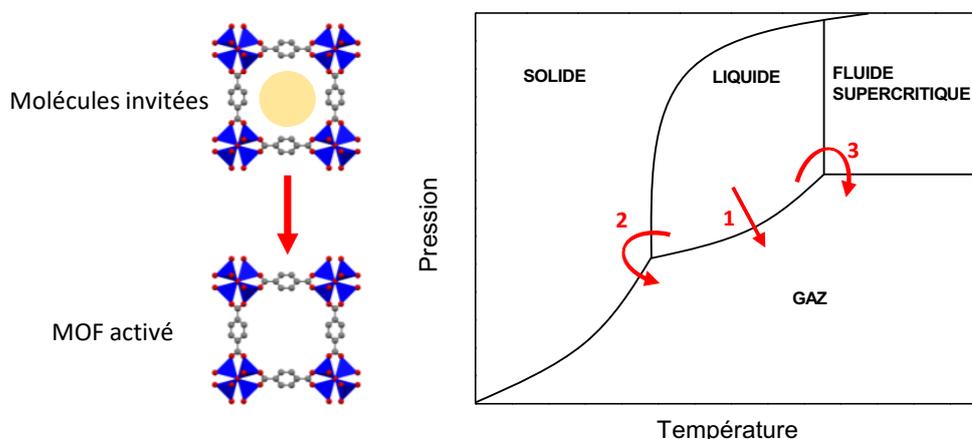


Figure II-1. Schéma explicatif de l'activation (gauche) et diagramme ternaire théorique (droite).

¹²⁵ Mondloch, J. E.; Karagiari, O.; Farha, O. K.; Hupp, J. T. *CrystEngComm* **2013**, *15* (45), 9258–9264.

Une technique classique correspond à atteindre le point d'ébullition du solvant pour le faire passer en phase gazeuse (Figure II-1, voie 1). Cette technique, même si elle est aisée à mettre en place, présente néanmoins un inconvénient majeur. En effet, les forces capillaires mises en jeu lors de l'évaporation du solvant (dans notre cas DMF ou DEF) compromettent de manière drastique la cristallinité de la structure et, de ce fait, réduisent les surfaces spécifiques atteignables. Une solution envisageable pour minimiser cet effet consiste à échanger le DMF (ou DEF) par un solvant miscible avec un point d'ébullition et une tension capillaire moindres. C'est le cas par exemple du dichlorométhane (DCM) largement utilisé dans ce manuscrit pour l'activation des MOFs.

Tableau II-3. Température d'ébullition et tension capillaire des solvants couramment utilisés pour l'activation.

Solvant	T _{ébullition} [°C]	Tension [10 ⁻⁵ N]
DMF	153	34,4
DEF	178	33,2
Eau	100	72,7
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	189	42,9
DCM	40	27,8
Acétone	56	23
Méthanol	64	22,1
Éthanol	79	22
CO ₂ liquide	-56 à 5 atm.	0,6

Deux autres techniques ont également été envisagées. La première est de faire passer le solvant en phase solide avant de le sublimer (c'est-à-dire une transition de phase directe du solide au gaz, Figure II-1, voie 2). Le principe de cette technique repose également sur le changement de solvant. Le DMF est généralement échangé par du benzène. L'échantillon est ensuite refroidi à 0 °C et ramené à température ambiante plusieurs fois. Lors du dernier cycle de congélation, l'échantillon est placé sous vide à une température et une pression inférieures au point triple du solvant. Lorsqu'il est réchauffé sous pression réduite, le benzène se sublime et évite ainsi la transition de phase du liquide vers le gaz avec les forces capillaires associées. Cette technique, même si elle s'avère efficace, n'a pas été utilisée au cours de ces travaux de thèse pour éviter la manipulation de benzène (cancérogène).

La seconde technique apparaît être la technique la plus efficace pour garder l'intégrité de la structure cristalline. Il s'agit de l'activation par CO₂ supercritique (Figure II-1, voie 3). Cette activation repose sur le processus classique d'échange de solvants puisque des solvants tels que le DMF (ou d'autres solvants miscibles avec le CO₂ liquide¹²⁶) sont échangés contre du CO₂

¹²⁶ Francis, A. W. *J. Phys. Chem.* **1954**, 58 (12), 1099–1114.

liquide à haute pression (c'est-à-dire >73 atm) pendant plusieurs heures. Ensuite, l'échantillon est porté au-dessus de la température supercritique du CO_2 , c'est-à-dire 31 °C. Le résultat est un matériau dont la porosité est occupée par le CO_2 à l'état supercritique. Finalement, le CO_2 supercritique est lentement ventilé tout en maintenant la température au-dessus du point critique. L'objectif est de passer directement de la phase supercritique à la phase gazeuse, évitant ainsi la transition de phase liquide-gaz et les forces capillaires qui y sont associées. Cette technique a pu être utilisée à l'ILV (Institut Lavoisier Versailles) par le biais du Dr. Clémence Sicard (Université Versailles St-Quentin en Yvelines) qui dispose de l'appareillage nécessaire (Figure II-2).



Figure II-2. Appareil Toussimi Sandri PVT permettant l'activation par CO_2 supercritique.

En raison de la distance et d'une mise en œuvre non compatible avec une utilisation régulière et pertinente pour la reproductibilité des mesures nous avons opté, dans le cadre de ce manuscrit, pour le changement de solvant avec du dichlorométhane suivi d'une activation sous pression réduite en température à l'aide d'une étuve sous vide.

2.2. Dispositifs expérimentaux

Les paramètres expérimentaux relatifs aux caractérisations tels que la diffraction de rayons X sur poudre ou monocristalline, les mesures d'adsorption d'azote ou encore l'analyse thermogravimétrique sont à retrouver en annexe de ce manuscrit. Seules les méthodes de spectroscopies stationnaires (UV-visible, photoluminescence et radioluminescence) et les méthodes résolues en temps sont présentées ici.

2.2.1. UV-visible

Les spectres d'absorption UV-Visible sont mesurés entre 200 nm et 800 nm avec un pas de 1 nm à l'aide d'un spectrophotomètre Cary60 (Agilent). Deux types d'échantillons sont analysés dans ce manuscrit. Lorsqu'il s'agit d'un ligand dilué en solution, la mesure est effectuée en transmission dans une cuvette en quartz d'un trajet optique de 1 cm. Lorsqu'il

s'agit d'un solide la mesure est effectuée à l'aide d'un module de réflectance diffuse. Les deux mesures permettent de relier l'absorption d'un composé à sa longueur d'onde.

2.2.2. Photoluminescence

Les mesures réalisées au spectrofluorimètre Fluoromax-4 Horiba-Jobin Yvon permettent d'obtenir les spectres d'excitation et d'émission de composés fluorescents.

La longueur d'onde d'excitation est sélectionnée par un monochromateur qui diffracte la lumière blanche d'une lampe Xénon. La lumière émise est collectée perpendiculairement à l'excitation, puis diffractée par un autre réseau qui sépare les différentes composantes du spectre en direction d'un photomultiplicateur. En spectroscopie d'excitation, l'intensité émise à une longueur d'onde fixe est mesurée, pendant que la gamme de longueurs d'onde d'excitation est balayée. Inversement, en spectroscopie d'émission, c'est la longueur d'onde d'excitation qui est constante et celle d'émission qui est balayée.

Il est à noter que les spectres étudiés sont des mesures corrigées en tenant compte de la réponse spectrale du photomultiplicateur (notamment son efficacité quantique, signal S) et de l'intensité d'émission de la lampe Xénon (signal R). La correction par rapport au signal de la lampe est cependant restreinte aux longueurs d'onde supérieures à 280 nm. Pour cette raison, les études spectrales ne descendront pas sous cette limite.

Concernant les échantillons étudiés, ils se présentent sous forme de liquide, de poudre ou de monocristal. Lorsqu'ils sont sous forme liquide les échantillons sont dans des cuvettes en quartz et la fluorescence est observée à 90°. Sous forme solide, les échantillons sont placés sur une plaque en quartz avec un angle de 30° pour éviter la diffusion de la source d'excitation. Enfin, les monocristaux sont fixés dans des capillaires en quartz (Figure II-3) et leur fluorescence est observée à un angle permettant d'éviter une diffusion trop importante de la source d'excitation.



Figure II-3. Monocristal d'un MOF dans un capillaire en quartz fixé sur un porte échantillon (gauche) et à un angle de 15° par rapport à une source d'excitation (droite).

2.2.3. Radioluminescence

Dans ce manuscrit deux méthodes ont été utilisées pour réaliser les mesures de radioluminescence. La première est historique au LCAE car il s'agit de l'excitation par le biais d'une source radioactive. Cette technique sera détaillée ultérieurement, dans le chapitre III. La seconde, plus adaptée au matériau pulvérulent, est un montage réalisé à l'Institut Lumière Matière de Lyon (ILM) par le groupe du Pr. Christophe Dujardin. Il s'agit d'une mesure de radioluminescence où l'excitation est un rayonnement X.

Pour cette dernière, la mesure est effectuée à température ambiante avec un appareillage maison comprenant un système de détection composé d'un détecteur CCD (*Charge Coupled Device*) (Jobin-Yvon Spectrum One 3000) couplé à un spectrographe (Jobin-Yvon Triax 180) opérant sur une gamme de 200 à 1100 nm. Tous les spectres ont été enregistrés à travers un réseau de 100 lignes mm^{-1} . La source d'excitation a été obtenue par irradiation aux rayons X à travers une fenêtre de Be, en utilisant un tube à rayons X Philips 2274 avec une cible en tungstène fonctionnant à 20 kV. Les spectres présentés sont corrigés par la réponse de l'appareil.

Un cristal organique d'anthracène est utilisé comme référence pour estimer les rendements de scintillation des matériaux. La référence est broyée préalablement en une poudre fine pour satisfaire au porte échantillon (Figure II-4).



Figure II-4. Porte échantillon pour réaliser les mesures de RL et de TCSPC sous irradiation X (ILM).

2.2.4. Temps de vie

TCSPC

Les mesures sont réalisées avec la méthode de comptage de photon unique corrélé en temps (*TCSPC, Time-Correlated Single Photon Counting*). Cette technique est utilisée pour déterminer les durées de vie des états excités des molécules fluorescentes. Le dispositif expérimental est composé d'une source d'excitation pulsée et d'un module Nanoled compatible au spectrofluorimètre Fluoromax-4 Horiba-Jobin Yvon. Les sources d'excitation pulsées sont des Nanoled Horiba émettant à des longueurs d'onde de 274 nm, 309 nm, 339 nm et 368 nm

avec une résolution temporelle de l'ordre d'une nanoseconde. Les déclinés sont réalisés à une fréquence d'excitation de 1 MHz à la longueur d'onde d'émission correspondant au maximum d'intensité du composé étudié. Les mesures sont comparées au signal correspondant à la réponse de l'instrumentation à la longueur d'onde d'observation considérée (IRF, *Instrumental Response Function*).

LASER

Lorsque les diodes laser ne sont pas compatibles en longueur d'onde avec les composés fluorescents à analyser, que ce soit en raison de la résolution temporelle ou de la longueur d'onde d'excitation, les mesures sont réalisées au PPSM (Laboratoire Photophysique et Photochimie Supramoléculaire et Macromoléculaire) en collaboration avec le Dr. Robert Pansu (ENS Paris-Saclay). Le dispositif expérimental permettant d'obtenir les déclinés de fluorescence est lui aussi basé sur la méthode TCSPC. L'excitation est réalisée par un oscillateur laser femtoseconde TiSa (Tsunami, Spectra Physics) pompé par un laser Nd:YVO₄ doublé intracavité (Millenia Xs, Spectra Physics). Un sélecteur d'impulsion permet d'abaisser le taux de répétition à 4 MHz. La gamme de longueurs d'onde d'excitation (300-330 nm et 350-500 nm) est accessible via un générateur d'harmoniques. La fluorescence est détectée à 90° par un monochromateur et un détecteur MCP-PMT (R3809U-50, Hamamatsu) connecté à une carte TCSPC (SPC 630, Becker & Hickl).

Excitation X

Les mesures de déclinés de fluorescence suite à une excitation X sont obtenues avec la méthode de comptage de photon unique corrélé en temps. Le système est composé d'un photomultiplicateur rapide (SMA650) et d'une carte TCSPC (PicoHarp 300). L'excitation est produite par un tube à rayons X (Hamamatsu N5084) excité par un générateur de lumière picoseconde (Hamamatsu PLP-10). La source d'irradiation est réglée à 30 keV. La longueur d'onde d'émission est sélectionnée en utilisant un filtre interférentiel passe-long pour éliminer les interférences possibles avec le laser d'excitation.

Ajustement

Quelle que soit la méthode d'excitation, les déclinés de fluorescence enregistrés sont décrits comme une somme discrète d'exponentielles décroissantes. Lorsqu'il existe un seul type de population, le déclin est décrit par une seule exponentielle et un unique temps de vie de fluorescence. Dans le cas contraire, l'ajustement se fait au maximum par la somme de deux exponentielles pour garder un sens physique à la mesure. Les courbes expérimentales sont ajustées par le logiciel OriginLab 8.1 suivant l'équation II-1.

$$y = y_0 + A_1 e^{-x/\tau_1} + A_2 e^{-x/\tau_2} \quad \text{II-1}$$

Où A correspond à une pondération apportée à l'estimation du temps de vie, τ . La valeur de cet ajustement est jugée cohérente lorsque R^2 est supérieur à 0,985.

3. Synthèse et attribution des mécanismes de fluorescence

3.1. MOF-5

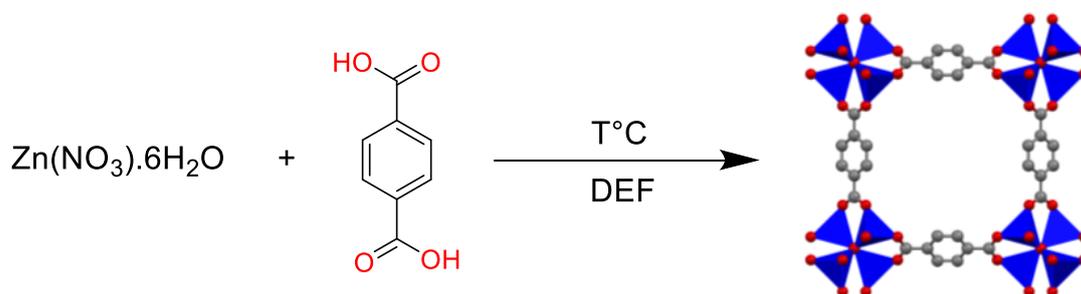


Figure II-5. Synthèse et structure du MOF-5 (IRMOF-1).

Le MOF-5 (IRMOF-1) est constitué de briques Zn_4O reliées entre elles par un ligand phényle (H_2BDC). L'optimisation de la synthèse présentée Figure II-5 et détaillée dans le Tableau II-4 permet d'obtenir des monocristaux de taille millimétrique (Figure II-6), taille bien supérieure à ce qui est habituellement rencontré dans la littérature.

Tableau II-4. Paramètres expérimentaux pour la synthèse de monocristaux de MOF-5 millimétriques.

n_{Zn} [mmol]	n_{BDC} [mmol]	DEF [mL]	Température [°C]	Temps [h]
5,9	1,9	50	75	192

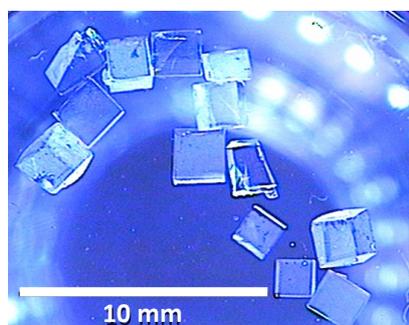


Figure II-6. Photographie de monocristaux millimétriques de MOF-5. L'échelle blanche représente 10 mm.

Pour démontrer et valider au mieux la démarche expérimentale quant à l'attribution de la luminescence, la caractérisation structurale est effectuée sur ce MOF. La diffraction sur monocristal a été réalisée en partenariat avec Pierre Thuery (CEA/IRAMIS). Les positions atomiques issues de l'affinement réalisé permettent de simuler un diffractogramme 2D représenté en bleu sur la Figure II-7. La courbe noire représente le diffractogramme simulé issu de la publication originale sur l'IRMOF-1 de Li *et al.*⁶² La position ainsi que l'intensité des pics correspondent en tout point avec notre matériau, confirmant ainsi la pureté de la phase cristalline.

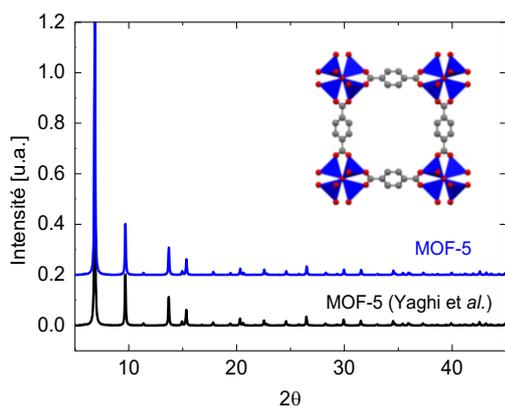


Figure II-7. Diffractogramme simulé du MOF-5 d'après les données de la diffraction monocristalline.

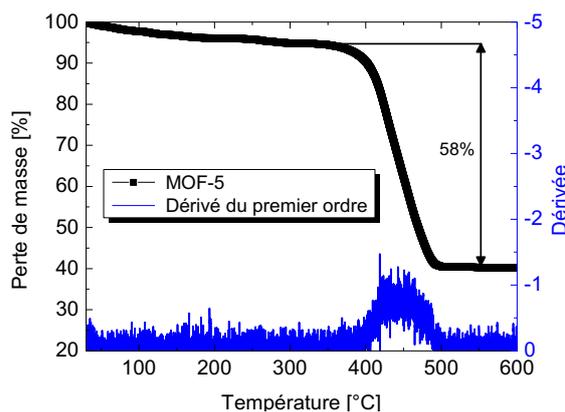


Figure II-8. Analyse thermogravimétrique (ATG) du MOF-5 après activation sous flux d'Ar à $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Pour aller plus loin, l'analyse thermogravimétrique (ATG) présentée Figure II-8 montre la perte de masse en fonction de la température. La perte drastique à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ correspond à la décomposition du ligand organique et à la formation d'un oxyde de zinc (ZnO). La perte de masse organique théorique calculée pour le MOF-5 lors de sa décomposition en ZnO est de $57,7\%$ ¹²⁷. La perte observée pour le MOF-5 synthétisé dans cette étude est de 58% indiquant qu'il n'y a pas, ou extrêmement peu, d'impureté d'oxyde de zinc dans les échantillons. Cette observation confirme une synthèse de MOF de haute pureté, essentielle pour les analyses photophysiques. Il faut rappeler ici que, par le passé, les différentes synthèses de MOF-5 publiées dans la littérature avaient toutes le bon diffractogramme de poudre mais donnaient des résultats photophysiques disparates (partie 1, Tableau II-1). Une analyse aussi simple que l'ATG se révèle ici assez précieuse pour confirmer la pureté chimique du matériau.

L'adsorption d'azote a été réalisée en collaboration avec Thu-Hoa Tran-Thi et Charles Rivron (CEA/NIMBE) et est représentée Figure II-9.

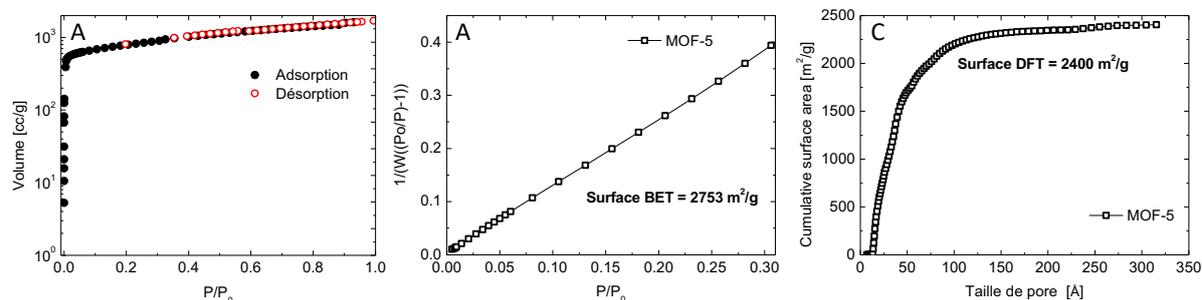


Figure II-9. Isotherme d'adsorption N_2 du MOF-5 activé (A). Modèle BET (B) et estimation DFT (C).

¹²⁷ Hafizovic, J.; Bjørgen, M.; Olsbye, U.; Dietzel, P. D. C.; Bordiga, S.; Prestipino, C.; Lamberti, C.; Lillerud, K. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (12), 3612–3620.

L'isotherme révèle un comportement réversible, sans hystérésis, de type I caractéristique de la présence de micropores. Ces micropores sont estimés à une taille de 16 Angström et la surface BET à environ $2700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Ces estimations sont en parfait accord avec la littérature⁷⁸ et nous confortent sur la pureté de notre échantillon.

Cette étude structurale, appuyée par la littérature, permet de conclure dans un premier temps sur la qualité des monocristaux millimétriques synthétisés. Il est donc peu probable que les interprétations quant à l'attribution du mécanisme de la fluorescence du MOF-5 soit biaisées par la présence d'impuretés. La suite de l'étude se penche sur les propriétés spectroscopiques des monocristaux de MOF-5. Dans un premier temps, et pour apporter un point de comparaison avec le MOF, l'étude du ligand sous sa forme solide et libre en solution est effectuée (Figure II-10). Les longueurs d'onde correspondant au maxima ainsi que les déclin de fluorescence ajustés sont reportés dans le Tableau II-5.

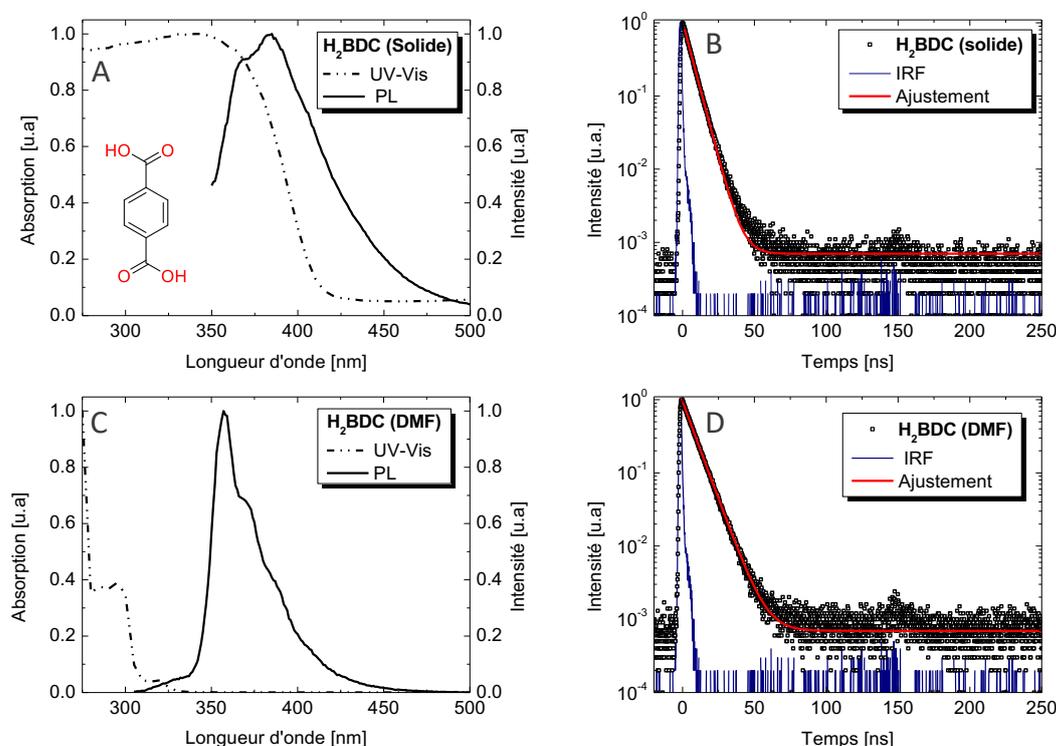


Figure II-10. Spectres d'absorption (pointillé), d'émission (ligne pleine) (A et C) et déclin de fluorescence (B et D) du H₂BDC sous sa forme solide (A et B) et libre en solution dans du DMF à 10^{-5} M (C et D). Les déclin sont ajustés par une fonction mono exponentielle.

Tableau II-5. Longueur d'onde d'émission maximum et déclin de fluorescence de H₂BDC sous sa forme solide et dilué à 10^{-5} M dans du DMF.

	λ_{em} [nm]	τ_1 [ns]
H₂BDC solide	383	5,8
H₂BDC (DMF)	360	1,5

Le ligand sous sa forme solide présente un spectre d'émission assez large à une longueur d'onde de 383 nm avec un déclin de fluorescence ajusté par une fonction monoexponentielle à $5,8 \pm 0,1$ ns. Lorsqu'il est solvato par les molécules de DMF, le spectre d'émission présente une structure vibronique bien définie à une longueur d'onde de 337 nm et un déclin de fluorescence ajusté par une fonction monoexponentielle à $1,5 \pm 0,1$ ns. L'explication avancée concernant ces disparités est celle de l'influence du solvant. Il est bien connu que la polarité du solvant, la taille des molécules de soluté et leurs interactions avec le solvant jouent un rôle majeur sur la fluorescence globale du système⁵⁵.

Motivés par cette observation, nous nous sommes proposés de réaliser une étude de photoluminescence sur des monocristaux de MOF-5 immergés dans trois solvants de polarités différentes (DMF, DMSO, DCM). La comparaison des résultats par rapport au ligand H₂BDC dissout dans ces mêmes solvants est présentée Figure II-11 et Tableau II-6. Ces résultats suggèrent effectivement un effet sur la forme ainsi que sur le maximum en longueur d'onde du spectre d'émission en fonction du solvant.

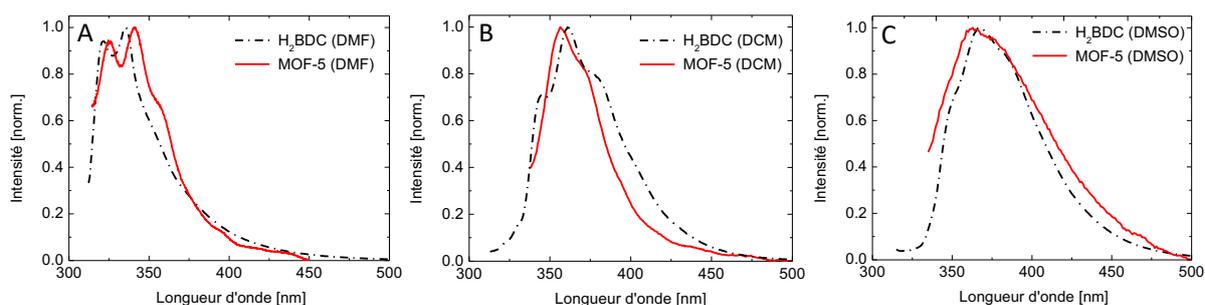


Figure II-11. Spectres d'émission de H₂BDC (pointillés noirs) et d'un monocristal de MOF-5 (ligne pleine rouge), respectivement dissous (10^{-5} M) et immergé, dans du DMF (A), DCM (B) et DMSO (C). L'excitation est fixée à 300 nm.

Tableau II-6. Maximum du spectre d'émission de H₂BDC et du MOF-5, respectivement dilué (10^{-5} M) et immergé dans du DMF, DCM et DMSO.

	λ_{em} (H ₂ BDC) [nm]	λ_{em} (MOF-5) [nm]
DMF	337	342
DCM	361	356
DMSO	367	363

Lorsque le MOF est immergé dans le DMF, il présente un maximum d'émission à 342 nm par rapport au H₂BDC à 337 nm. Surtout, il présente la même signature vibronique (ici un trident) caractéristique du ligand libre en solution. Cette tendance est confirmée pour le MOF immergé dans le DCM et le DMSO avec un décalage hypsochrome de 4 et 5 nm \pm 1 nm des longueurs d'onde d'émission par rapport à H₂BDC.

Le solvatochromisme est dû à la différence de solvation de l'état excité par rapport à l'état fondamental. Il a été décrit comme une stabilisation du dipôle électrique des deux états avec la constante diélectrique et l'indice de réfraction du solvant par Lippert et Mataga. De plus, ce phénomène peut également être visible pour les monocristaux de très grande pureté⁵⁵.

Notre interprétation est donc que le comportement du solvant sur le ligand incorporé dans le MOF est similaire à celui sur le ligand dans sa forme libre en solution. Les molécules de solvant peuvent entrer librement dans la porosité et former un environnement de solvation similaire à celui d'une solution. De plus, la similitude dans les longueurs d'onde d'émission accompagnées des structures vibroniques indique que la luminescence dans le MOF-5 provient d'un seul état excité S_1 qui est similaire au H_2BDC en solution. Ces observations suggèrent donc que l'émission est probablement centrée sur le ligand.

Les déclinés de fluorescence sont représentés Figure II-12 et permettent de valider cette hypothèse. Ils soulignent la présence d'un seul processus photophysique, identique pour le MOF et le ligand, d'une durée de vie de $1,5 \pm 0,1$ ns que ce soit dans le DMF ou le DMSO.

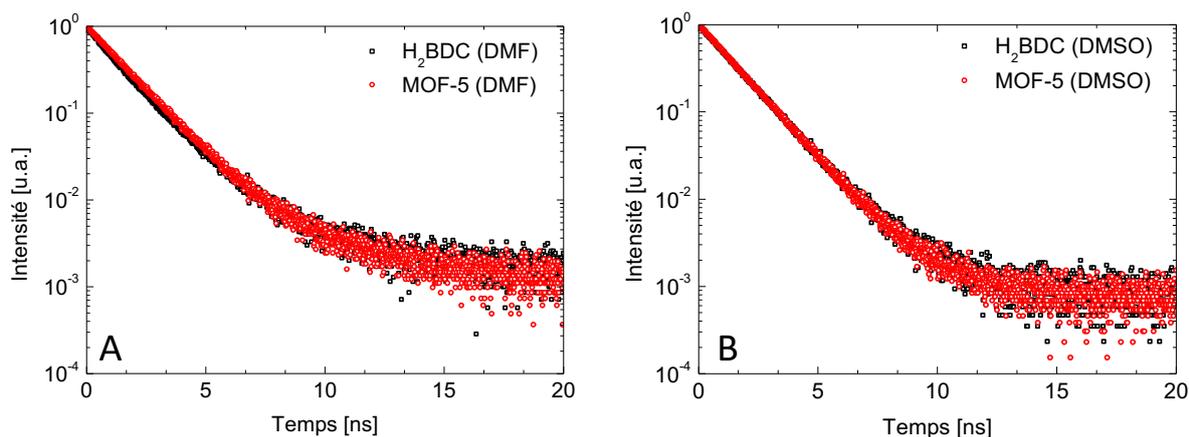


Figure II-12. Déclinés de fluorescence de H_2BDC (noir) dilué à 10^{-5} M et du MOF-5 (rouge) immergé dans du DMF (A) et du DMSO (B).

Pour aller plus loin dans l'interprétation, nous nous sommes également intéressés à la fluorescence du MOF une fois activé. Afin de supprimer l'effet du solvant et d'étudier uniquement la fluorescence du MOF-5, les molécules de solvant sont retirées des porosités avec une extrême précaution car la structure du MOF peut s'effondrer sur elle-même en raison des forces capillaires, et de ce fait altérer les propriétés photophysiques du MOF¹²⁵. La Figure II-13 représente les spectres d'excitation et de fluorescence du MOF-5 activé et du ligand H_2BDC sous sa forme pulvérulente.

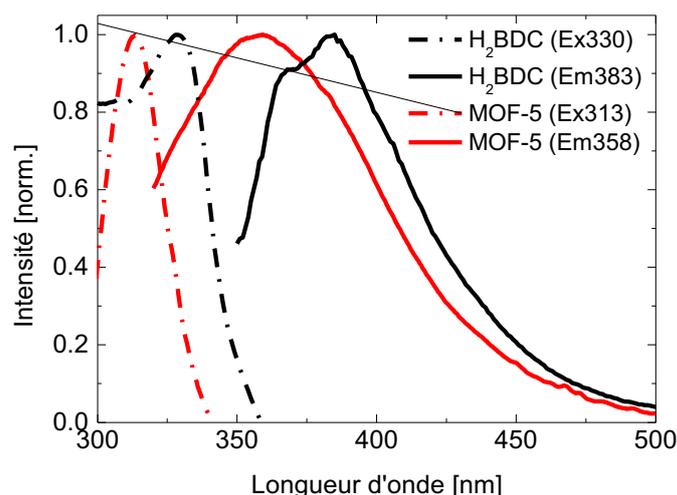


Figure II-13. Comparaison des spectres d'excitation (pointillé) et d'émission (ligne pleine) pour un MOF-5 activé (rouge) et un H₂BDC solide (noir).

Les spectres révèlent des maxima d'excitation et d'émission respectivement de 313 nm et 358 nm pour le MOF. La symétrie de l'excitation et de l'émission suggère que la transition se produit à partir d'un état excité unique S₁ vers l'état fondamental S₀ (comme vu lorsque le MOF était immergé dans un solvant). Cependant, et en comparaison avec la Figure II-11, il est possible de noter un élargissement notable de l'émission. Nous l'attribuons à une interaction accrue entre les fluorophores possiblement due à une diminution de la distance entre ces derniers. Ceci est expliqué par un effondrement partiel de la structure. Le MOF-5 a été activé par un changement de solvants entre DMF et DCM. Cependant, il réside toujours une pression capillaire, faible, mais néanmoins non négligeable lors de l'activation. Celle-ci détériore le matériau et affecte la porosité. Une des manières de s'en prémunir serait de réaliser une activation par échange du DMF avec du CO₂ supercritique (voir §2.1.2). La tension capillaire serait alors proche de zéro et il serait possible de jouir de l'intégralité de la structure et donc d'une surface spécifique plus élevée.

Nous supposons que le déplacement vers des longueurs d'onde plus courtes des maxima d'émission et d'excitation par rapport à H₂BDC solide est la conséquence d'une augmentation de la bande interdite due à la stabilisation du ligand par le MOF. Cette tendance est également très certainement favorisée par l'absence de molécules adsorbées. Une représentation schématique est proposée Figure II-14 pour expliquer ce phénomène avec les énergies associées aux transitions exprimées en eV.

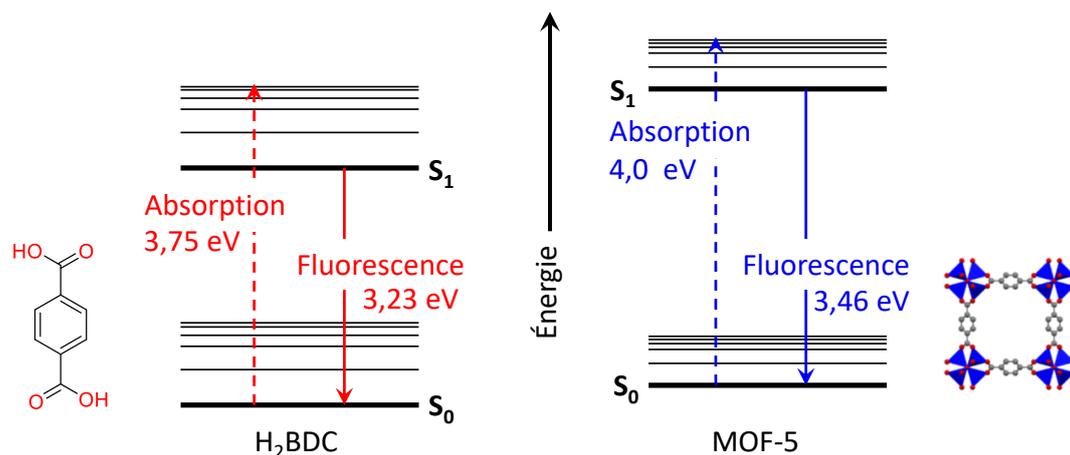


Figure II-14. Diagramme de Perrin Jablonski appliqué au H₂BDC solide et au MOF-5 activé.

De plus, plusieurs rapports sur l'étude du MOF-5 par DFT viennent confirmer notre hypothèse^{128,129,130}. Pham *et al.* ont par exemple étudié la structure de la bande électronique des MOFs cubiques basés sur des SBU Zn₄O. Des calculs leur ont permis de conclure que la bande interdite devrait être située dans une gamme comprise entre 3,56 et 3,46 eV. De plus, une de leur conclusion est qu'il est finalement peu probable qu'un mécanisme radiatif autre que celui centré sur le ligand intervienne dans la fluorescence du MOF. Ces valeurs correspondent à une émission entre 348 nm et 358 nm, ce qui rend cohérent les précédentes observations.

Les mesures de déclin de fluorescence ont été effectuées sur le MOF-5 activé et comparées au ligand sous sa forme solide et libre en solution. Les résultats sont présentés dans la Figure II-15 et dans le Tableau II-7. Le MOF-5 présente une composante courte (1,4 ns) et une composante plus longue (4,8 ns) qui pourraient correspondre respectivement à celle du ligand en solution (1,5 ns) et du ligand sous sa forme solide (5,8 ns). La composante rapide présente une pondération plus importante qui confirmerait l'idée selon laquelle l'armature du MOF isole le fluorophore de la même manière qu'un solvant le ferait, tout en rigidifiant sa structure. *Nous retrouvons ainsi les qualités et avantages spectroscopiques du milieu liquide dans un matériau solide.*

L'ensemble de ces observations contraste avec les rapports expérimentaux précédents sur la photoluminescence du MOF-5. Cependant, cela n'est pas surprenant au regard de l'architecture de ce type de structure.

¹²⁸ Pham, H. Q.; Mai, T.; Pham-Tran, N. N.; Kawazoe, Y.; Mizuseki, H.; Nguyen-Manh, D. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (9), 4567–4577.

¹²⁹ Kshirsagar, A. R.; Blase, X.; Attacalite, C.; Poloni, R. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12* (16), 4045–4051.

¹³⁰ Rathnayake, H.; Saha, S.; Dawood, S.; Loeffler, S.; Starobin, J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12* (2), 884–891.

L'unité de construction secondaire (SBU), composée de Zn^{II} , est favorable à une luminescence portée par le ligand¹⁰⁰. La raison réside dans la configuration d^{10} de ces ions et à l'absence de potentielles transitions d-d dans le visible. La SBU n'est pas spectatrice pour autant dans la mesure où elle fait varier la longueur du ligand et donc la distribution des électrons π responsables de la fluorescence. La structure joue donc un rôle primordial sur la fluorescence du MOF et nous verrons plus loin dans la partie 4 de chapitre que sa dégradation amène des changements drastiques sur ses propriétés photophysiques.

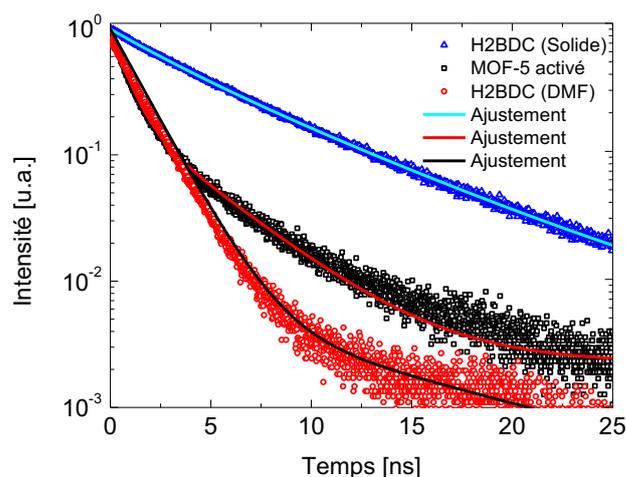


Figure II-15. Déclins de fluorescence du MOF-5 activé (noir) et de H_2BDC sous sa forme solide (bleu) et dilué à 10^{-5} M dans du DMF (rouge).

Tableau II-7. Déclins de fluorescence ajustés du MOF-5 activé et de H_2BDC sous sa forme solide et dilué à 10^{-5} M dans du DMF.

	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]
H_2BDC (solide)	-	5,8
MOF-5 activé	1,4 (77%)	4,8 (23%)
H_2BDC (liquide)	1,5	-

3.2. IRMOF-9

L'étude précédente sur le MOF-5 donne une solide base de compréhension de la photophysique et des mécanismes pouvant engendrer différentes interprétations. L'exploration de la série isoréticulaire du MOF-5 devient alors pertinente. En effet, les ligands qui constituent cette série sont des ligands aromatiques fluorescents, rencontrés dans le milieu de la scintillation et présentant des rendements quantiques de fluorescence supérieurs au ligand monoaromatique du MOF-5. De manière générale, nous nous attendons à ce que plus la molécule présente une aromaticité forte, plus son rendement quantique et sa longueur d'onde d'émission augmentent comme en atteste la Figure II-16^{115,131}.

¹³¹ Taniguchi, M.; Lindsey, J. S. *Photochem. Photobiol.* **2018**, *94* (2), 290–327.

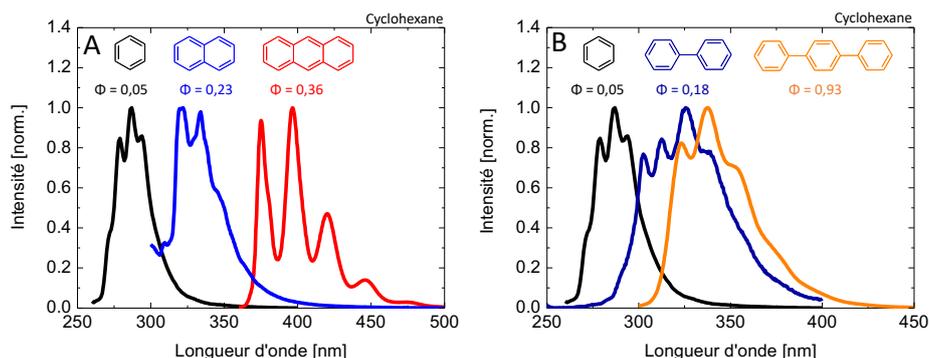


Figure II-16. Spectres d'émission et rendement quantique associés de molécules fluorescentes aromatiques diluées dans du cyclohexane^{115,131}.

Le biphenyle, par exemple, est utilisé sous sa forme acide biphenyle-4,4'-dicarboxylique (BPDC) pour synthétiser l'IRMOF-10 (Figure II-17).

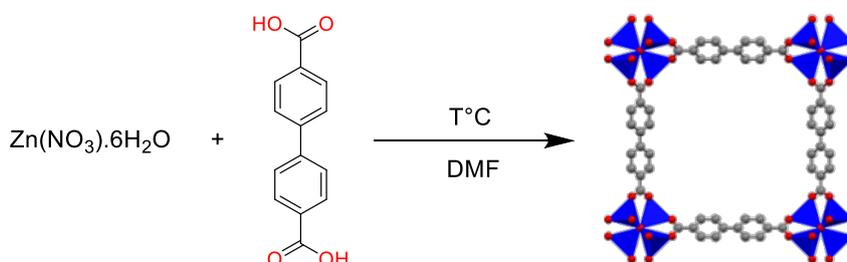


Figure II-17. Synthèse et structure de l'IRMOF-10

La synthèse de MOF a été abordé dans le chapitre I. Bien conscient qu'il s'agit d'une compétition entre hydrolyse/condensation et complexation, nous avons toutefois décidé d'étudier le problème par une approche de cristallisation par nucléation puis croissance. La croissance cristalline n'est pas un sujet nouveau. Il y a près d'un siècle, Kossel¹³² suggérait déjà que la croissance d'un cristal de morphologie cubique était représentable par l'assemblage de sous-unités cubiques. Ce modèle a été largement accepté par la communauté scientifique et est désormais appliqué à l'étude des mécanismes de croissance que ce soit des ZIFs (*Zeolithe Imidazole Framework*) ou des MOFs comme en témoignent les travaux de Cubillas et Anderson⁸⁵.

L'étude de la croissance cristalline est de déterminer la solubilité des réactifs, les conditions de sursaturation, les phénomènes de nucléation, la croissance de germes en cristal et enfin la croissance desdits cristaux en milieu sursaturé jusqu'à l'équilibre. Ces différentes étapes successives font intervenir différentes enthalpies libres et différentes forces motrices. Les phénomènes de nucléation ne seront que peu développés dans cette partie qui s'appuie essentiellement sur la solubilité et les conditions de sursaturation.

¹³² Kossel, W. *Ann. Phys.* **1934**, *21*, 457–480.

Le phénomène de cristallisation apparaît en solution sous des conditions thermodynamiques favorables. Dans le cas de la synthèse des MOFs, la solution fait référence à un liquide homogène dans lequel un ou plusieurs solutés sont dissous. De manière générale, à une température fixe, un soluté peut se dissoudre dans une quantité précise de solvant jusqu'à atteindre la saturation. On parle ainsi de solution saturée quand plus aucune molécule de soluté ne peut être dissoute. Le maximum de soluté donnant une solution saturée à une température donnée est appelé solubilité.

Une solution sursaturée est donc une solution contenant une quantité de soluté dissout supérieure à la solubilité du solvant à une température donnée. Contrairement à une solution saturée, ce type de solution est instable thermodynamiquement car elle excède la concentration d'équilibre. Il existe deux états de sursaturation, labile et métastable, déterminant la spontanéité de formation du cristal. Dans l'état métastable, la nucléation est défavorable mais le phénomène de croissance est favorable si des cristaux sont déjà présents en solution. La cristallisation devient spontanée lors du passage à l'état labile avec la formation de cristaux. Par conséquent, pour qu'il y ait cristallisation, la solution doit dépasser l'état d'équilibre et être au-dessus de la courbe de solubilité.

Prenons l'exemple d'une cristallisation par refroidissement (Figure II-18, gauche). Lors du refroidissement de la solution saturée à l'équilibre thermodynamique du point u à un point v , la solution devient sursaturée et par conséquent instable. Lors du franchissement de la courbe d'équilibre entre milieu métastable et labile, les cristaux apparaissent très brutalement à une température T_c . Une force motrice de cristallisation apparaît alors entre le point v et le point w et donne lieu à la cristallisation. Les solutés dissous en solution et en excès sont alors consommés par les nouveaux cristaux jusqu'à revenir à l'équilibre thermodynamique sur la courbe de solubilité à une température T_f et une concentration d'équilibre $c_{eq} < c_{eq}^*$.

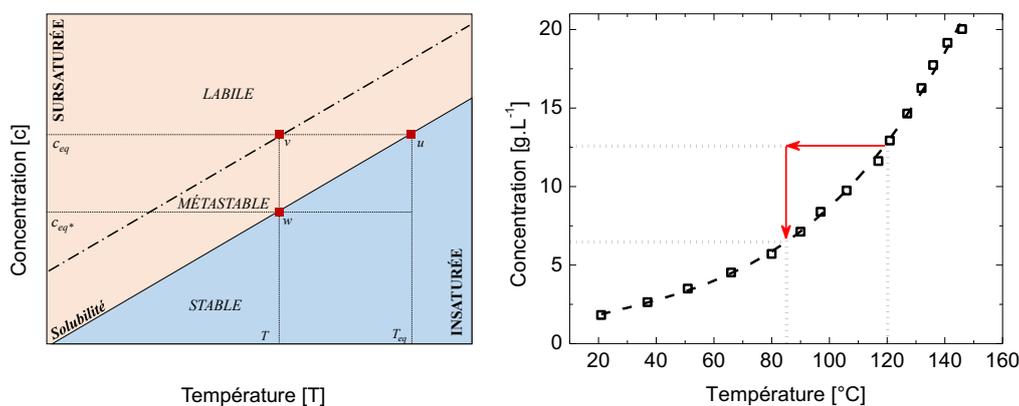


Figure II-18. À gauche, diagramme théorique de solubilité. À droite, courbe de solubilité du BDPC dans le DMF en fonction de la température. Les flèches représentent les variations de températures et de concentrations estimées pour l'échantillon durant la synthèse selon un modèle classique de nucléation/croissance.

En considérant que la solubilité du système métal/ligand soit principalement portée par le BPDC, nous proposons de réaliser une étude de solubilité de ce ligand organique dans le DMF en fonction de la température (Figure II-18, droite). En s'appuyant sur la théorie de la nucléation/croissance exposée brièvement ci-dessus, nous avons fait le choix de se positionner en large excès : 13 g.L⁻¹ de BPDC dans le DMF pour réaliser la synthèse. Les paramètres expérimentaux correspondant à cette synthèse sont décrits dans le Tableau II-8.

Tableau II-8. Paramètres expérimentaux pour la synthèse de monocristaux de l'IRMOF-9 millimétriques.

n_{Zn} (mmol)	n_{BPDC} (mmol)	DMF (mL)	Température (°C)	Temps (h)
6,1	2	50	80	96

À cette concentration et à température ambiante, la solution est totalement turbide. Pour dissoudre les solutés, une source de chaleur est appliquée jusqu'à dissolution complète des précurseurs en faisant attention à ne pas dégrader le DMF. D'après notre étude de solubilité, le système se trouve approximativement à 120 °C. Il est ensuite placé dans une étuve à 85 °C. À cette température le système ne précipite pas, il est en sursaturation. Il se trouve dans un régime où la nucléation peut se produire et où la force motrice, jusqu'à l'équilibre (= solubilité), permet de faire croître les *nuclei* en présence, en cristaux. Cette synthèse a permis l'obtention de polycristaux de taille centimétrique comme représentés sur la Figure II-19.



Figure II-19. Polycristal d'IRMOF-9 sous lumière visible (gauche) et sous lumière UV (droite). La barre représente 10 mm.

Toutefois l'analyse par diffraction X représentée Figure II-20 à gauche révèle une structure cristalline différente de celle de l'IRMOF-10. En réalité la synthèse a produit majoritairement de l'IRMOF-9. Ceci a été vérifié en comparant les diffractogrammes X de notre produit d'un IRMOF-9 synthétisé par Eddaoudi *et al.*¹³³. Cette observation n'est pas étonnante. En effet, l'augmentation de la taille du ligand couplée à une concentration élevée lors de la synthèse permet de faire croître un réseau à l'intérieur d'un autre, c'est l'interpénétration (ou

¹³³ Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, *295*, 469–472.

concaténation). Elle intervient également pour d'autres MOFs, comme par exemple l'IRMOF-16 composé d'un ligand *p*-terphényle formant l'IRMOF-15 (Figure II-20, droite).

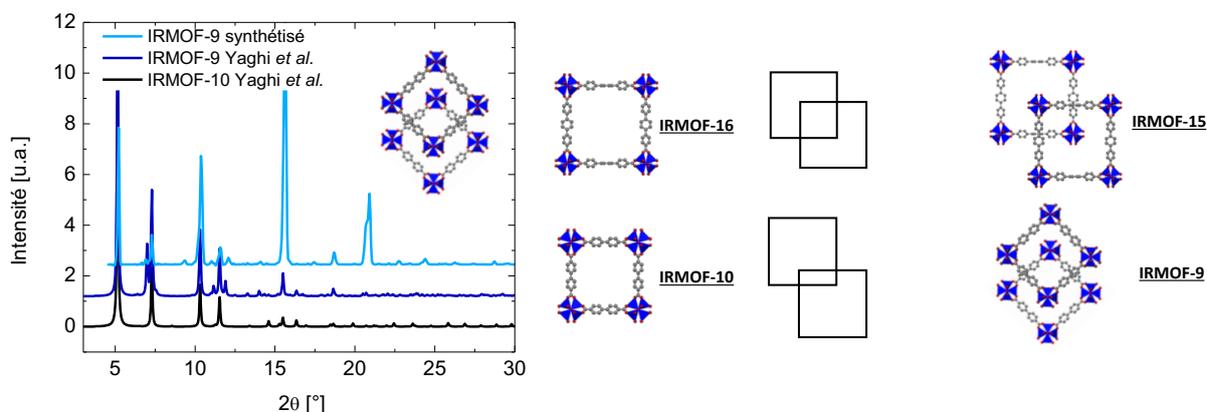


Figure II-20. À gauche, diffractogramme X de notre échantillon comparé aux diffractogrammes X simulés à partir de monocristaux d'IRMOF-9 et IRMOF-10. À droite, principe d'interpénétration de l'IRMOF-16 et de l'IRMOF-10.

Cependant et au contraire de l'IRMOF-15, l'IRMOF-9 est un cas particulièrement intéressant car il s'agit d'une structure concaténée où un changement de structure cristalline se produit. Ce matériau présente une structure orthorhombique où les ligands sont distants de 5,1 Å, 9,1 Å ou 10,2 Å. De ce fait, on peut s'attendre à des interactions entre les ligands résultant en des propriétés photophysiques particulières.

Ce matériau a été étudié brièvement par Allendorf *et al.* mais les explications concernant l'origine de la fluorescence de ce MOF sont discutables¹⁰⁶. En effet, ils annoncent des interactions entre les ligands et/ou des transferts de charge entre ligand et métal expliqués par la structure cristalline du MOF. Leur hypothèse réside dans l'observation de deux bandes d'excitations différentes et sur une émission dépendante de la longueur d'onde. Or, pour être tout à fait exacte, il convient de s'intéresser, comme pour le MOF-5, à l'étude du ligand acide biphényle-4,4'-dicarboxylique sous ses formes solide et liquide comme représentée dans la Figure II-21 et Tableau II-9.

Le ligand sous sa forme solide présente un spectre d'émission assez large à une longueur d'onde de 409 nm avec un déclin de fluorescence ajusté par une fonction biexponentielle à $4,8 \pm 0,1$ ns. Lorsqu'il est solvaté par les molécules de DMF, le spectre d'émission présente une structure vibronique bien définie à une longueur d'onde de 340 nm. Le déclin de fluorescence pour le BPDC à l'état libre en solution (Figure II-21 D) n'est pas discuté car nous estimons qu'il est trop proche du signal de l'instrumentation (IRF) pour être interprété.

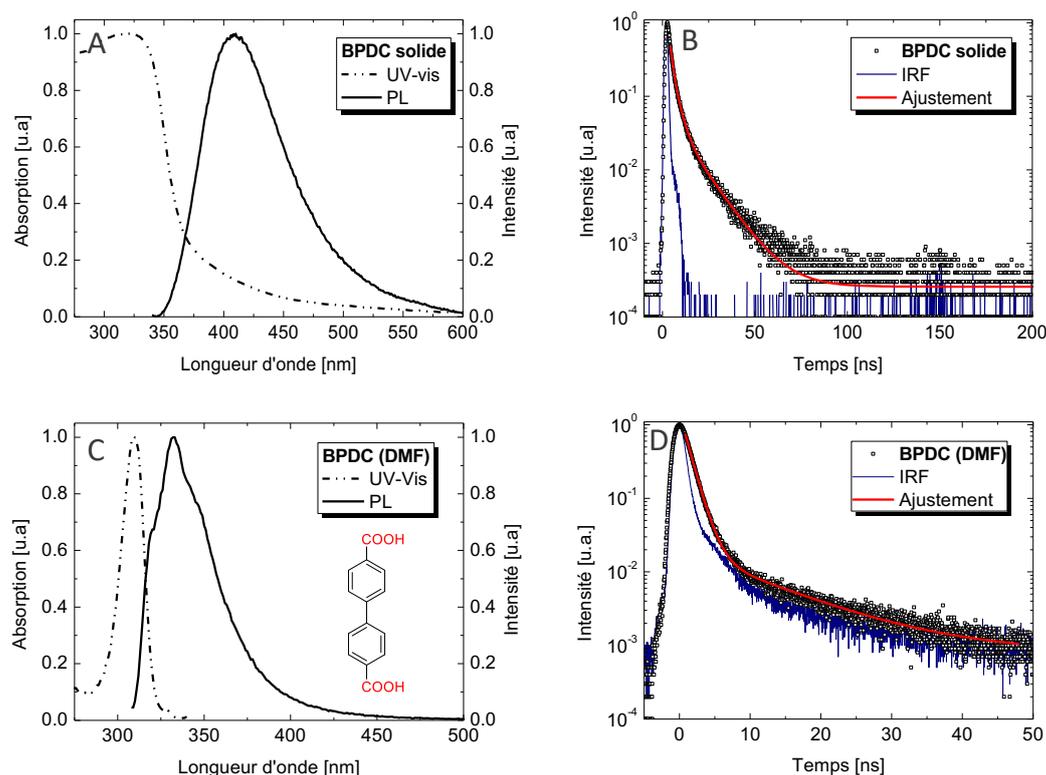


Figure II-21. Spectres d'absorption (pointillé), d'émission (ligne pleine) (A et C) et déclin de fluorescence (B et D) du BPDC sous sa forme solide (A et B) et libre en solution dans du DMF à 10^{-5} M (C et D). Le déclin de fluorescence du BPDC solide est ajusté par une fonction biexponentielle.

Tableau II-9. Longueur d'onde d'émission maximum et déclin de fluorescence de BPDC sous sa forme solide et dilué à 10^{-5} M dans du DMF

	λ_{em} [nm]	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]	$\langle\tau\rangle$ [ns]
BPDC solide	409	4 (91%)	13 (9%)	4,8
BPDC (DMF)	340	-	-	-

En effectuant la mesure sur un monocristal d'IRMOF-9 dans un capillaire en quartz avec du DMF (Figure II-22, A et B), nous sommes en mesure d'observer une dépendance de l'émission. En effet, quand le monocristal est excité à 300 nm, le spectre d'émission présente un maximum à 340 nm avec une structure vibronique caractéristique. Une excitation à 360 nm résulte en l'apparition d'une large bande d'émission centrée sur 440 nm. Les spectres d'excitations relatifs à ces émissions démontrent bien deux bandes d'absorptions distinctes à 325 et 360 nm.

Le même cristal est écrasé sur une plaque en quartz et l'excédent de solvant est retiré à l'aide d'un papier absorbant (Figure II-22, C et D). La bande d'excitation à 360 nm diminue fortement d'intensité par rapport à celle à 340 nm. Il en résulte une diminution de la bande d'émission à 440 nm. En comparaison, la bande d'excitation à 325 nm ainsi que la bande

d'émission à 340 nm ne sont pas affectées en intensité mais plutôt en forme. Ceci est certainement dû à la perte de cristallinité lorsque l'échantillon est écrasé.

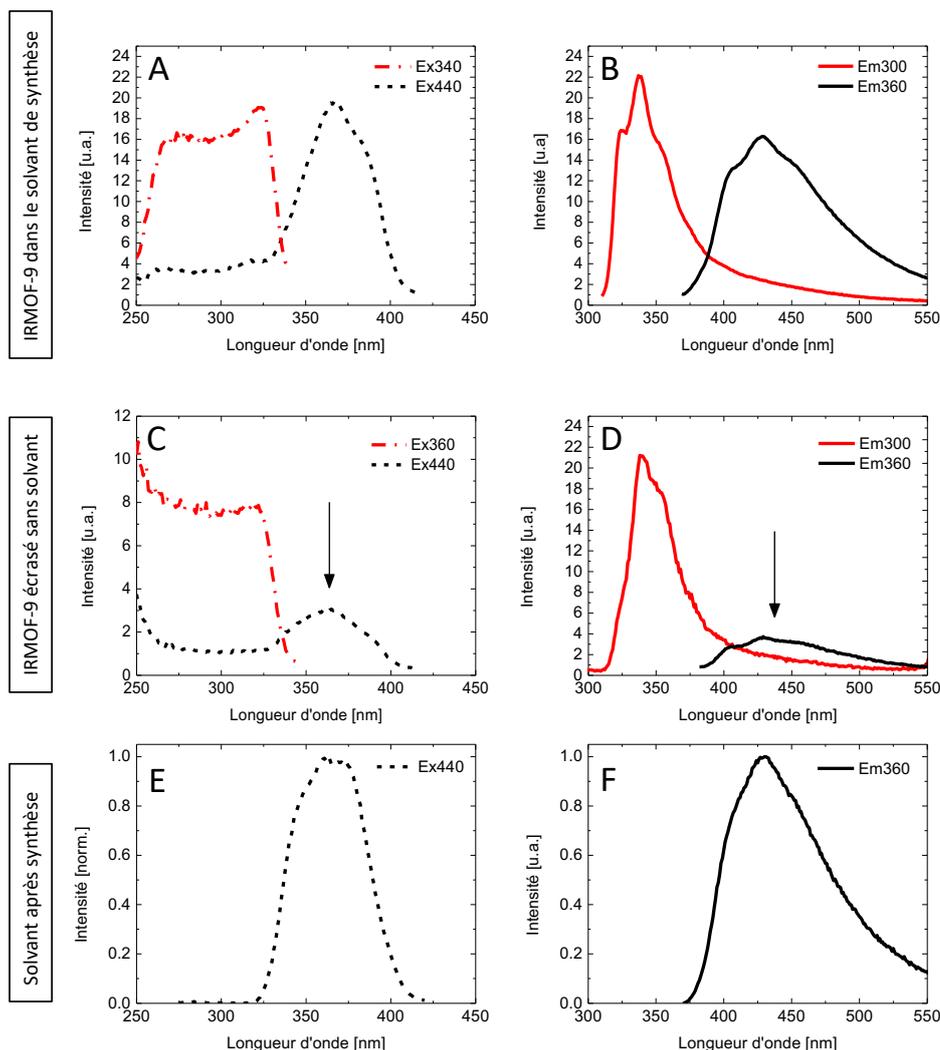


Figure II-22. Spectres d'excitation (**A**, **C** et **E**) et d'émission (**B**, **D** et **F**) d'un monocristal d'IRMOF-9 (**A**), d'un monocristal écrasé et séché à l'aide d'un tissu (**C** et **D**) et du solvant après synthèse (**E** et **F**).

Nous attribuons l'origine de cette bande d'émission à 440 nm au solvant après synthèse. En effet, la Figure II-22 (E et F) vient confirmer cette idée. L'émission de fluorescence est vraisemblablement portée par un complexe BPDC-Zn-DMF. Nous en déduisons que la fluorescence de l'IRMOF-9 est alors portée par l'émission à 338 nm.

Pour aller plus loin dans l'analyse, la Figure II-23 présente les spectres d'excitation, d'émission ainsi que le déclin de fluorescence associés d'un monocristal d'IRMOF-9 dans du DMF ainsi que d'un IRMOF-9 activé. Les longueurs d'onde d'émission maximum ainsi que les temps de vie ajustés sont répertoriés dans le Tableau II-10.

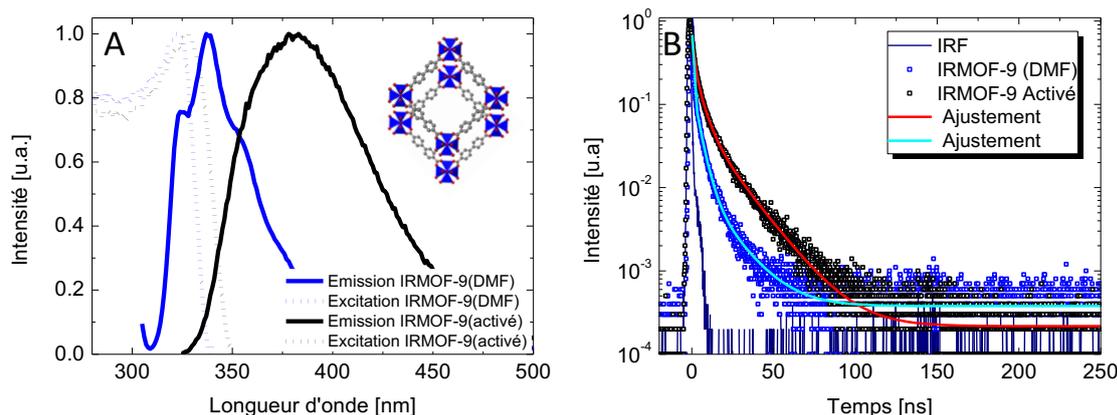


Figure II-23. (A) Spectres d'excitation (pointillé) et d'émission (trait plein) de l'IRMOF-9 dans du DMF (bleu) et de l'IRMOF-9 activé (noir). (B) Déclin de fluorescence associés.

Tableau II-10. Longueur d'onde d'émission et déclin de fluorescence ajustés de l'IRMOF-9 dans du DMF et de l'IRMOF-9 activé

	λ_{em} [nm]	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]	$\langle\tau\rangle$ [ns]
BPDC solide	409	4 (91%)	13 (9%)	4,8
IRMOF-9 (DMF)	338	3,9 (94%)	15,9 (6%)	4,6
IRMOF-9 (Activé)	382	4,8 (78%)	17 (22%)	7,5

Il est particulièrement intéressant d'observer l'émission de l'IRMOF-9 cristallin dans le DMF pour comprendre l'effet de la structure sur le ligand. En effet, le spectre d'émission présente une structure vibronique caractéristique du BPDC à l'état libre en solution (Figure II-21) centrée aux alentours de 340 nm. Cette observation, au même titre que le MOF-5, conforte dans l'idée d'une fluorescence issue d'une unique transition électronique de l'état S_1 à l'état S_0 . Cependant, *a contrario* du ligand libre en solution, le déclin de fluorescence est interprétable. Cette singularité peut s'expliquer par une rigidification du ligand par le MOF. Cette rigidification au travers de la structure empêcherait certains états vibrationnels responsables d'une partie de l'annihilation de la fluorescence par transition non radiative.

Cette observation concorde avec l'étude des propriétés photophysiques de l'IRMOF-9 une fois activé. La perte importante de cristallinité associée à l'activation a pour première conséquence un élargissement de la bande d'émission. De plus, les spectres d'excitation et d'émission présentent un décalage bathochrome par rapport à l'IRMOF-9 intact dans le DMF. Cette observation est révélatrice d'une interaction plus importante des ligands entre eux. Le décalage entre les maxima d'émission suivant l'intégrité du MOF confirme cette tendance. Toutefois, le décalage hypsochrome important de 27 nm entre le BPDC à l'état solide et l'IRMOF-9 activé suggèrent tout de même une stabilisation et un arrangement des ligands dans l'espace.

Pour confirmer cette idée, le déclin de fluorescence de l'IRMOF-9 est comparé à celui du BPDC à l'état solide (sensiblement similaire à l'IRMOF-9 dans le DMF). Le déclin de l'IRMOF-9 activé présente une composante courte et une composante longue plus importante que le BPDC, révélateur d'une stabilisation des états excités. Plus encore, la pondération associée à ses composantes est différente. Elle est moins importante pour la composante courte et plus importante pour la composante longue. Cette observation révèle un arrangement spatial particulier des ligands les uns par rapport aux autres comme suggéré précédemment. En effet, lorsque l'IRMOF-9 est intact dans le DMF il autorise un certain degré de liberté d'un phényle par rapport à l'autre, à l'image du BPDC à l'état solide. Toutefois, lorsque la structure s'effondre, la complexation générée par les nœuds Zn_4O fige une partie des ligands. Il en résulte une diminution de ces degrés de liberté et par conséquent un allongement de la contribution associée à ce temps de vie.

Finalement, il s'agit ici aussi d'une émission qui trouve pour origine le ligand. Cette structure, au même titre que le MOF-5, sera dégradé pour évaluer l'importance de la structure sur les propriétés photophysiques du matériau (partie 4)

L'application finale de ce manuscrit impose la réalisation de matériaux aux propriétés ciblées. En effet, la détection par scintillation, lorsqu'elle est réalisée à l'aide de photomultiplicateurs, nécessite des scintillateurs aux propriétés de photoluminescence adaptées à leurs caractéristiques. Par exemple, une des propriétés recherchées est d'émettre dans une gamme de longueurs d'onde où les PMTs présentent le meilleur rendement de conversion. Généralement cette gamme s'étend de 380 nm à 500 nm. Dès lors, l'objectif est de se positionner sur des matériaux susceptibles d'émettre à de tels longueurs d'onde.

La suite de ce chapitre présente ainsi des MOFs construits à partir de ligands qui présentent des propriétés de fluorescence adaptées à la détection par scintillation.

3.3. MOF-205

Le MOF-205 est constitué par l'assemblage de deux ligands : l'acide benzène-1,3,5-(4-phényle)tricarboxylique (H_3BTB) et l'acide naphthalène-2,6-dicarboxylique (2,6-NDC) (Figure II-24). La composition est $Zn_4O(BTB)_{4/3}(NDC)$. En plus de présenter des propriétés de fluorescence adéquates à la scintillation grâce à la présence du naphthalène¹³⁴, ce MOF est référencé dans la littérature¹³⁵ pour afficher une surface spécifique BET de l'ordre de $4460 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et une capacité de stockage d'hydrogène d'environ $120 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (mesure réalisée à 77 K et

¹³⁴ Furst, M.; Kallmann, H. *Phys. Rev.* **1955**, 97 (3), 583–587.

¹³⁵ Furukawa, H.; Ko, N.; Go, Y. B.; Aratani, N.; Choi, S. B.; Choi, E.; Yazaydin, A. Ö.; Snurr, R. Q.; O'Keeffe, M.; Kim, J.; Yaghi, O. M. *Science* **2010**, 329 (5990), 424–428.

80 bar). Ce matériau possède donc un fort potentiel dans le cadre de l'application finale visée dans ce manuscrit.

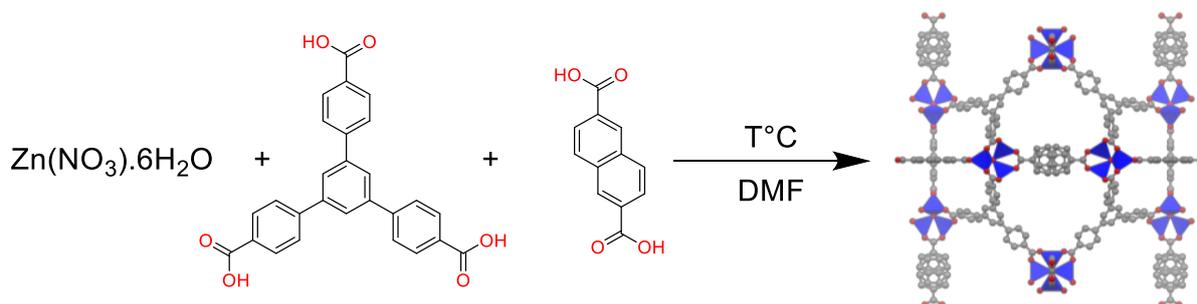


Figure II-24. Synthèse et structure du MOF-205.

L'optimisation de la synthèse a permis d'obtenir des monocristaux de taille millimétrique représentés dans la Figure II-25. C'est à partir de ces cristaux que les études spectroscopiques sont menées.

Tableau II-11. Paramètres expérimentaux permettant la synthèse de MOF-205 millimétrique

n_{Zn} [mmol]	$n_{2,6\text{-NDC}}$ [mmol]	n_{BTB} [mmol]	DMF [mL]	Température [°C]	Temps [h]
2,5	0,8	0,5	20	85	96

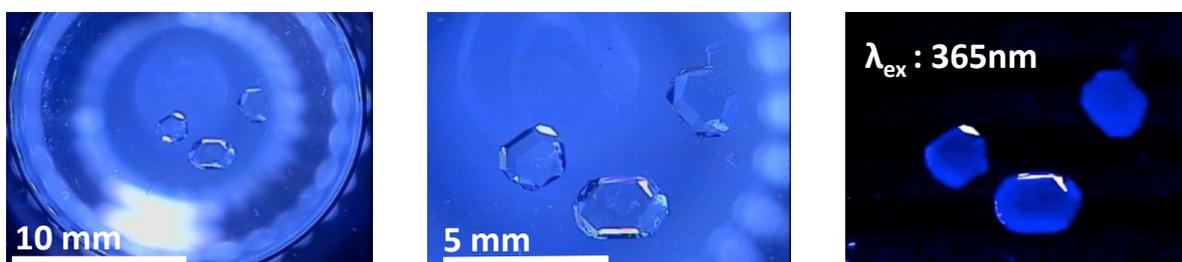


Figure II-25. Photo de monocristaux de MOF-205 sous lumière visible (gauche et milieu) et sous excitation UV (droite).

La Figure II-26 et la Figure II-27 représentent les spectres d'absorption, d'émission ainsi que les déclin de fluorescence associés du 2,6-NDC et H₃BTB sous leur forme solides et dilués dans du DMF. La Figure II-28 représente le spectre d'émission ainsi que le déclin de fluorescence associé du MOF-205. Toutes les caractéristiques sont répertoriées dans le Tableau II-12 pour plus de clarté.

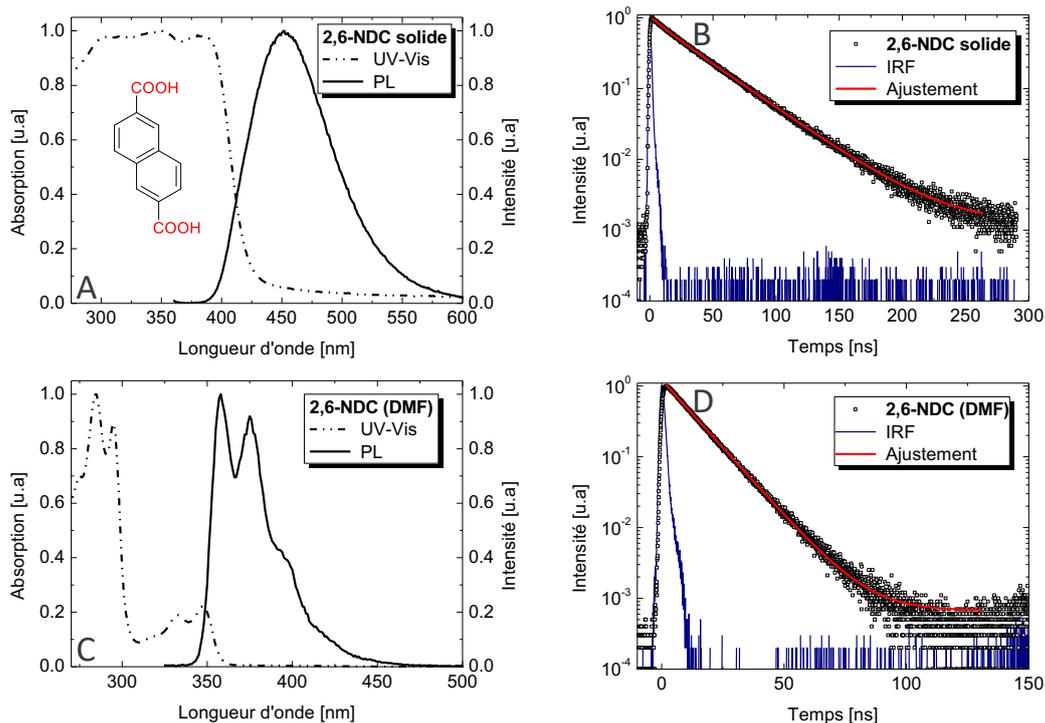


Figure II-26. Spectres (A et C) d'absorption (pointillé), d'émission (ligne pleine) et déclin de fluorescence (B et D) du 2,6-NDC sous sa forme solide (A et B) et libre en solution dans du DMF à 10^{-5} M (C et D). Les déclin sont ajustés par une fonction mono ou bi exponentielle.

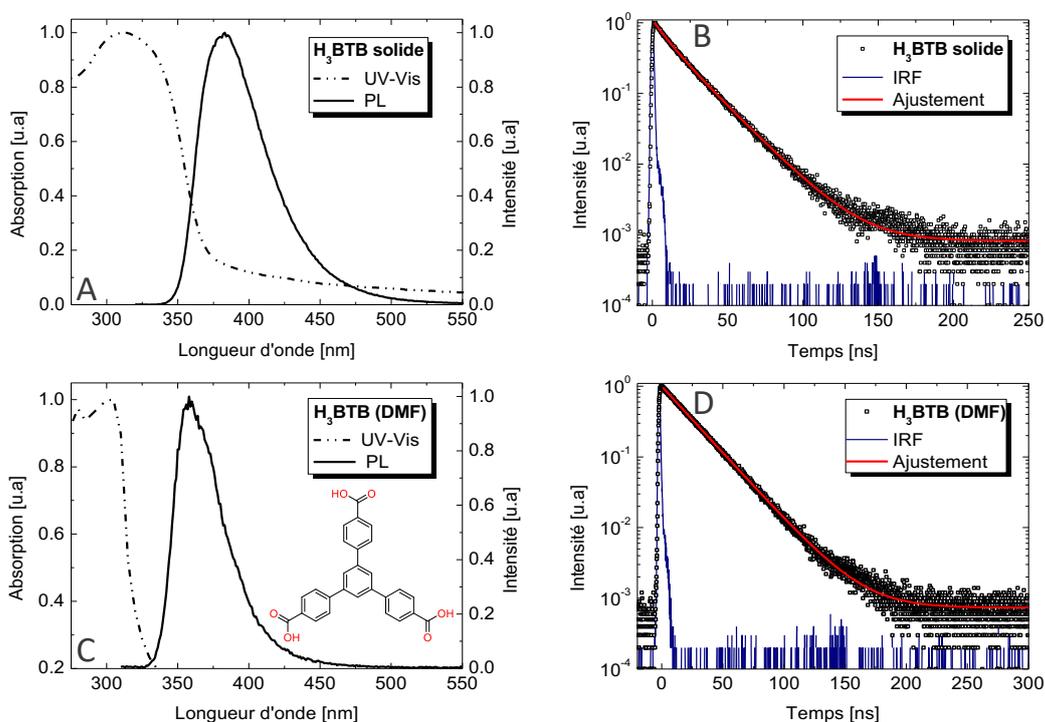


Figure II-27. (A et C) Spectre d'absorption (pointillé) et d'émission (ligne pleine) du H₃BTB sous sa forme solide (A) et libre en solution dans du DMF à 10^{-5} M (C). (B et D) Déclin de fluorescence associé ajusté par une fonction mono ou bi exponentielle.

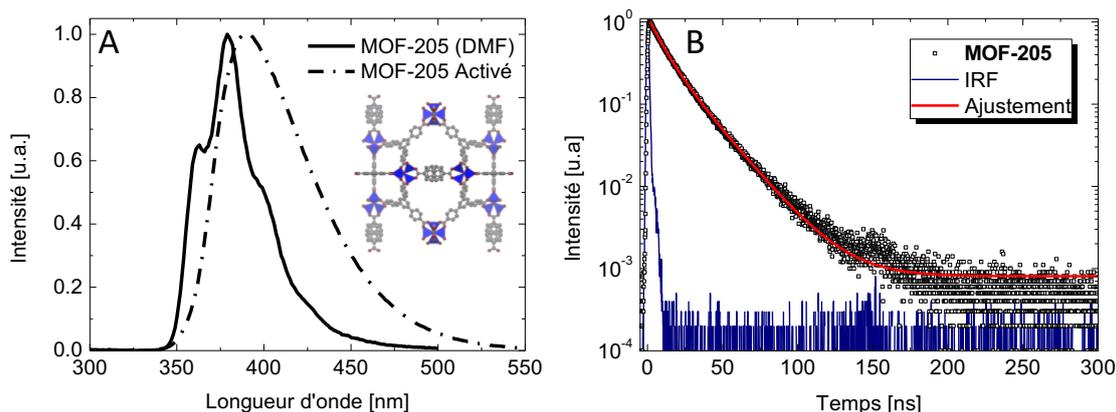


Figure II-28. (A) Spectre d'émission du MOF-205 dans du DMF (ligne pleine) et activé (pointillé). (B) Déclin de fluorescence associé ajusté par une fonction bi exponentielle.

Tableau II-12. Longueurs d'onde d'émission maximum et déclin de fluorescence ajustés pour le 2,6-NDC et le H₃BTB sous leur forme solide et dilué à 10⁻⁵ M dans du DMF et pour le MOF-205.

	λ_{em} [nm]	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]	$\langle\tau\rangle$ [ns]
2,6-NDC solide	452	9,2 (12%)	33 (88%)	31
2,6-NDC (DMF)	358, 375, 398	11	-	11
H₃BTB solide	383	9 (30%)	20,4 (70%)	17
H₃BTB (DMF)	358	21,4	-	21,4
MOF-205	361, 379, 397	14,3	-	14,3

La forme ainsi que la longueur d'onde d'émission du MOF-205 suggèrent une émission dominée principalement par le dérivé du naphthalène. En effet, la structure vibronique ainsi que la position des pics viennent confirmer cette idée tant elles sont similaires à celles du naphthalène sous sa forme diluée. Le bathochromisme de seulement quelques nm vient confirmer notre hypothèse selon laquelle la structure électronique du ligand subit un effet mineur suite à sa coordination avec les SBU Zn₄O. Dès lors, l'influence des briques Zn₄O porte seulement sur la rigidité ainsi que sur l'arrangement des ligands dans l'espace.

Il convient toutefois de ne pas négliger l'impact du BTB sur la photophysique finale du système. Le MOF ne présente pas d'élargissement ou de décalage de longueur d'onde significatif comme cela pourrait être le cas lorsque deux chromophores distincts émettent à des longueurs différentes. Comme le maximum d'émission du BTB à 358 nm correspond à une bande d'absorption du naphthalène cela suggère très probablement une réabsorption des photons du BTB par le NDC ou un transfert résonnant.

Les déclin de fluorescence viennent confirmer cette idée. En effet, le MOF-205 présente un temps de vie ajusté par une fonction monoexponentielle à 15 ns. Or les temps de vie en

solution du naphthalène et du BTB ont été ajustés respectivement à 11 et 21 ns. Comme observé pour le MOF-5 dans le DMF, lorsque la fluorescence est portée par un ligand seul, le temps de vie est similaire à celui du ligand libre en solution. Une explication plausible de l'origine de la fluorescence du MOF-205 serait alors celle d'un effet antenne.

3.4. PCN-14-Zn dérivé.

La synthèse de ce MOF est le fruit d'une collaboration avec Sorbonne-Polytech dans le cadre d'un partenariat industriel avec quatre étudiants que j'ai encadrés durant une année universitaire. Leur travail a consisté à référencer des MOFs luminescents de la littérature en observant un cahier des charges précis et prédéfini pour respecter une application en scintillation. Il a ainsi été possible de répertorier plus de 150 références. Parmi celles-ci le choix s'est porté sur le PCN-14-Zn¹⁰⁴. Ce MOF est construit par l'assemblage d'un ligand acide 5,5-(anthracène-9,10-diyl)diisophthalique (DPATC, Figure II-29) avec des nœuds Zn₂(O₂C)₄. Le DPATC est une molécule dérivée de l'anthracène qui présente de très bonnes propriétés de scintillation. Toutefois, le prix onéreux de ce ligand ne nous a pas permis de réaliser ce matériau. Une alternative a alors été envisagée pour palier cette contrainte. Pour ce faire, le choix a été fait d'utiliser la très grande versatilité des MOFs pour adapter une synthèse vers un matériau similaire. En remplaçant le ligand DPATC par un ligand de même taille et de même fonctionnalité il est possible d'imaginer la réalisation d'un matériau de même structure (Figure II-30). Le ligand de substitution choisi est l'acide *p*-terphényle-3,5,3'',5''-tétracarboxylique (TPTC) pour sa similitude évidente avec le DPATC et pour ses propriétés de fluorescence. En effet le terphényle est un ligand fluorescent largement rencontré dans le milieu de la scintillation. Son incorporation dans un MOF devient alors justifiée.

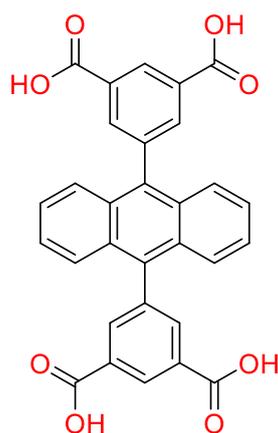


Figure II-29. Acide 5,5-(anthracène-9,10-diyl)diisophthalique (DPATC)

L'optimisation de la synthèse (Tableau II-13) dérivée du protocole initial du PCN-14 a permis la réalisation de monocristaux de taille millimétrique (Figure II-31).

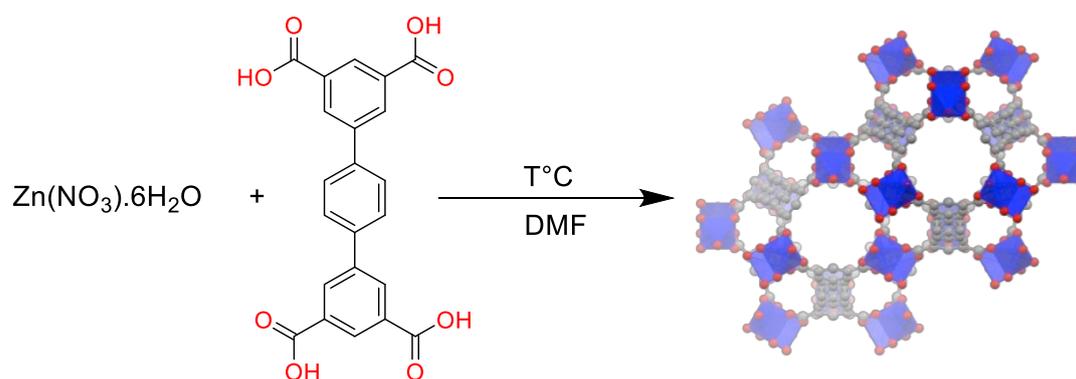


Figure II-30. Synthèse et structure du PCN-14-Zn dérivé.

Tableau II-13. Paramètres expérimentaux pour la synthèse de monocristaux millimétriques de PCN-14-Zn dérivé.

n_{Zn} [mmol]	N_{TPTC} [mmol]	DMF [mL]	Température [°C]	Temps [h]
0,074	0,026	3	90	20

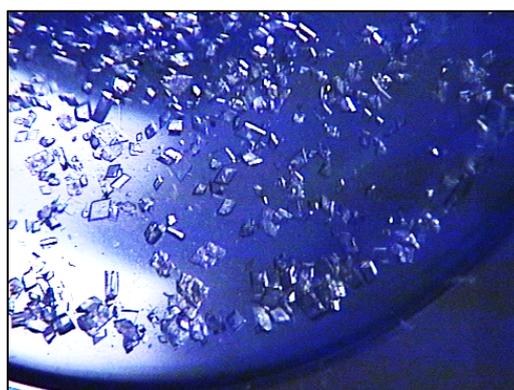


Figure II-31. Photo de monocristaux de PCN-14-Zn-Dérivé. La taille moyenne des monocristaux est de l'ordre de 1 mm.

Il s'avère que cette structure a déjà été référencée dans la littérature¹³⁶. Chaque atome de Zn est situé dans une géométrie pyramidale à base carrée formée d'oxygènes provenant des fonctions carboxylates des ligands TPTC. Les SBU sont donc des $\text{Zn}_2(\text{RCO}_2)_4$ formant une géométrie couramment rencontrée : les *paddles wheels*. Ces SBUs sont reliés entre elles par quatre ligands TPTC formant un réseau tridimensionnel de topologie nbo¹³⁷.

L'étude photophysique du ligand et du MOF est représentée respectivement Figure II-32 et Figure II-33.

¹³⁶ Liu, X.; Fu, B.; Li, L.; Jian, Y. F.; Shu, S. *Acta Cryst.* **2019**, *75*, 277–282.

¹³⁷ Eddaoudi, M.; Kim, J.; Keeffe, M. O.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (3), 2001–2002.

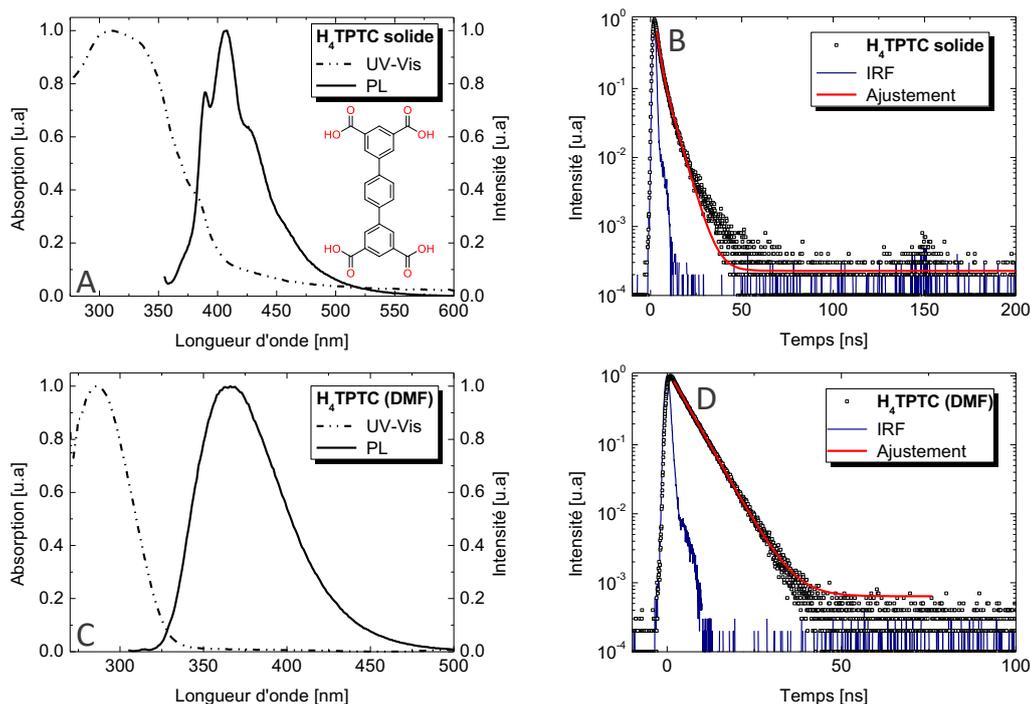


Figure II-32. (A et C) Spectre d'absorption (pointillé) et d'émission (ligne pleine) du H₄TPTC sous sa forme solide (A) et libre en solution dans du DMF (C) à 10⁻⁵ M. (B et D) Déclins de fluorescence associés ajustés par une fonction mono ou bi exponentielle.

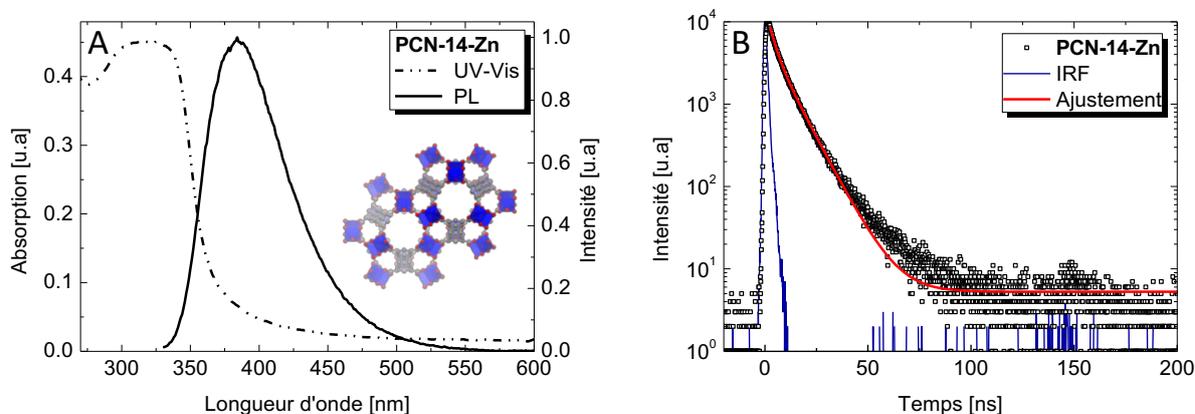


Figure II-33. À gauche, spectre d'absorption (pointillé) et d'émission (ligne pleine) du PCN-14-Zn-dérivé activé. À droite, déclin de fluorescence associé ajusté par une fonction bi exponentielle.

Tableau II-14. Longueurs d'onde d'émission maximum et déclins de fluorescence ajustés pour le TPTC sous sa forme solide et dilué à 10⁻⁵ M dans du DMF et pour le PCN-14-Zn dérivé.

	λ_{em} [nm]	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]	$\langle\tau\rangle$ [ns]
TPTC solide	408	1,6 (70%)	4,7 (30%)	2,5
TPTC (DMF)	370	4,6	-	4,6
PCN-14-Zn-D	385	3 (50%)	9 (50%)	6

Le MOF activé présente une émission ultra-violette à 385 nm alors que le TPTC à l'état solide présente un maximum à 408 nm. Le décalage hypsochrome de l'émission suggère un processus de photoluminescence différent du ligand à l'état solide, ce qui pourrait être dû à un isolement du ligand par les clusters de zinc.

L'étude des temps de vie laisse deviner toutefois une tendance différente des MOFs jusqu'à la présentés. En effet, le déclin du matériau présente une composante rapide de 3 ns et longue de 9 ns. Il en résulte un temps de vie plus long que le ligand sous sa forme liquide ou solide. Une explication pourrait être l'accroissement d'interactions π qui résulterait en la formation d'état excités plus long. L'interprétation de ce MOF nous laisse perplexe et montre bien la complexité qu'il peut y avoir à l'interprétation des phénomènes photophysiques dans de tels édifices.

3.5. UiO-NDC

L'intérêt porté pour les UiO réside dans la force de la liaison entre la partie organique et inorganique. En effet, au contraire des MOFs carboxylates à base de zinc, la liaison mise en jeu entre le zirconium et le carboxylate est forte. Il en résulte un matériau d'une grande stabilité chimique, surtout vis-à-vis de l'humidité.

La structure UiO a été découverte par l'université d'Oslo⁷⁹. Il s'agit d'une structure composée de nœuds $Zr_6O_4(OH)_4$ connectés entre eux par douze ligands carboxylates. De manière très simplifiée, cette structure est semblable à une structure cristallographique cubique face centré où les nœuds $Zr_6O_4(OH)_4$ remplacent l'atome définissant le réseau. Il en résulte donc les mêmes caractéristiques structurales, à savoir un site octaédrique et un site tétraédrique. Ce sont ces sites, ou plutôt ces porosités dans le cas de l'UiO, qui sont responsables de la microporosité du matériau.

L'UiO-NDC est composé de briques $Zr_6O_4(OH)_4$ reliées entre elles par douze ligands naphtalène. Ce ligand a été précédemment rencontré dans le cadre de la synthèse du MOF-205 (section 3.3). L'UiO-NDC présente deux porosités. Une première, octaédrique, de 14 Å et une deuxième, tétraédrique, de 11 Å. La surface spécifique BET^{138,139} est d'environ 1300 m².g⁻¹.

¹³⁸ Zhang, W.; Huang, H.; Liu, D.; Yang, Q.; Xiao, Y.; Ma, Q.; Zhong, C. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *171*, 118–124.

¹³⁹ Gutiérrez, M.; Sánchez, F.; Douhal, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016, *18* (7), 5112–5120.

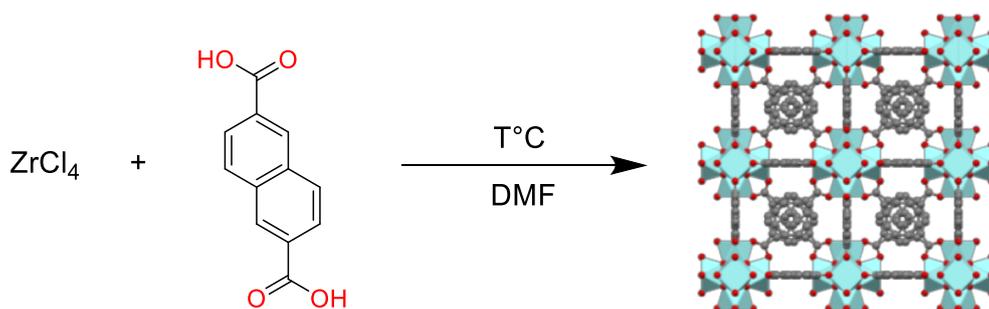


Figure II-34. Synthèse et structure de l'UiO-NDC.

L'UiO-NDC est synthétisé en condition solvothermale suivant les conditions expérimentales répertoriées dans le Tableau II-15. Le produit est ensuite activé pendant 3 heures sous pression réduite à 60 °C. Il en résulte une poudre cristalline blanche.

Tableau II-15. Paramètres expérimentaux pour la synthèse de l'UiO-NDC.

n_{Zr} [mmol]	$n_{\text{acide acétique}}$ [mmol]	$n_{\text{2,6-NDC}}$ [mmol]	DMF [mL]	Température [°C]	Temps [h]
1,7	0,85	1,7	100	110	24

Les propriétés photophysiques de l'UiO-NDC activé sont présentées dans la Figure II-35. Le profil du spectre d'absorption laisse deviner une signature vibronique caractéristique des dérivés naphtalène.

La comparaison des spectres d'émission de l'UiO-NDC activé et du MOF-205 activé (où nous avons montré que la fluorescence est principalement portée par le naphthalène, Figure II-28) permet d'observer quelques différences importantes. En effet, la fluorescence du MOF-205 activé présente un maximum à 397 nm. Cette bande d'émission subit un décalage de 34 nm lorsque le naphthalène est incorporé dans la structure UiO pour présenter un maximum d'émission à 434 nm.

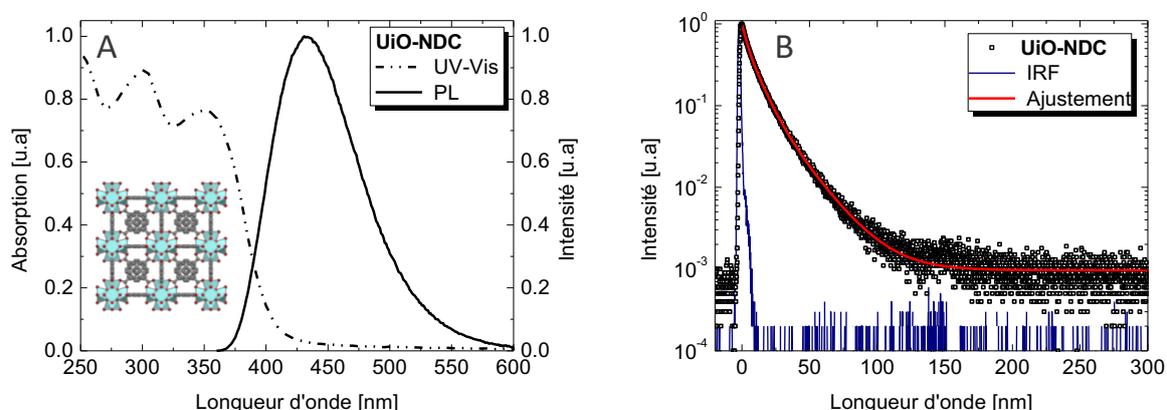


Figure II-35. À gauche, spectre d'absorption et d'émission de l'UiO-NDC activé. À droite, déclin de fluorescence associé ajusté par une fonction bi exponentielle. La longueur d'onde d'excitation est de 274 nm.

Tableau II-16. Longueur d'onde d'émission maximum et déclin de fluorescence ajustés pour le 2,6-NDC sous sa forme solide et dilué à 10^{-5} M dans du DMF ainsi que pour l'UiO-NDC.

	λ_{em} [nm]	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]	$\langle\tau\rangle$ [ns]
2,6-NDC solide	452	9,2 (12 %)	33 (88 %)	31
2,6-NDC (DMF)	358, 375, 398	11	-	11
UiO-NDC	434	8,5 (75 %)	22,4 (25 %)	12

Cette disparité est révélatrice de l'agencement du ligand dans la structure vis-à-vis des autres ligands et de l'impact des nœuds sur le couplage électronique. Une des explications possibles pourrait être la topologie de l'UiO. En effet, compte tenu de la distance carbone-carbone la plus proche entre deux ligands naphthalène (~ 4 Å) la formation d'excimères est théoriquement possible. Or, il est bien connu que les naphthalènes, à des concentrations élevées ou lorsqu'ils sont intégrés dans des matrices polymères sont assujettis à un couplage. La formation d'excimères se traduit alors par une bande d'émission plus large et décalée vers le rouge comme c'est le cas du ligand sous sa forme solide qui présente une émission à 452 nm (Figure II-26).

Différentes études théoriques répertorient les états électroniques des dimères de naphthalène dans différentes géométries¹⁴⁰. Il est possible de montrer que la conformation face à face (ou éclipsée) est celle qui est favorable à la formation d'excimères. Ce n'est pas tout à fait le cas des ligands dans l'UiO ce qui pourrait modifier légèrement le couplage électronique et de ce fait changer la dynamique de formation et d'émission des excimères.

Cette idée est confortée par les mesures de déclin de fluorescence répertoriés dans le Tableau II-16. Pour rappel, le déclin de fluorescence du MOF-205 a été ajusté par une monoexponentielle du même ordre de grandeur que le ligand à l'état liquide. Ce n'est plus tout à fait le cas concernant l'UiO-NDC qui possède une composante courte et une composante longue à l'image du 2,6-NDC sous sa forme solide et dans les mêmes ordres de grandeur. Toutefois, ces composantes ne présentent pas les mêmes pondérations. Par exemple, pour l'UiO-NDC la composante courte est majoritaire (8,5 ns – 75 %) et est révélatrice de la stabilisation du ligand dans la structure. La composante longue minoritaire (22,4 ns – 25 %) est révélatrice d'un type de population rencontré de manière majoritaire dans le ligand sous sa forme dimère. Cette observation n'est pas surprenante dans la mesure où l'interaction π - π et donc l'excimère est favorable lorsque le ligand est sous sa forme solide (33 ns – 88 %).

¹⁴⁰ East, A. L. L.; Lim, E. C. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113* (20), 8981–8994.

4. Effet de l'hydratation

4.1. État de l'art

Comme expliqué brièvement dans l'étude bibliographique, les systèmes à base de carboxylate et de zinc présentent peu de stabilité vis-à-vis de l'humidité. La raison principale réside dans la faible énergie de liaison entre le zinc et l'oxygène du carboxylate (loi de Pearson). Ces énergies de liaison ont été discutées dans le chapitre I. Pour rappel, elle est de 67 kcal.mol^{-1} pour la liaison Zn-O. En comparaison, les liaisons Zr-O ou C-C, considérées comme stables, sont respectivement de $181,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et de $145,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$. De nombreuses contributions font état de cette instabilité et vont appuyer les résultats discutés ci-dessous.

Kaye *et al.* ont mis en lumière un changement de phase cristalline en présence d'eau⁷⁸. En effet, après seulement 10 minutes à l'atmosphère ambiante, ils ont été en mesure d'observer l'apparition d'un nouveau pic de diffraction à $8,9^\circ$. Ce changement de phase du MOF-5 peut être attribué à l'eau atmosphérique. Ceci est cohérent avec les résultats exposés par Huang *et al.* concernant l'immersion de nanoparticules de MOF-5 dans l'eau¹⁴¹. Ils ont également observé ce changement de phase et ont pu démontrer son caractère irréversible. La chute de la surface spécifique BET observée vient alors confirmer la dégradation de la structure.

Ces observations ont pu être reproduites et confirmées. La Figure II-36 représente différents diffractogrammes X du MOF-5. Les diffractogrammes X simulés de mesures sur monocristaux servent à confirmer la position des pics. Sont représentés ensuite les diffractogrammes sur poudre du MOF-5 à différents stades d'hydratation. L'intensité des pics est difficilement comparable à celle des spectres simulés en raison des orientations préférentielles que la mesure sur poudre implique. Seule la position des pics sera donc discutée.

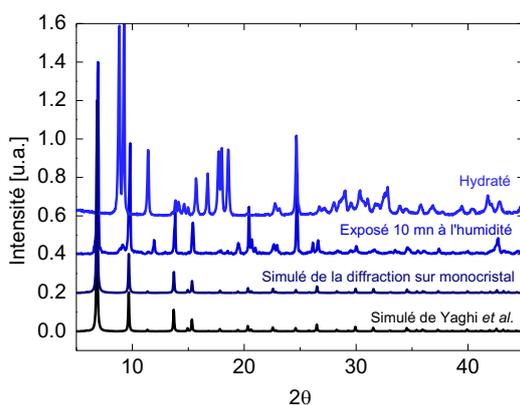


Figure II-36. Diffractogramme X simulé de monocristaux de MOF-5 (noir). Et diffractogramme X sur poudre de MOF-5 à différents stades d'hydratation (bleu).

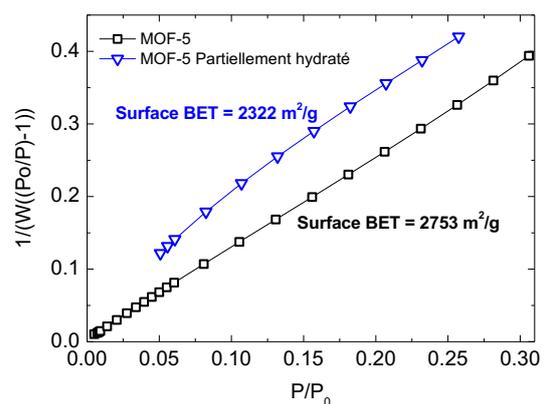


Figure II-37. Modèle BET pour le MOF-5 activé (noir) et un MOF-5 partiellement hydraté (bleu) issu d'un isotherme d'adsorption N_2 .

¹⁴¹ Huang, L.; Wang, H.; Chen, J.; Wang, Z.; Sun, J.; Zhao, D.; Yan, Y. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *58* (2), 105–114.

Tout comme Kaye *et al.* une exposition à l'humidité de 10 minutes seulement entraîne l'apparition d'une nouvelle phase cristalline et une exposition plus longue conduit à l'apparition d'une nouvelle espèce, jamais attribuée mais néanmoins déjà observée. La courbe BET représentée Figure II-37 rend bien compte de cette dégradation. En effet, la surface spécifique décroît de $2700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à $2300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ en seulement quelques minutes d'exposition à l'atmosphère ambiante (la surface DFT passe de $2400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à $1800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Le MOF-5 possède donc une sensibilité importante vis-à-vis de l'humidité. Or, comme la fluorescence est portée essentiellement par le ligand et est sensible aux variations externes, nous supposons que toute dégradation affectant la structure du MOF pourrait avoir un impact sur la photoluminescence finale du système.

Cette observation a été partiellement faite par Allendorf *et al.* qui, après hydratation, ont observé une émission centrée à 440 nm. La suite de cette étude se penche sur l'origine de ces changements photophysiques.

4.2. Mise en évidence d'un changement spectroscopique suite à l'hydratation du MOF-5

Les propriétés photophysiques de l'IRMOF-1 (MOF-5) sont explorées sur des monocristaux plongés dans du DMF anhydre, dans du DMF hydraté et sur des monocristaux à l'air libre et donc exposés à l'humidité ambiante. Les résultats sont présentés dans la Figure II-38.

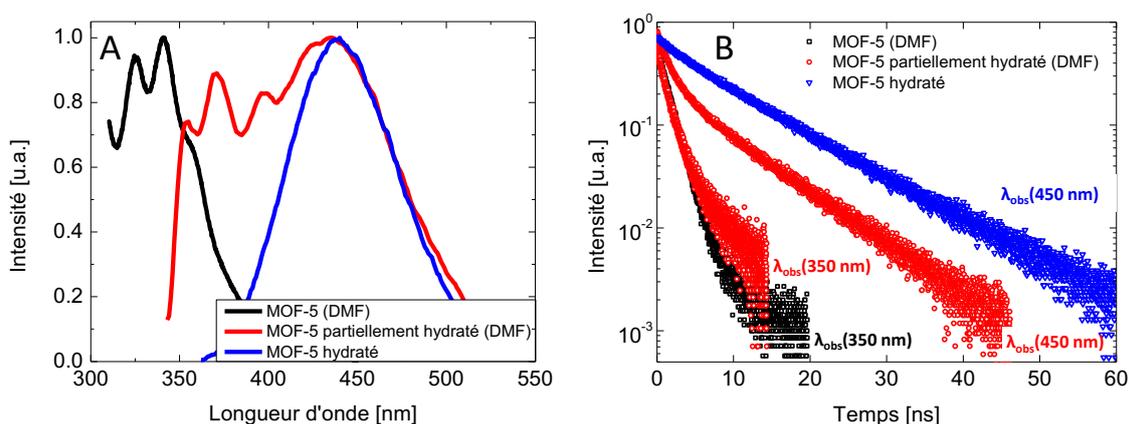


Figure II-38. (A) Spectres d'émission du MOF-5 dans du DMF (noir), partiellement hydraté dans du DMF (rouge) et complètement hydraté (bleu). (B) Déclins de fluorescence associés. Les longueurs d'onde d'observation sont fixées à 350 nm pour le MOF-5 pur, à 350 et 450 nm pour le MOF partiellement hydraté et à 450 nm pour le MOF entièrement hydraté.

La courbe noire est caractéristique de l'émission du ligand centrée à 342 nm avec une structure vibronique bien marquée. Il est possible d'observer un déplacement de cette structure vibronique vers 362 nm avec l'apparition d'une large bande d'émission centrée à 445 nm suite à une hydratation partielle du MOF (courbe rouge). Le cristal est ensuite évacué et laissé plusieurs jours à l'air libre, ce qui conduit à l'observation d'une émission pure centrée à 445 nm (courbe bleue).

La mesure des déclins de fluorescence sont représentés dans la Figure II-38 et les valeurs ajustées sont reportées dans le Tableau II-17.

Tableau II-17. Déclins de fluorescence ajustés.

	λ_{obs} [nm]	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]	$\langle\tau\rangle$ [ns]
MOF-5 (DMF)	350	1,5		1,5
MOF-5 (part. hydr.)	350	1,5		1,5
MOF-5 (part. hydr.)	450	1,4 (77 %)	8,6 (23 %)	3
MOF-5 (hydr.)	450	1,8 (25 %)	9,8 (75 %)	7,8

Les temps de décroissance du MOF-5 partiellement hydraté (rouge) observés à 350 nm et 450 nm présentent un écart important et suggèrent au moins deux espèces émissives différentes. L'une d'elles est sensiblement similaire au MOF-5 entièrement hydraté (bleu) émettant à 445 nm, tandis que la composante plus rapide pourrait être attribuée au MOF cristallin émettant à 342 nm. La perte de structure vibronique à 445 nm, due à l'hydratation, atteste d'un mécanisme de luminescence différent d'une émission centrée sur le ligand. Il en résulte un allongement de la durée de vie et un probable transfert de charge soit du ligand vers le métal (LMCT), soit du métal vers le ligand (MLCT).

Afin de confirmer l'idée d'une nouvelle espèce luminescente, la dégradation du MOF-5 due à une exposition à l'humidité a été suivie par photoluminescence (Figure II-39). L'acquisition laisse deviner l'apparition de cette nouvelle émission centrée sur 445 nm qui devient prédominante en seulement quelques minutes. La tendance générale est que les deux intensités d'émission augmentent. Nous pensons que ceci est corrélé à l'augmentation de la concentration d'eau dans la structure. La comparaison des intensités normalisées met en évidence le déplacement précédemment expliqué. En effet, le maximum d'émission se déplace de 355 nm à 365 nm avant la décomposition de la structure donnant l'émission finale attendue de 445 nm.

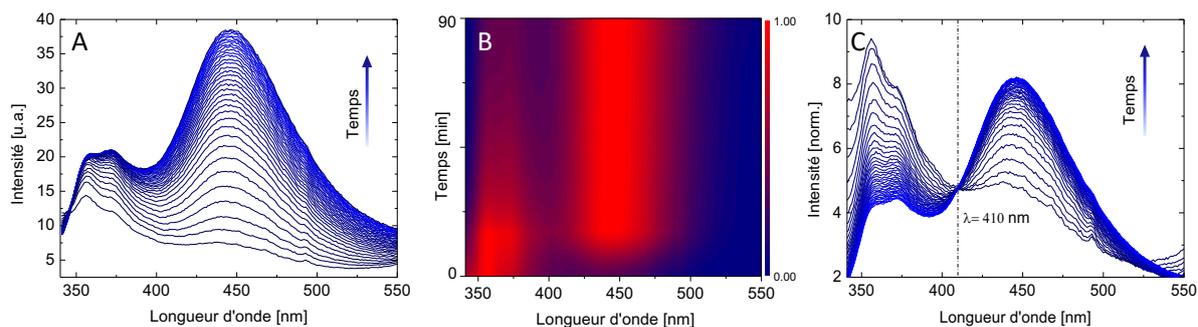


Figure II-39. (A) Spectres d'émission dans le temps du MOF-5 enregistrés sur 90 min. (B) Intensité de fluorescence normalisée en fonction du temps pour le MOF-5. (C) Spectres d'émissions dans le temps du MOF-5 normalisés par la surface.

L'intensité normalisée par la surface (Figure II-39 C) permet de démontrer l'existence d'au moins deux espèces émissives par la présence d'un point isobestique à 410 nm. Cette observation confirme, de ce fait, la transformation d'une espèce lumineuse en une autre.

Nous montrons donc que l'intégrité de la structure joue un rôle majeur dans la fluorescence. En effet, l'hydratation et l'effondrement de la structure provoquent l'élargissement de la fluorescence. Par ailleurs le clivage de la liaison Zn_4O/BDC par des molécules d'eau favorise l'apparition d'une nouvelle espèce lumineuse avec une longueur d'onde d'émission plus élevée (445 nm) et une durée de vie plus longue (~ 8 ns) que le MOF cristallin d'origine. Afin de ne pas isoler ces observations au MOF-5, nous avons étendu cette étude à l'IRMOF-9.

4.3. Mise en évidence d'un changement spectroscopique suite à l'hydratation de l'IRMOF-9

L'IRMOF-9 est hydraté après une exposition d'une journée à l'atmosphère ambiante. Cette hydratation résulte également un changement de luminescence comme le suggèrent les clichés de la Figure II-40.

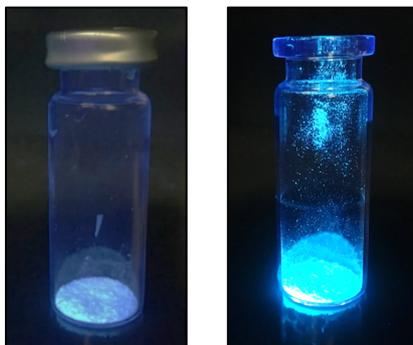


Figure II-40. IRMOF-9 préservé de l'hydratation en atmosphère inerte (gauche) et IRMOF-9 hydraté (droite) sous une excitation de 365 nm.

L'IRMOF-9 hydraté présente une émission dépendante de la longueur d'onde d'excitation comme le suggère la Figure II-41A. En effet, il présente deux bandes d'excitation à 318 et 341 nm. Lorsque l'échantillon est excité à ces longueurs d'onde il présente deux émissions distinctes à 380 et 465 nm comme le démontre la Figure II-41B. La première émission est celle de l'IRMOF-9 (§ 3.2). La seconde semble correspondre à l'effet de l'hydratation semblable au MOF-5. Toutefois, au contraire du MOF-5, l'acquisition révèle l'existence simultanée des deux espèces.

Pour être cohérent avec l'étude sur le MOF-5 nous avons alors réalisé le même protocole de suivi de l'hydratation sur l'IRMOF-9. L'avantage de l'IRMOF-9 par rapport au MOF-5 est de pouvoir réaliser un suivi spectroscopique moins complexe en raison du rendement quantique de fluorescence plus important du ligand dérivé du biphenyle par rapport à son analogue phényle.

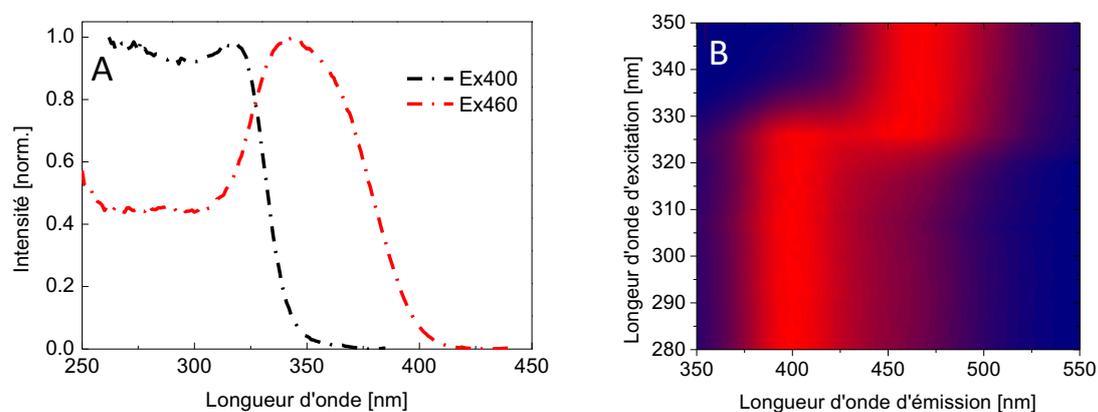


Figure II-41. Spectre d'excitation de l'IRMOF-9 hydraté (A) et spectre d'émission normalisé en fonction de la longueur d'onde d'excitation (B).

Le suivi spectroscopique de l'hydratation représenté Figure II-42A laisse deviner la même tendance que pour le MOF-5 avec l'apparition d'une nouvelle luminescence à 455 nm. Il semble que l'apparition de la nouvelle bande d'émission se fait au profit de celle de l'IRMOF-9 cristallin. La normalisation par la surface représentée Figure II-42B suggère, au même titre que le MOF-5, l'existence d'un point isobestique à 425 nm révélateur du changement de luminescence. La mesure du temps de vie de photoluminescence vient confirmer l'existence d'une nouvelle espèce émissive avec un déclin de fluorescence ajusté par une fonction mono-exponentielle à 39,6 ns (Figure II-43B). D'après notre interprétation sur la fluorescence du MOF-5 il semblerait que l'IRMOF-9 subisse les mêmes changements après hydratation.

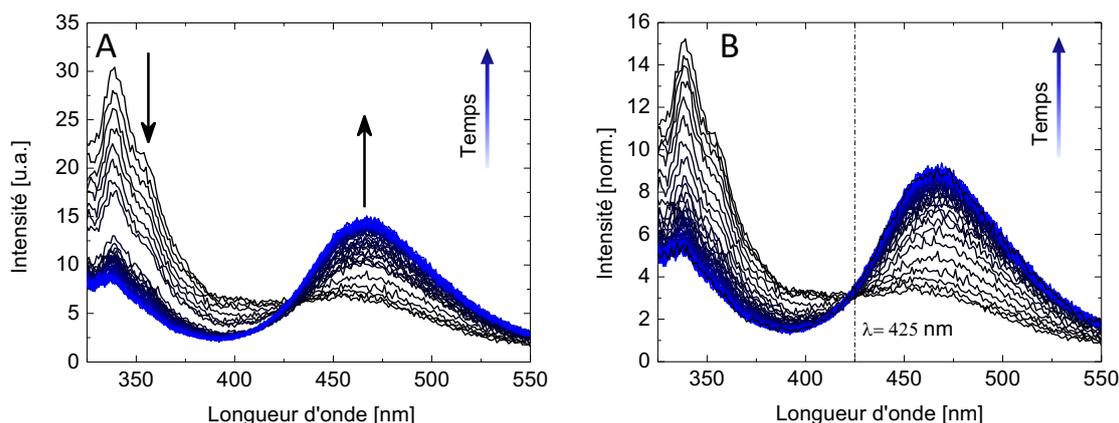


Figure II-42. (A) Spectres d'émission dans le temps de l'IRMOF-9 enregistré sur 90 min. (B) Spectres d'émission dans le temps de l'IRMOF-9 normalisés par la surface.

L'IRMOF-9 hydraté présente des qualités spectroscopiques intéressantes. En effet, l'apparition de la bande d'émission à 465 nm permet d'obtenir un décalage de Stokes élevé (125 nm ; 7821 cm^{-1}). De tels décalages de Stokes sont recherchés pour une application en scintillation car ils permettent d'éviter la réabsorption de l'émission potentiellement responsable d'une perte du rendement de scintillation.

De manière purement qualitative et comme le suggère le cliché Figure II-40, l'hydratation permet d'augmenter le rendement quantique de fluorescence du composé. Cette idée est en partie confirmée par un déclin de fluorescence monoexponentielle du matériau hydraté plus long que l'IRMOF-9 cristallin. Pour une même molécule, des temps de vie plus longs sont souvent associés à de meilleurs rendements quantiques de fluorescence. D'après la littérature, le biphenyle présente un rendement de l'ordre de 0,2. Le ligand dérivé du biphenyle n'a pas été évalué.

Bien conscients que la mesure d'un rendement quantique de fluorescence sur poudre est un domaine complexe, nous nous sommes toutefois proposés de réaliser plusieurs mesures à l'aide d'une sphère d'intégration sur l'IRMOF-9 hydraté. Les résultats des acquisitions sont présentés Figure II-43 C.

Pour interpréter avec le plus de justesse possible les résultats, deux méthodes ont été utilisées. La première se réfère aux travaux de De Mello *et al.*¹⁴² sur la mesure du rendement quantique de fluorescence. Elle consiste à réaliser trois acquisitions en modifiant la position de l'échantillon. Le principal avantage de cette méthode est qu'elle fournit un moyen de déterminer les efficacités quantiques pour des échantillons hautement diffusants comme c'est le cas pour une poudre blanche d'IRMOF-9. La seconde est une approche plus classique qui consiste à

¹⁴² De Mello, J. C.; Wittmann, H. F.; Friend, R. H. *Adv. Mater.* **1997**, *9* (3), 230–232.

calculer le rapport du nombre de photons absorbés sur le nombre de photons émis. La Figure II-43 C répertorie dix mesures auxquelles sont appliquées les deux approches avec la moyenne et l'écart type associés. Le rendement quantique de fluorescence de l'IRMOF-9 hydraté est alors estimé autour de 0,7. Il convient toutefois de nuancer ces valeurs et d'évoquer seulement une nette augmentation du rendement par rapport à la molécule de biphényle libre.

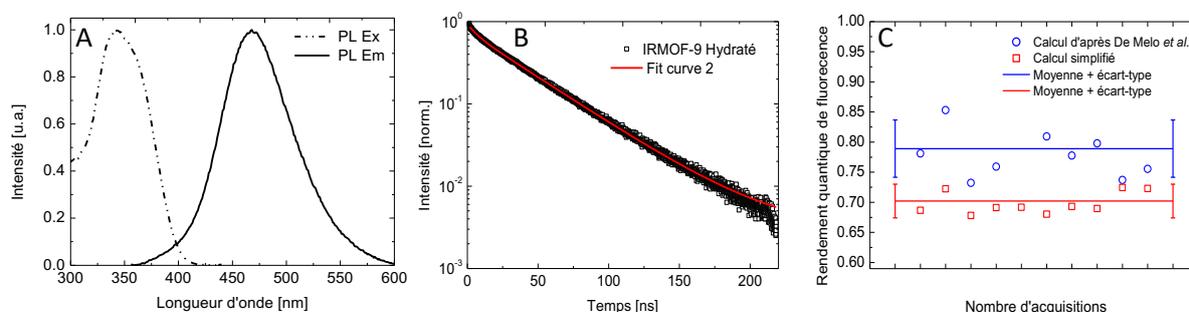


Figure II-43. (A) Spectres d'excitation et d'émission de l'IRMOF-9 hydraté. (B) Déclin de fluorescence associé lors d'une excitation à 274 nm. (C) Calcul du rendement quantique de fluorescence suivant deux méthodes.

L'augmentation du rendement quantique de fluorescence lors de l'incorporation d'un ligand dans un MOF est généralement vraie. Toutefois, dans le cas de l'IRMOF-9, il semblerait que cette augmentation soit relative à l'hydratation du système. Les similitudes entre le comportement de l'IRMOF-1 et celui de l'IRMOF-9 suite à leur hydratation laissent deviner un même mécanisme. Celui-ci sera discuté ci-après.

4.4. Analogie IRMOF-1/IRMOF-9 : Interprétation & hypothèse sur l'origine de la fluorescence après hydratation.

Les spectres d'émission et les déclins de fluorescence associés à des formes hydratés de l'IRMOF-1 (MOF-5) et de l'IRMOF-9 sont représentés Figure II-44. Les bandes d'émission ont la particularité d'être similaires d'un composé à un autre, comme en témoigne l'ajustement gaussien. En effet, la seule différence réside dans la longueur d'onde du maximum d'émission. Elle est de 445 nm pour l'IRMOF-1 et de 465 nm pour l'IRMOF-9. Ces deux profils sont nettement différents de l'émission des MOFs cristallins présentés respectivement dans les § 3.1 et § 3.2.

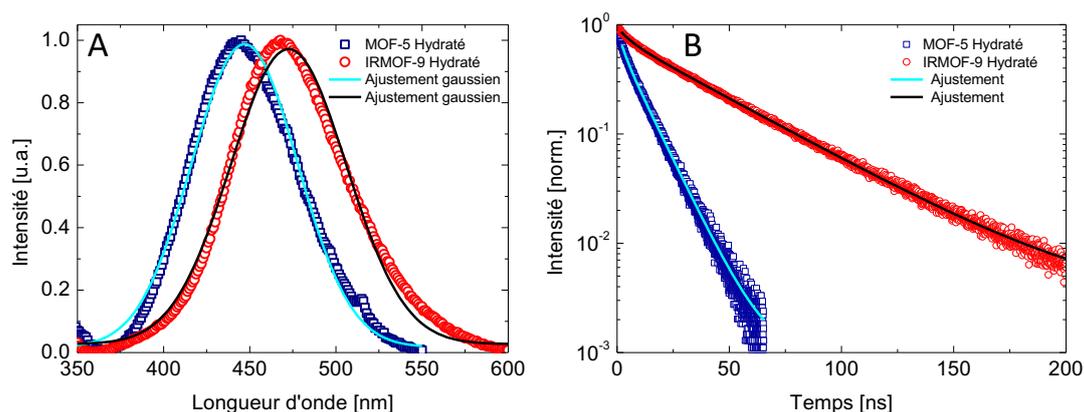


Figure II-44. Spectres d'émission du MOF-5 hydraté et de l'IRMOF-9 hydraté et déclin de fluorescence associés. La longueur d'onde d'excitation est de 274 nm.

Tableau II-18. Longueurs d'onde d'émission, largeur à mi-hauteur et temps de vie du MOF-5 hydraté et de l'IRMOF-9 hydraté.

	λ_{em} [nm]	<i>FWHM</i> [nm]	τ_1 [ns]
MOF-5 hydraté	445	73	9,8
IRMOF-9 hydraté	465	77	39,6

Notre interprétation concernant d'une part le décalage de la fluorescence et d'autre part l'apparition d'une nouvelle émission est basée sur les travaux de Ming *et al.*¹⁴³ (Figure II-45). Le décalage progressif du spectre d'émission peut être expliqué par l'adsorption puis l'insertion de molécules d'eau dans la liaison entre l'oxygène du carboxylate et le zinc. Concernant l'IRMOF-1, le premier déplacement de la structure vibronique à 362 nm peut être expliqué par un raccourcissement de la bande interdite dû à une densité électronique supplémentaire amenée par le doublet non liant de l'oxygène d'une molécule d'eau. Cela pourrait expliquer le déplacement du maximum de fluorescence vers des longueurs d'onde plus élevées mais aussi l'élargissement de l'émission par un mouvement moléculaire accru.

La structure s'effondre ensuite (totalement ou partiellement) en raison du clivage des liaisons Zn–O. Cet effondrement est confirmé par l'analyse de l'adsorption d'azote (Figure II-37) avec une diminution de la surface spécifique de 2400 m².g⁻¹ à 1800 m².g⁻¹. À ce stade, la longueur d'onde d'émission est respectivement centrée sur 445 nm et 465 nm pour l'IRMOF-1 et l'IRMOF-9. La meilleure explication est que cette nouvelle luminescence est probablement portée par un complexe H₂O–Zn–L (L : phényle ou biphenyle).

¹⁴³ Ming, Y.; Kumar, N.; Siegel, D. J. *ACS Omega* **2017**, *2*, 4921–4928.

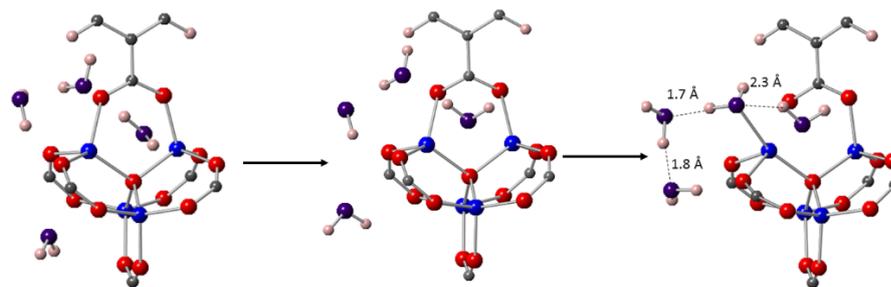


Figure II-45. Processus d'insertion de l'eau. À gauche, structure du MOF-5 avec 4 molécules d'eau physiquement adsorbées à proximité du cluster Zn_4O . Au milieu, transition intermédiaire. À droite, structure du MOF-5 dégradée. La liaison Zn–O est cassée et une molécule d'eau s'insère. Les atomes d'oxygène de l'eau sont représentés en violet pour les distinguer des atomes d'oxygène du cluster. Les lignes en pointillées connectant les atomes d'hydrogène et d'oxygène correspondent à des liaisons hydrogènes¹⁴³.

D'un point de vue photophysique, l'hypothèse la plus probable est que la rupture de la liaison par l'insertion d'eau crée un défaut ou un abaissement de la bande de conduction. Les niveaux énergétiques sont alors mélangés et il est fort probable que l'origine de la luminescence violette de l'abaissement de ce niveau ou de la création d'un défaut.

Plusieurs arguments viennent étayer cette théorie. Le premier concerne la forme de la bande de l'émission très similaire entre l'IRMOF-1 et l'IRMOF-9. Cela suggère une fluorescence portée par une entité similaire, quel que soit l'échantillon. La perte de structure vibronique caractéristique du ligand au détriment d'une gaussienne va dans le sens d'un mécanisme faisant probablement intervenir un transfert de charge. La différence de longueur d'onde est significative d'un échantillon à l'autre. À niveau d'émission fixe créé par l'hydratation, la différence reposerait alors sur les niveaux énergétiques de l'HOMO de l'IRMOF-1 et de l'IRMOF-9. En effet, le niveau énergétique $E_{HOMO-IRMOF-1}$ est inférieur à $E_{HOMO-IRMOF-9}$. Il en résulte une transition moins énergétique pour l'IRMOF-9 et explique donc la longueur d'onde d'émission plus élevée ($\lambda_{Em-IRMOF-1} < \lambda_{Em-IRMOF-9}$).

Ces observations sont également soutenues par des déclins de fluorescence de même profils. Il s'agit d'une monoexponentielle qui souligne la désexcitation d'un même type de population. De même que pour l'émission, les temps de vie entre IRMOF-1 hydraté et l'IRMOF-9 hydraté sont bien différents. Il s'agirait donc potentiellement d'un transfert d'énergie du ligand vers le centre luminescent à l'image d'un effet antenne. Cette hypothèse pourrait expliquer le profil monoexponentiel ainsi que la différence de déclins entre les deux matériaux.

Cette hypothèse est schématisée dans la Figure II-46, pour plus de clarté.

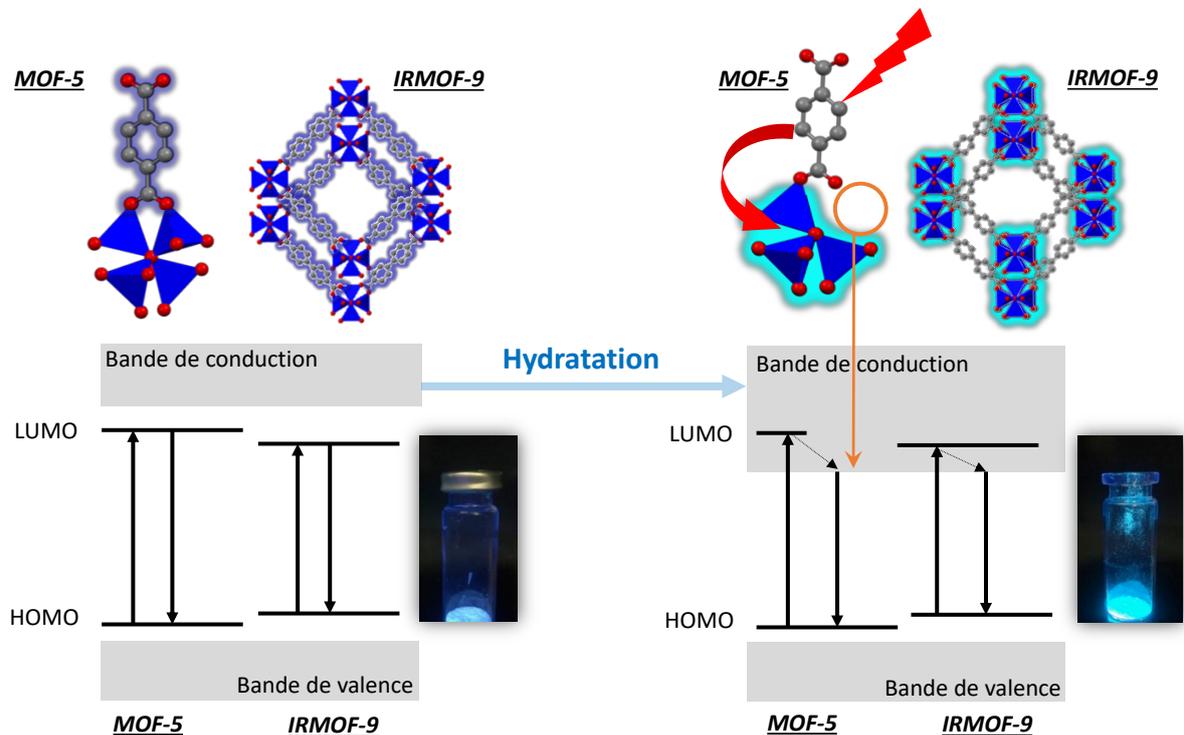


Figure II-46. Schéma explicatif du changement de mécanisme de fluorescence lors de l'hydratation du MOF-5 (IRMOF-1) et de l'IRMOF-9.

4.5. MOF-205 et hydratation

Il convient de noter que le MOF-205 a lui aussi été exposé à une hydratation prolongée pendant 24 heures. Il s'avère que le matériau ne subit pas de changement de fluorescence notable. Ceci peut être en partie expliqué par une gêne stérique plus importante autour des nœuds Zn_4O . Le clivage de la liaison entre le zinc et le carboxylate est par conséquent plus compliqué et l'apparition d'une nouvelle émission plus complexe à observer.

5. Évaluation des propriétés de scintillation

L'évaluation des propriétés de scintillation (réalisée à Lyon) est présentée Figure II-47. Un protocole reproductible permet la réalisation de comparaisons entre les matériaux. Des lors, il est possible d'estimer le rendement de scintillation par rapport à une référence. Pour cette étude, la référence choisie est un cristal d'anthracène finement broyé. Ce dernier présente théoriquement un rendement de scintillation de $15\,000\text{ ph.MeV}^{-1}$. Le rapport des aires sous les courbes permet d'estimer un rendement relatif. Ces derniers sont représentés dans la Figure II-47B pour les MOFs. Les rendements de scintillation sont également enregistrés pour les ligands à l'état solide. Les résultats de cette étude sont répertoriés dans le Tableau II-19.

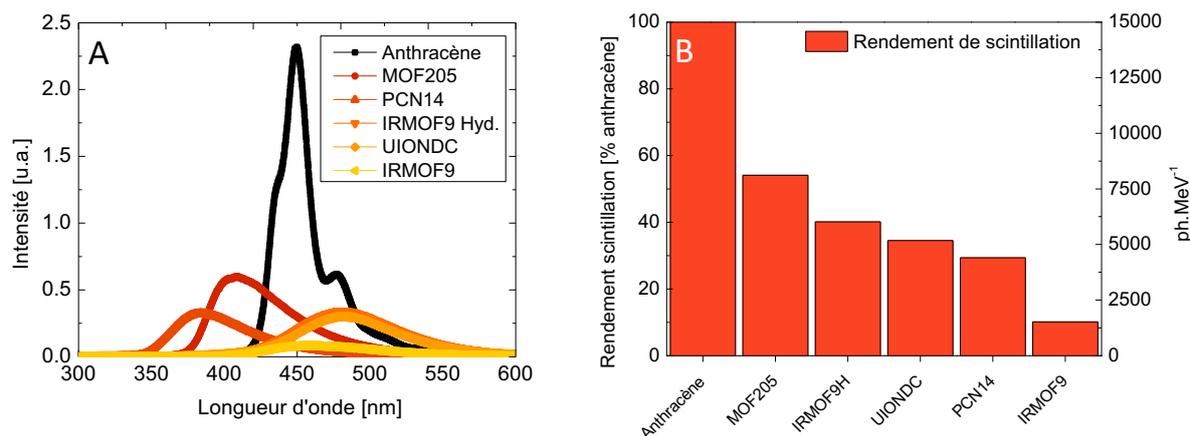


Figure II-47. (A) Spectres de radioluminescence. (B) Rendement de scintillation relatif estimé par rapport à l'anthracène en calculant l'aire sous les courbes de A.

Tableau II-19. Longueur d'émission en fonction d'une excitation UV et RX, rendement de scintillation absolu par rapport à l'anthracène et estimation du rendement de scintillation en ph.MeV⁻¹ pour les MOFs et les ligands considérés.

	UV Excitation λ_{\max} [nm]	RX Excitation λ_{\max} [nm]	Rendement scintillation [% anthracène]	Rendement scintillation [ph.MeV ⁻¹]
Anthracène	450	450	100	~15 000
MOF-205 (BTB/2,6 NDC)	398	408	54 (15/27)	~8 100 (~2 200/~4 000)
IRMOF-9 Hydr.	465	470	40	~6 000
PCN-14 (TPTC)	385	384	29 (20)	~4 400 (~3 000)
UiO-NDC (2,6NDC)	434	480	34 (27)	~5 200 (~4 000)

Les résultats montrent un accroissement du rendement de scintillation lorsque nous comparons un ligand sous forme solide à son équivalent dans un MOF. Cette observation va dans le sens d'un isolement et d'une rigidification du ligand dans la structure exacerbant, de ce fait, ses propriétés.

En plus d'estimer les rendements de scintillation des MOFs, il convient aussi d'observer et de comparer les profils d'émissions sous une excitation UV ou X. La radioluminescence (RL) est un phénomène fondamentalement différent de la photoluminescence (PL) car l'ionisation peut entraîner des changements dans la structure électronique et moléculaire. Cela peut avoir dans certains cas des conséquences sur le profil et le maximum d'intensité en longueur d'onde de l'émission. C'est particulièrement le cas pour les MOFs où le ligand est isolé et rigidifié dans une structure¹⁰⁴.

Dans notre étude nous pouvons distinguer plusieurs profils. L'IRMOF-9 hydraté et le PCN-14 exhibent par exemple une longueur d'onde d'émission quasiment identique quelle que soit la source d'excitation. Cette observation est révélatrice d'une structure rigide où il n'existe pas ou peu de couplages entre les espèces responsables de la luminescence. *A contrario*, l'UiO-NDC présente un décalage bathochrome de 46 nm. Pour interpréter ce résultat nous comparons l'UiO-NDC avec le MOF-205.

Le MOF-205 et l'UiO-NDC sont construits à partir d'un ligand acide naphthalène-2,6-dicarboxylique (2,6-NDC) responsable de la fluorescence. Toutefois, l'arrangement du ligand dans les deux MOFs est bien différent. Dans le cas du MOF-205, les plus proches voisins sont des acides benzène-1,3,5-(4-phényle)tricarboxylique (H_3BTB) alors que l'UiO-NDC est composé uniquement de 2,6-NDC.

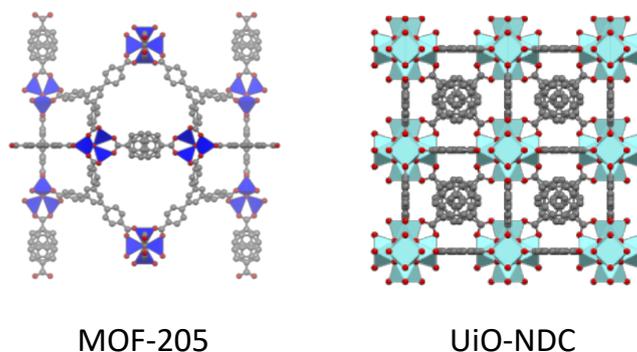


Figure II-48. Structures cristallines schématisées du MOF-205 et de l'UiO-NDC.

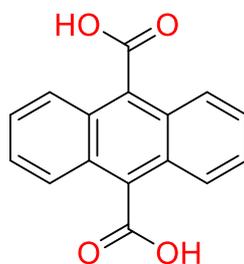
Dans l'UiO-NDC, la proximité et l'arrangement des ligands permettent des interactions π favorables. Sous excitation X, il en résulte un couplage des états excités et donc un décalage conséquent (~ 46 nm) de la longueur d'émission par rapport à une excitation UV. Ce n'est pas tout à fait le cas pour le MOF-205 qui isole les ligands naphthalènes avec un alignement défavorable à une interaction π . Il en résulte un décalage suivant l'excitation beaucoup plus faible (~ 10 nm).

Cette étude souligne, au-delà du choix du ligand scintillant, l'importance de la structure dans laquelle il cristallise et des possibles propriétés qui en découlent.

6. Stratégies d'optimisation des propriétés de scintillation

Afin d'obtenir un matériau aux propriétés de scintillation accrues par rapport aux MOFs précédemment présentés dans ce manuscrit, nous nous sommes dirigés vers la conception de solides à deux ligands, d'une morphologie similaire mais aux propriétés bien différentes.

Comme démontré jusqu'à présent dans ce manuscrit, le développement de MOFs scintillants est limité par les propriétés du ligand. Il apparaît alors intéressant de se positionner sur des fluorophores aux performances de scintillation plus élevées. L'anthracène, par exemple, est une molécule de référence dans le milieu de la scintillation organique. Sous sa forme monocristalline elle présente un rendement de scintillation proche de $15\,000\text{ ph.MeV}^{-1}$. Un MOF à base d'acide anthracène-9,10-dicarboxylique, un dérivé carboxylate de l'anthracène, est déjà référencé dans la littérature : le PCN-13¹¹¹.



Acide anthracène-9,10-dicarboxylique (9,10-ADC).

Une étude photophysique n'a pas été menée sur ce matériau. Toutefois, l'aspect marron des cristaux synthétisés laisse deviner une trop grande réabsorption pour une application de scintillation. La solution à apporter est donc de trouver le juste compromis entre structure et propriétés de fluorescence.

Pour ce faire, une voie de synthèse a été développée. L'objectif est de jouir simultanément des propriétés apportées respectivement par deux ligands. Le premier, majoritaire, définit une structure cristalline stable et poreuse. Le second, minoritaire (d'où le terme de dopage), apporte les propriétés de fluorescence. Pour que les deux ligands soient compatibles, ils doivent partager une même morphologie et une taille sensiblement similaire pour éviter d'altérer de manière trop importante la symétrie de la structure.

C'est avec ces objectifs que l'incorporation de l'acide anthracène-9,10-dicarboxylique est réalisée dans des structures poreuses connues telles que le MOF-5 et l'UiO-66 en substitution de l'acide téréphtalique.

La Figure II-49 présente les propriétés de photoluminescence du 9,10-ADC sous sa forme solide et libre en solution.

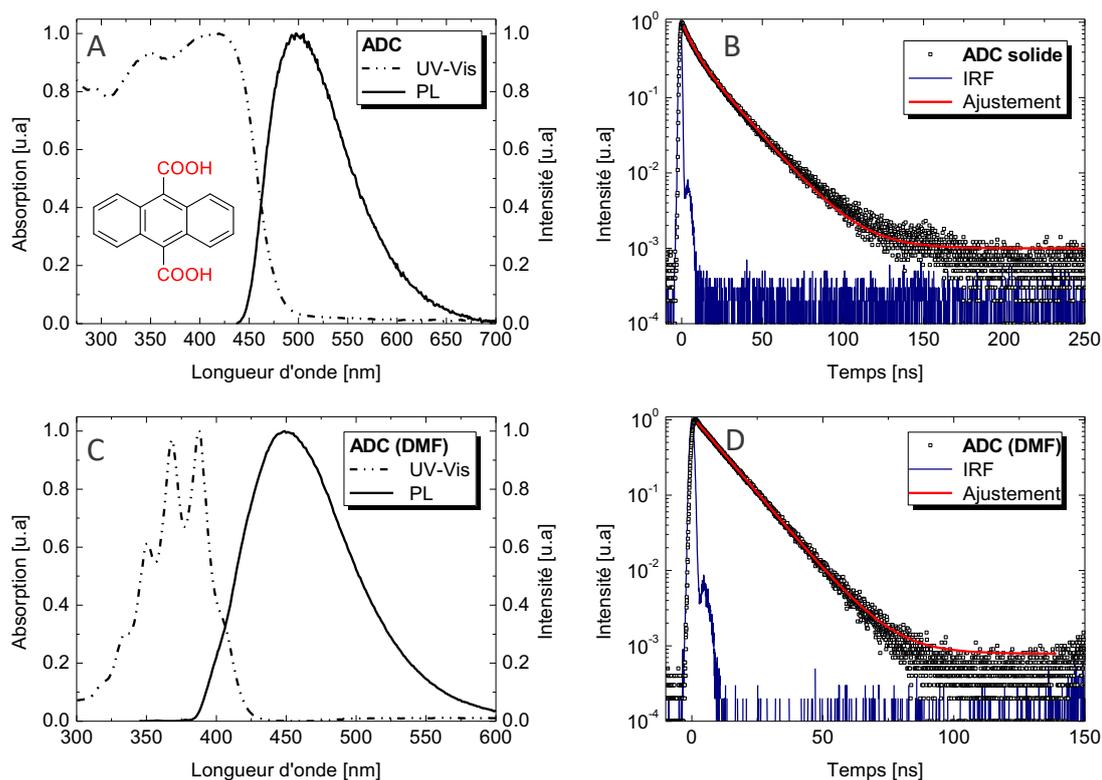


Figure II-49. Spectres (A et C) d'absorption (pointillé), d'émission (ligne pleine) et déclin de fluorescence (B et D) du 9,10-ADC sous sa forme solide (A et B) et libre en solution dans du 9,10-ADC à 10^{-5} M dans le DMF (C et D). Les déclin sont ajustés par une fonction mono ou bi exponentielle.

Ce ligand est attrayant d'un point de vue de l'optimisation des propriétés de scintillation car sa gamme d'émissions est comprise exactement dans la gamme où le rendement quantique des photomultiplicateurs est le plus élevé.

6.1. MOF-5(ADC)

La synthèse est dérivée du MOF-5 précédemment présentée dans la section 3.1 (Figure II-50).

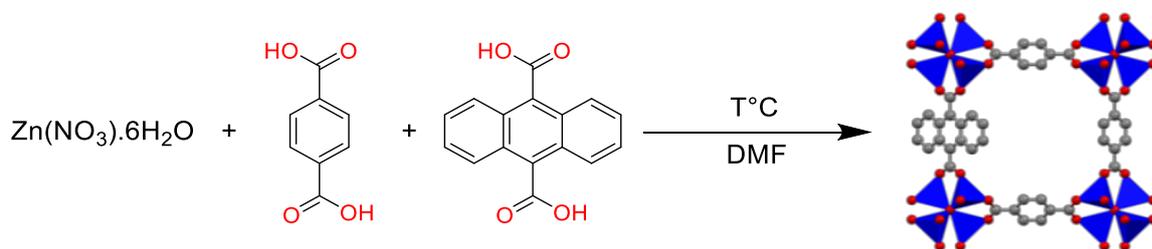


Figure II-50. Synthèse et structure du MOF-5(ADC).

La stratégie est de considérer la composition du MOF-5, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$, et de substituer des phényles (BDC) par de l'anthracène (ADC). La composition devient alors $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_{3-x}(\text{ADC})_x$. Plusieurs synthèses sont réalisées avec des taux de dopage variant de 1,1 % à 11,1 %.

Tableau II-20. Paramètres expérimentaux concernant le dopage du MOF-5

x	1:30	1:24	1:12	1:6	1:3
ADC [%]	1,1	1,38	2,7	5,5	11,1
Observation	✓	✓	✓	✗	✗

À un taux de dopage élevé (après 2,7 %) la synthèse produit majoritairement une poudre blanche. Celle-ci n'a pas été étudiée pour l'heure car nous avons été en mesure d'obtenir des monocristaux. À un taux de dopage de 1,38 %, nous observons la formation de monocristaux cubiques à la ressemblance du MOF-5. Toutefois, contrairement au MOF-5 pur, le MOF-5(ADC) présente des propriétés de fluorescence accrues comme peuvent en témoigner les clichés représentés Figure II-51. Les paramètres expérimentaux correspondant à cette synthèse sont répertoriés dans le Tableau II-21.



Figure II-51. MOF-5 (gauche) et MOF-5(ADC) (droite) sous excitation UV de 365 nm.

Tableau II-21. Paramètres expérimentaux permettant l'obtention de monocristaux de MOF-5(ADC).

n_{Zn} [mmol]	n_{BDC} [mmol]	n_{9,10-ADC} [mmol]	DMF [mL]	Température [°C]	Temps [h]
5,9	1,89	0,019	50	85	96

6.2. UIO-66(ADC)

Comme pour le MOF-5 (ADC) la stratégie est de substituer des phényles par de l'anthracène. La composition de l'UiO-66 devient alors $Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_{12-x}(ADC)_x$. Comme le produit de la réaction forme une poudre cristalline, nous avons réalisé deux compositions correspondant à deux taux de dopage : un à 3 % et un à 1 %.

Le dopage à 3 % révèle une poudre jaunâtre à l'image du ligand dans sa forme solide. Il n'a donc pas été retenu. Les conditions expérimentales permettant d'obtenir l'UiO-66(ADC) dopé à 1 % d'anthracène sont répertoriées dans le Tableau II-22.

Tableau II-22. Paramètres expérimentaux pour la synthèse d'UiO-66(ADC).

n_{Zr} [mmol]	n_{acide acétique} [mmol]	n_{BDC} [mmol]	n_{9,10-ADC} [mmol]	DMF [mL]	Température [°C]	Temps [h]
1,7	0,085	0,396	0,004	40	100	24

6.3. Caractérisations

La caractérisation par diffraction de rayons X sur poudre (Figure II-52) atteste d'une phase cristallisée comparable à celle du MOF-5 pour le MOF-5(ADC). La mesure d'adsorption d'azote (Figure II-53) sur ce matériau révèle une surface spécifique BET de $2177 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le MOF-5(ADC) et de $220 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour l'UiO-66(ADC). Ces valeurs sont moindres par rapport au MOF-5 non dopé ($\sim 2700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et à l'UiO-66 ($\sim 1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Il s'agit dans les deux cas d'un isotherme de type I qui suggèrent la présence de microporosités. La majorité de la microporosité est estimée à une taille de 13 \AA pour le MOF-5(ADC). Pour l'UiO-66(ADC) il existe une microporosité de 6 \AA et une autre d'environ 10 \AA . Pour ces deux composés, les valeurs des microporosités sont légèrement en deçà de celles des matériaux purs (16 \AA pour le MOF-5 et 8 \AA et 10 \AA pour l'UiO-66). Cette observation pourrait être cohérente avec l'ajout d'anthracène, plus volumineux qu'un phényle avec une longueur orthogonale à l'axe des carboxylates trois fois plus importante.

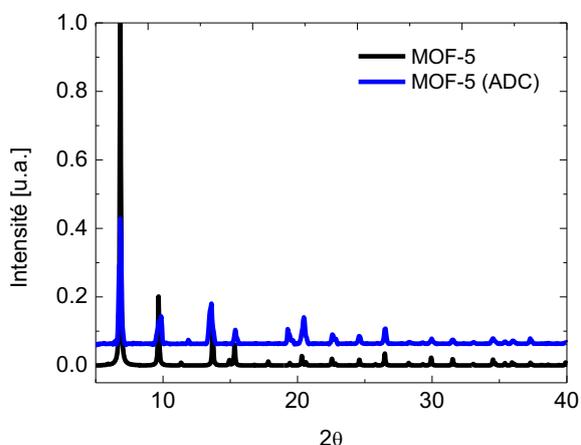
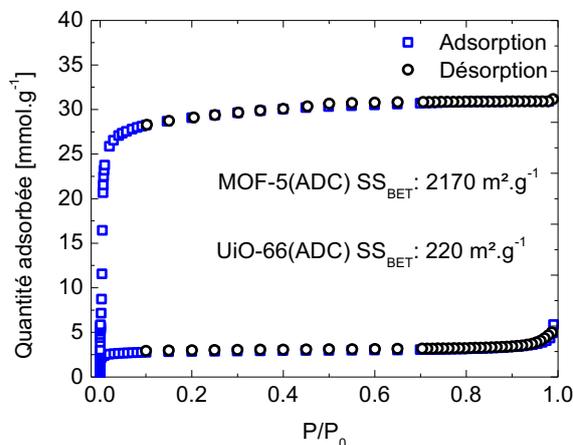


Figure II-52. Diffractogramme X du MOF-5(ADC).

Figure II-53. Isothermes d'adsorption N_2 pour le MOF-5(ADC) et l'UiO-66(ADC).

L'analyse de la photoluminescence permet d'approfondir les interprétations. La Figure II-54 montre les spectres d'absorption et d'émission du MOF-5(ADC) et de l'UiO-66(ADC) ainsi que les déclins de fluorescence associés. Les valeurs sont répertoriées dans le Tableau II-23.

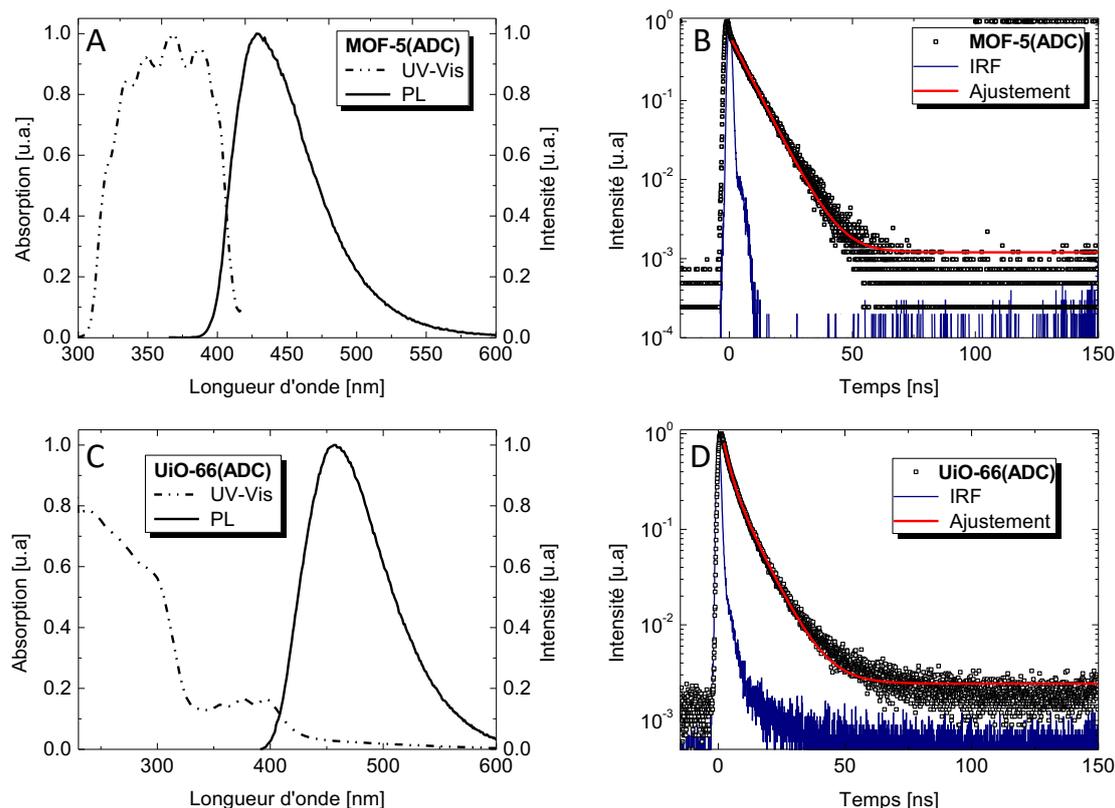


Figure II-54. Spectres (A et C) d'absorption (pointillé), d'émission (ligne pleine) et déclin de fluorescence (B et D) du MOF-5(ADC) (A et B) et de l'UiO-66(ADC) (C et D). Les déclin sont ajustés par une fonction mono ou bi exponentielle. La longueur d'onde d'excitation est de 274 nm.

Tableau II-23. Longueur d'onde d'émission maximum et déclin de fluorescence ajustés pour le 9,10-ADC sous sa forme solide et dilué à 10⁻⁵ M dans du DMF et pour le MOF-5(ADC).

	λ_{em} [nm]	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]	$\langle\tau\rangle$ [ns]
9,10-ADC solide	498	17,8 (53 %)	5,6 (47 %)	12
9,10-ADC (DMF)	449	9,8	-	9,8
MOF-5(ADC)	429	7,1	-	7,1
UiO-66(ADC)	457	5,2	9,1	7,1

L'analyse de la photoluminescence du MOF-5(ADC) suggère un environnement particulier de l'anthracène, écarté de sa forme purement solide. Nous pensons qu'il existe un complexe entre les nœuds zinc et l'anthracène à l'origine de la fluorescence comme en atteste la longueur d'onde d'émission (429 nm) inférieure à celle du ligand sous sa forme solide (498 nm). La longueur d'onde d'émission de l'anthracène est plus élevée (457 nm) lorsqu'il est incorporé dans l'UiO-66. Ces observations sont cohérentes avec l'arrangement des ligands dans les structures UiO qui favorise le recouvrement π .

Le déclin de fluorescence du MOF-5(ADC) est une monoexponentielle de $7,1 \pm 0,1$ ns. Cette valeur est plus faible que celle du ligand sous sa forme libre en solution et suggère très certainement un effet de la structure du MOF-5. Il en va de même pour l'UiO-66(ADC) qui présente un déclin ajusté par une biexponentielle.

Au regard des caractérisations effectuées, il n'est pas possible de dire avec exactitude si l'anthracène est incorporé dans le réseau cristallin ou est piégé dans les porosités du MOF-5 ou de l'UiO-66. Toutefois les analyses montrent deux matériaux aux propriétés d'adsorption et de fluorescence adaptées à une application de scintillation. Nous chercherons dans la suite de ce manuscrit à confirmer ces observations préliminaires.

Les performances de scintillation de ces matériaux en présence de gaz radioactifs seront discutées dans le chapitre IV.

7. Conclusions & perspectives

Ce chapitre marque le début de la thématique des MOFs pour la détection de rayonnements ionisants au sein du LCAE. Il avait pour objectif de présenter de manière non exhaustive la synthèse d'un certain nombre de matériaux monocristallins prometteurs pour des applications de scintillation. L'objectif affiché était de pouvoir conclure sur les relations entre structures et propriétés photophysiques au sein de tels entités. L'analyse des propriétés photophysiques de ces matériaux hybrides a alors été investiguée de manière unique par l'étude des ligands à la fois sous leurs formes solide, libre en solution et incorporé dans un réseau hybride monocristallin.

Afin de justifier cette démarche et après avoir observé un grand nombre de disparités dans la littérature sur l'origine de sa fluorescence, le choix de l'icône MOF-5 a été fait. Cette étude a fait l'objet d'une publication¹⁴⁴. En tenant compte de l'intégrité de la structure et de la composition du matériau, nos observations, appuyées par des études théoriques, ont permis d'attribuer pour la première fois l'origine de la luminescence du MOF-5 à un mécanisme centré sur la luminescence du ligand. Plusieurs MOFs ont ainsi été synthétisés et leurs mécanismes de fluorescence attribués selon la même démarche.

Il a ainsi été possible de remarquer de grandes disparités lorsqu'un même ligand est incorporé dans une structure basée sur des nœuds Zn_4O et des nœuds $Zr_6O_4(OH)_4$. En outre, cette étude a permis de mettre en exergue la double importance des SBUs : d'une part par leur façon de complexer le ligand et d'autre part par l'agencement des ligands dans l'espace qui en découle. Cette particularité n'est pas à négliger, surtout lorsque le ligand peut être assujéti à la

¹⁴⁴ Villemot, V.; Hamel, M.; Pansu, R. B.; Leray, I.; Bertrand, G. H. V. *RSC Adv.* **2020**, *10* (31), 18418–18422.

formation d'excimères, comme cela peut être le cas avec des cycles aromatiques tels que le naphthalène ou l'anthracène, largement utilisés dans le cadre de la détection par scintillation.

D'un point de vue structural, la stabilité de la liaison zinc – carboxylate ($67,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$) vis-à-vis de l'humidité a mis en lumière l'apparition d'une nouvelle espèce luminescente pour le MOF-5. Cette tendance a également été observée pour l'IRMOF-9. Les fortes similitudes des propriétés photophysiques de ces deux matériaux ont permis d'attribuer cette nouvelle espèce luminescente à un transfert de charge. Ces résultats soulignent un peu plus l'importance de l'intégrité de la structure sur la photophysique finale du système, particulièrement pour les MOFs construits à base de nœuds Zn_4O . Ces observations vont faire l'objet d'une publication.

Si la perte de porosité associée à cette dégradation est un élément contraignant, l'augmentation nette du rendement quantique de fluorescence pour l'IRMOF-9 hydraté le rend particulièrement intéressant. Ainsi, les propriétés de scintillation des MOFs ont été évaluées et comparées à une référence organique connue. Les rendements de scintillation ont pu être estimés et discutés.

Ce chapitre était également consacré à l'optimisation des propriétés de scintillation de ces matériaux. À ces fins nous avons opté pour une stratégie de dopage à l'anthracène du MOF-5 et de l'UiO-66. La mesure d'adsorption a mis en lumière des matériaux poreux et la mesure de photoluminescence des matériaux aux propriétés prometteuses pour la détection par scintillation. Ces deux matériaux remplissent ainsi les objectifs annoncés de porosité et de fluorescence au sein d'un même matériau. Ce champ d'étude sera probablement exploré de manière plus intense après ces travaux de thèse tant les résultats semblent prometteurs.

Finalement, ce chapitre a permis de mettre en exergue les relations entre structure et propriétés de photoluminescence. La sensibilité des MOFs aux rayons X couplé à leurs propriétés de porosité permet de justifier de leur utilisation dans des applications de détection de rayonnements ionisants. Une problématique majeure est alors levée, celle de la mise en forme. Ainsi, le chapitre III se pose en rupture en proposant une mise en forme unique permettant d'explorer pour la première fois de manière complète les propriétés de scintillation d'un MOF. Le Chapitre IV sera axé sur l'utilisation des matériaux présentés pour la détection de gaz radioactifs par scintillation, encore jusque-là jamais réalisée.

Chapitre III Utilisations de matériaux hybrides pour la détection de rayonnements ionisants : vers une nouvelle classe de scintillateurs

La caractérisation de MOFs scintillants n'est pas triviale, principalement en raison de leur petite taille et des faibles densités engagées. Dans ce contexte, ce chapitre présente une méthode générique de mise en forme sous pression et température pour une classe de MOFs luminescents avec pour étude de cas le MOF-205.

Si l'étude structurale permet de montrer une amorphisation suite à la densification du MOF sous les *stimuli* précédemment cités, l'étude photophysique met en lumière des propriétés compatibles avec une application en scintillation et surtout le développement d'une méthode générique pour la caractérisation en scintillation des MOFs, pourvu qu'ils cristallisent sous une forme cubique.

Les performances du matériau ont alors été évaluées en présence de sources (α , β , γ), comparées à celles d'une référence commerciale, le scintillateur plastique BC-404, et appuyées par des simulations Monte-Carlo MCNP 6.2.

De plus, une étude de discrimination entre particules présentant des densités d'ionisation différentes a été réalisée sur un matériau dérivé du MOF-205 et laisse percevoir des perspectives encourageantes pour cette thématique.

1. Introduction

Comme évoqué dans le chapitre I, Allendorf *et al.* ont été les premiers scientifiques à mettre en évidence la possibilité d'utiliser les MOFs comme matériaux scintillants. Ces derniers ont été en mesure d'observer des rendements lumineux décent en remplaçant les ligands organiques traditionnels par des ligands scintillants¹⁰³. Grâce à la versatilité qu'offre les MOFs, plusieurs groupes de recherche se sont alors intéressés à modifier soit la partie inorganique, soit la partie organique afin de réaliser des matériaux à la sensibilité accrue envers un rayonnement ionisant ciblé.

Cependant, si peu de contributions ont émergé sur les MOFs scintillants ces dernières années suivant les travaux précédemment cités dans ce manuscrit, c'est en particulier en raison de la difficulté d'évaluer leurs performances en scintillation. En effet, la taille des cristaux, leur morphologie, leur faible densité ainsi que leur faible stabilité sont autant de barrières vis-à-vis des techniques de caractérisation couramment employées avec des sources radioactives et des photodétecteurs. Les méthodes d'analyses ont alors dû être adaptées à des matériaux de petite taille, peu denses et parfois dans des liquides, cette adaptation proscrivant alors toute intercomparaison dans la littérature en raison de la quasi-impossibilité de reproduire l'expérience d'autres laboratoires.

Une alternative possible est la luminescence induite par faisceau d'ions (*IBIL, Ion Beam Induced Luminescence*) avec des énergies oscillant entre 2,5 et 3 MeV. Cette technique est utilisée principalement à Sandia National Laboratory (l'institut où travaillent Allendorf *et al.*). L'autre alternative concerne l'utilisation de petits tubes à rayons X comme source d'excitation. Ainsi, pour ces deux techniques il s'agit soit d'énergie incidente élevée, soit de flux élevés qui ont très souvent pour conséquence une altération des propriétés des matériaux étudiés. Mais la principale critique est que ces méthodes d'analyses reflètent modérément une application « réelle » de scintillation.

Finalement, les seules contributions qui font état de mesures en présence de radionucléides, en opposition aux techniques d'excitation par faisceaux susnommées, ont été reportées par Allendorf *et al.* Dans l'une de leurs premières publications à ce sujet, ils ont piégé 20 mg de monocristaux dans de la graisse optique puis ont pressé l'ensemble entre deux plaques de verre afin d'avoir une couche la plus fine possible. Les mesures, même si elles ont révélé des performances de scintillations prometteuses, sont trop dépendantes de la préparation de l'échantillon, d'où la nécessité de travailler sur la mise en forme des échantillons afin d'obtenir des mesures reproductibles. Dans la conférence *SORMA WEST*¹⁴⁵ en 2012, ils revendiquent

¹⁴⁵ Perry IV, J. J.; Doty, P.; Feng, P. L.; Allendorf, M. D. *SORMA WEST*; **2012**.

ainsi une encapsulation de MOF jusqu'à 45% en volume dans une matrice de polystyrène (Figure III-1, gauche).

Dès lors, comme les MOFs peuvent être délicats à synthétiser à l'échelle de grands cristaux (c'est-à-dire plusieurs millimètres), leur encapsulation dans des matrices semble être la solution pour les tester comme scintillateurs (contrôle de la masse de MOF, volume de la matrice finale, etc.). Récemment, une contribution a vu le jour impliquant des MOFs comme scintillateurs pour des applications médicales, telles que les détecteurs de tomographie à émission de positrons par temps de vol (TOF-PET)¹⁴⁶. Perego *et al.* ont intégré un Zr-MOF à base de 9,10-diphénylanthracène (DPA) (précédemment synthétisé par Wang *et al.*¹¹³) à l'intérieur de deux matrices polymères : le poly(diméthylsiloxane) (PDMS) et le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA).

Toutefois, bien que l'incorporation d'un MOF dans une matrice s'avère homogène à l'échelle macroscopique, elle présente plusieurs limitations. En effet, malgré les efforts pour synthétiser des nanocristaux, ceux-ci sont encore sujets à une trop forte diffusion de la lumière, et ce, même à un faible pourcentage d'incorporation dans la matrice polymère. Cette forte diffusion engendre une turbidité contraignante pour des applications optiques. C'est par exemple le cas pour Perego *et al.* où seulement 0,5 % massique de Zr-DPA dans le PDMS rend le matériau très diffusant comme en atteste la Figure III-1 à droite.



Figure III-1. MOF encapsulé dans une matrice de polystyrène (45 % volume) par Perry IV *et al.* (gauche) et 0,5 % massique de MOF dans une matrice PDMS par Perego *et al.* (droite).

Même si Perry IV *et al.* indiquent un indice de réfraction dans leur contribution, il existe à ce jour peu d'études sur le sujet dans le contexte des MOFs. De ce fait, les nombreuses interfaces optiques dans le composite peuvent conduire à une forte déviation de la collecte optimale de la lumière. Ces facteurs cumulés modifient les propriétés optiques globales du scintillateur et conduisent finalement à un matériau au rendement lumineux modéré (6 % du rendement lumineux de l'anthracène soit $\sim 1\,000$ ph.MeV⁻¹). Le choix de la bonne matrice reste

¹⁴⁶ Perego, J.; Villa, I.; Pedrini, A.; Padovani, E. C.; Crapanzano, R.; Vedda, A.; Dujardin, C.; Bezuidenhout, C. X.; Bracco, S.; Sozzani, P. E.; Comotti, A.; Gironi, L.; Beretta, M.; Salomoni, M.; Kratochwil, N.; Gundacker, S.; Auffray, E.; Meinardi, F.; Monguzzi, A. *Nat. Photonics* **2021**, *15*, 393–400.

donc un défi important pour envisager un scintillateur présentant une réponse homogène en volume.

La preuve de concept de MOFs sensibles aux rayonnements n'est plus à démontrer. Aujourd'hui, la recherche doit se positionner sur l'utilisation de ces matériaux pour des applications à l'image de Perego *et al.* L'incorporation dans une matrice semble à première vue une des idées les plus simples à mettre en œuvre car elle présente l'avantage de la mise en forme et de la taille. Néanmoins, elle comporte trop de limitations, dont celle de ne pas pouvoir étudier et profiter pleinement des caractéristiques avantageuses des MOFs.

Pour répondre à cette problématique, nous proposons à travers ce chapitre de nous positionner sur un axe innovant : celui de la mise en forme et de la densification des MOFs sous pression et température. L'objectif est de s'appuyer sur la structure cristallographique d'un MOF scintillant pour le densifier ; l'ambition étant d'obtenir une matrice composée uniquement de MOFs, transparente, transposable à une application de scintillation et comparable aux références commerciales accessibles.

2. Démarche

2.1. Choix du MOF

Comme démontré dans le chapitre II ainsi que dans de nombreuses contributions, la synthèse des MOFs est délicate et requiert une attention particulière car une impureté peut avoir un impact important sur les propriétés finales du matériau. Comme étude de cas, nous avons choisi un MOF dont le SBU est Zn_4O , lié à deux ligands organiques différents : le 1,3,5-tris(4-carboxyphényl)benzène (H_3BTB) et le 2,6-dicarboxynaphtalène (2,6-NDC), également connu sous le nom de MOF-205¹³⁵ ou DUT-6¹⁰⁴ (Figure III-2).

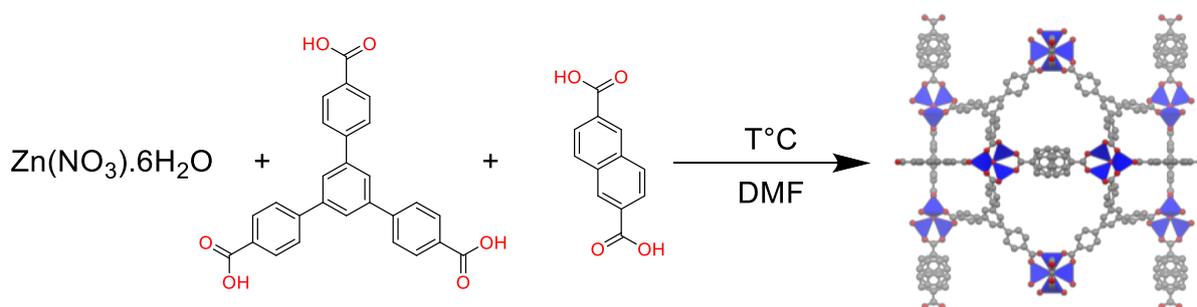


Figure III-2. Synthèse et structure du MOF-205.

Il a été choisi comme cas d'étude en raison de ses propriétés de photoluminescence conformes aux scintillateurs plastiques standards : temps de décroissance rapide et longueur d'onde d'émission centrée entre 380 et 450 nm (Tableau III-1). Cette longueur d'onde se trouve

en adéquation avec le maximum d'efficacité quantique des photodétecteurs utilisés classiquement pour les applications de scintillation.

Tableau III-1. Propriétés photophysiques du MOF-205

	PL Em [nm]	RL Em [nm]	τ [ns]	Intensité CL [% anthracène]	Réf.
MOF-205	381	390	15 (100 %)	79	

Ces caractéristiques sont dues au ligand naphthalène qui est une molécule bien connue dans le domaine de la scintillation¹³⁴. L'intensité en CL est révélatrice de la qualité intrinsèque du matériau à scintiller par rapport à une autre référence bien connue en scintillation : le monocristal d'anthracène¹⁴⁷.

La seconde raison du choix de ce matériau est que le MOF-205 possède une structure cubique (Figure III-3), qui est compatible avec l'application de frittage, une clé dans la densification.

Von Mises a pu démontrer que cinq systèmes de glissements indépendants sont nécessaires pour qu'un cristal subisse une déformation plastique¹⁴⁸. Ses calculs lui ont permis de prédire la ductilité d'échantillons d'une structure cristalline à une autre. Par exemple, un système cubique à faces centrées (CFC) présente 384 différentes façons de sélectionner cinq systèmes de glissements indépendants. Théoriquement, sous une pression uniaxiale, les plans des structures cubiques du MOF-205 doivent donc se déplacer de manière isotrope et finalement aboutir à une densification du matériau.

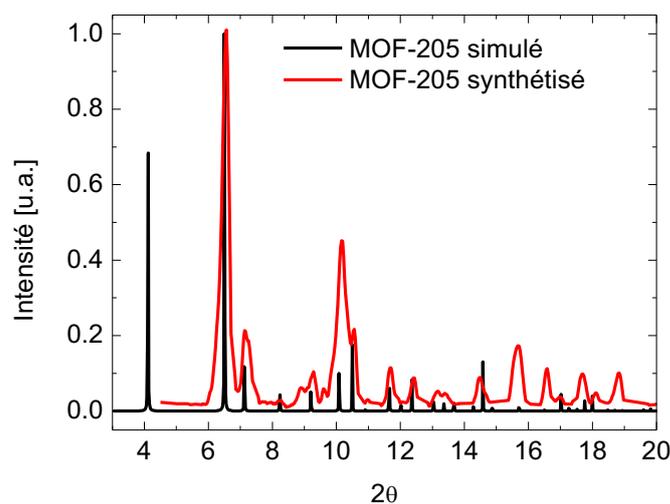


Figure III-3. Diffractogramme rayons X du MOF-205.

¹⁴⁷ Birks, J. B. *The Theory and Practice of Scintillation Counting*. Elsevier, 1964.

¹⁴⁸ Von Mises, R. *J. Appl. Math. Mech.* 1928, 8 (3), 161–185.

L'objectif est donc de conserver les propriétés photophysiques du MOF-205 tout en le densifiant jusqu'à obtenir un matériau, mis en forme, avec des propriétés de transmission acceptables à la longueur d'onde d'intérêt et permettant de le coupler à un photomultiplicateur en présence d'un rayonnement ionisant, sans autre artifice expérimental.

La mise en forme de MOFs par pression a déjà été étudiée et sera discutée ultérieurement dans ce chapitre¹⁴⁹. Nous proposons ici une densification du MOF-205 sous deux *stimuli* externes : la pression et la température. À notre connaissance, ceci n'a pas encore été réalisé car le but de la synthèse des MOFs est, classiquement, d'utiliser leur propriété de porosité. Or, la porosité est l'un des nombreux défauts à l'origine de la perte de transmission. Ainsi, le MOF-205 a été synthétisé pour obtenir des monocristaux purs de taille millimétrique (Figure III-4) suivant les conditions expérimentales décrites dans le chapitre II et rappelées dans le Tableau III-2.

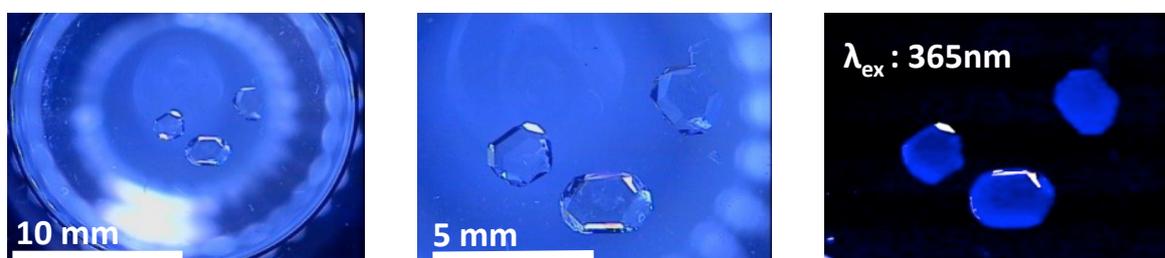


Figure III-4. A gauche et au milieu, monocristaux de MOF-205 millimétriques. A droite, monocristaux sous excitation UV de 365 nm.

Tableau III-2. Conditions expérimentales permettant la synthèse de monocristaux de MOF-205

n_{Zn} [mmol]	n_{2,6-NDC} [mmol]	n_{BTB} [mmol]	DMF [mL]	Température [°C]	Temps [h]
2,5	0,8	0,5	20	85	96

2.2. Mise en forme

De nombreux paramètres peuvent influencer la mise en forme finale du matériau et notamment : la pression et sa rampe de montée, la température et sa rampe de montée, la durée du ou des paliers, la granulométrie du matériau, la taille des cristallites, etc. Il convient donc de définir un jeu de paramètres formant la meilleure combinaison possible. Ces expériences requièrent généralement de grandes quantités de matériau, ce qui n'est pas en adéquation avec la production de MOF-205. Ainsi, seulement quelques expériences ont pu être réalisées. Néanmoins, les résultats présentés permettent d'imaginer de nombreuses optimisations pour les

¹⁴⁹ Zacharia, R.; Cossement, D.; Lafi, L.; Chahine, R. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (11), 2145–2151.

études postérieures à ces travaux de thèse (granulométrie du matériau, pression, température et temps).

La chaleur pouvant favoriser le déplacement plastique conduisant à la densification, des limites de température doivent être définies afin d'éviter toute dégradation des composants du matériau. En effet, sous pression et température élevée, des réactions chimiques peuvent avoir lieu transformant ainsi les unités fluorescentes du MOF (ou leur environnement). Notre but ici est de les préserver pour jouir de leurs propriétés photophysiques. Ainsi, le profil de décomposition thermique du MOF-205 a été étudié afin de définir la stabilité thermique. Comme en atteste la Figure III-5, l'analyse thermogravimétrique (ATG) montre deux pertes de masse caractéristiques.

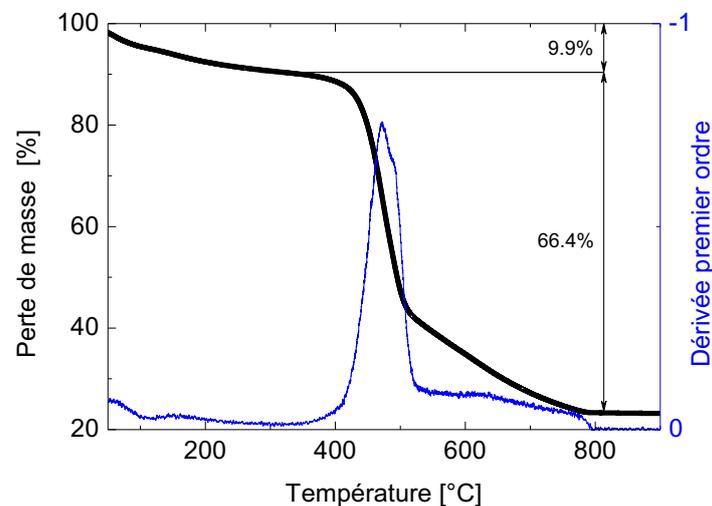


Figure III-5. Analyse thermogravimétrique du MOF-205 sous Ar avec une rampe de 5 °C.min⁻¹.

La première perte de poids continue de 9,9 % dans la plage de température de 30 à 350 °C correspond à la désorption des molécules adsorbées. La seconde perte drastique de 66,4 % survenant à 450 °C correspond à la décomposition totale du MOF vers l'oxyde ZnO. À partir de cette analyse, nous avons décidé de contraindre la température lors de la densification à une fenêtre opératoire située entre 30 °C et 200 °C, afin d'éviter toute détérioration du MOF au cours de ce processus.

La poudre activée de MOF-205 a été pressée sous 15 tonnes dans un moule Eurolab® de 13 mm de diamètre (Figure III-6) à température ambiante et à 100 °C pendant 20 minutes. D'après l'équation 1, ces paramètres représentent une pression de 1,1 GPa.

$$P = \frac{F}{S} \quad \text{III-1}$$

où F représente la force appliquée en N et S la surface de la pastille en m².

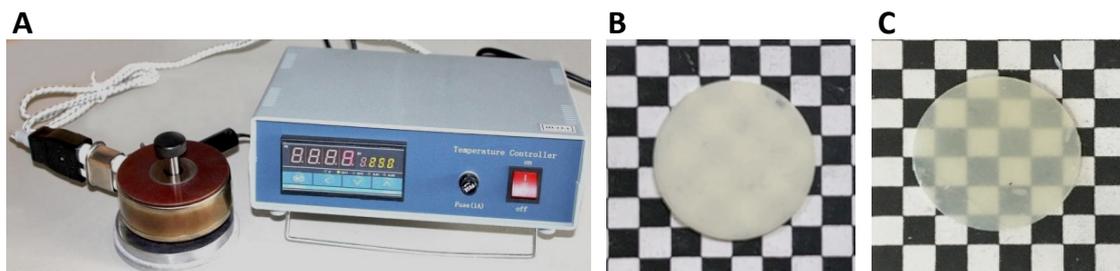


Figure III-6. (A) Dispositif de pressage sous pression et température Eurolab®. (B) Poudre de MOF-205 sous 15 t à température ambiante pendant 20 min (C) Poudre de MOF-205 sous 15 t à 100 °C pendant 20 min.

La pastille de gauche présente une épaisseur de $410 \pm 20 \mu\text{m}$ et une masse de 82 mg. La pastille de droite présente une épaisseur de $400 \pm 20 \mu\text{m}$ et une masse de 82 mg. En considérant les pastilles comme un cylindre parfait, il est alors possible d'estimer la densité du matériau en utilisant l'équation III-2

$$d \text{ (g.cm}^{-3}\text{)} = \frac{\text{Masse (g)}}{\text{Surface (cm}^2\text{)} \times \text{Taille (cm)}} \quad \text{III-2}$$

Une densité de $1,56 \pm 0,08 \text{ g.cm}^{-3}$ a alors été calculée, ce qui représente une augmentation remarquable de 300 % par rapport à la densité d'origine ($0,38 \text{ g.cm}^{-3}$)¹³⁵.

Qualitativement, les deux pastilles semblent densifiées. Cependant, la pastille de droite qui a subi un traitement thermique à 100 °C est translucide par rapport à celle de gauche.

La Figure III-7 représente la transmission en pourcentage en fonction de la longueur d'onde de la pastille de droite. Cette transmission augmente avec la longueur d'onde, mais reste toutefois assez faible. Elle sera discutée ultérieurement dans ce manuscrit.

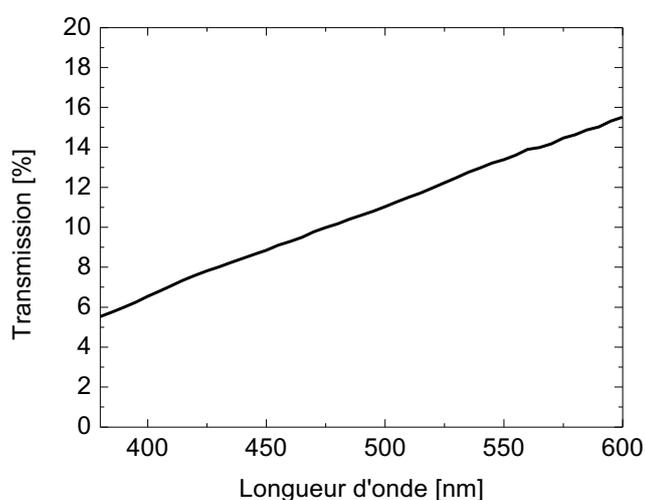


Figure III-7. Mesure en transmission de la pastille de MOF-205.

De plus, en partant d'une poudre blanche, nous obtenons un matériau légèrement jaunâtre. Ceci peut être expliqué par une densité importante de fluorophore absorbant dans le bleu. Il convient alors d'explorer les propriétés structurales et photophysiques de ce matériau.

3. Caractérisations

L'analyse par diffraction X n'a pas permis de révéler de plan de diffraction pour la pastille. Cela signifie que le MOF a subi une amorphisation complète suite à l'application simultanée de la pression et de la température. Cette observation est appuyée par les travaux de Zacharia *et al.*¹⁴⁹ sur le MOF-177. Ce MOF est sensiblement similaire au MOF-205, à la différence qu'il est composé uniquement du ligand H₃BTB.

Ces auteurs ont notamment été en mesure de réaliser un suivi par diffraction X en fonction de la pression appliquée. Les résultats présentés Figure III-8 B montrent une amorphisation de leur matériau avec l'augmentation de la densité.

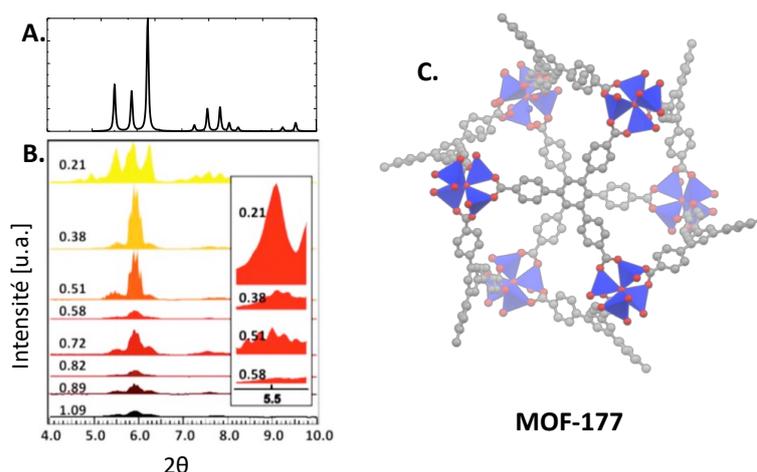


Figure III-8. (A) Diffractogramme rayons X du MOF-177 simulé à partir des données cristallographiques de Furukawa *et al.* (B) Diffractogrammes rayons X en fonction de la densité issue de Zacharia *et al.* (C) Structure du MOF-177.

Même si le matériau n'est plus cristallin, il présente des propriétés de fluorescence particulièrement intéressantes comme le suggère les clichés présentés Figure III-9.



Figure III-9. Pastille sous lumière visible (gauche) sous excitation UV en réflexion (milieu) et sous excitation UV en transmission (droite).

3.1. Photoluminescence

Comme abordé dans le chapitre II, le MOF-205 dans le DMF présente une émission centrée sur 380 nm avec une structure vibronique caractéristique du ligand dans sa forme diluée. La fluorescence des MOFs est susceptible de dépendre de leur environnement, des molécules invitées ou des impuretés piégées dans leur porosité⁹⁶. De plus, la fluorescence de ces matériaux est particulièrement sensible aux *stimuli* externes lorsqu'elle provient uniquement du ligand¹⁴⁴.

La Figure III-10 présente les spectres de photoluminescence du MOF-205 à une longueur d'onde d'excitation de 310 nm.

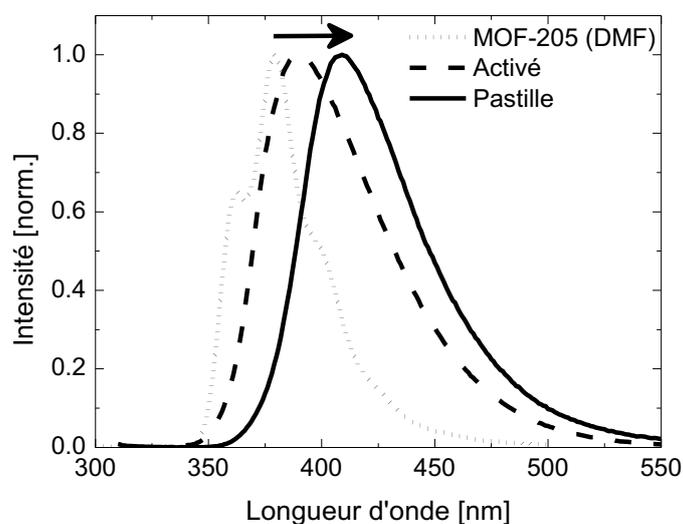


Figure III-10. Spectre d'émission du MOF-205 dans le DMF (pointillé), activé (pointillé large) et une fois pastillé (ligne continue).

Lors de l'activation, le matériau perd sa structure fine et présente alors une émission centrée sur une longueur d'onde plus élevée (394 nm). Le MOF-205 sous forme de pastille présente une photoluminescence (PL) sensiblement similaire dans la forme à celle du MOF-205 activé. Cependant il subit un décalage bathochromique de 15 nm pour émettre sous la forme d'une gaussienne centrée sur 409 nm.

Tableau III-3. Longueur d'onde d'émission et largeur à mi-hauteur du MOF-205 activé et pastillé.

	λ_{Em} [nm]	<i>FWHM</i> [nm]
Activé	394	62
Pastille	409	59

Plusieurs hypothèses sont alors proposées pour expliquer ce décalage en longueur d'onde. La première explication est que le matériau subit une amorphisation suite à l'application simultanée de la pression et de la température, comme expliqué précédemment. Toutefois cela

devrait avoir pour conséquence un élargissement du spectre d'émission, ce qui n'est pas le cas ici en comparant les largeurs à mi-hauteur (*FWHM*, *Full Width at Half Maximum*).

Cette augmentation pourrait être également expliquée par des recouvrements π plus importants entre les ligands dus à la densification du matériau et au rapprochement de ces derniers les uns vers les autres. *De facto*, le gap énergétique serait réduit à l'image du ligand sous sa forme solide (λ_{em} 452 nm) et aurait pour conséquence un décalage bathochrome.

Cette hypothèse est confirmée par une comparaison des déclin de fluorescence résolue en temps présentée Figure III-11.

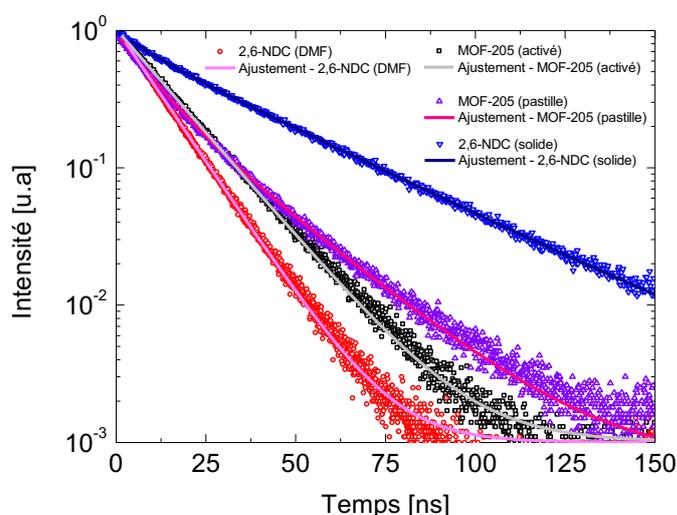


Figure III-11. Déclin de luminescence du 2,6-NDC dilué dans du DMF à 10⁻⁴ M (cercle rouge) et sous sa forme solide (triangle renversé bleu), du MOF-205 activé (carré noir) et pastillé (triangle violet). Les déclin sont obtenus suite à une excitation de 309 nm et observés à la longueur d'émission maximale du composé considéré. Les ajustements sont réalisés par une mono ou bi-exponentielle.

Les spectres du 2,6-NDC sous sa forme solide (bleu) et libre en solution (rouge), du MOF activé (noir) et du MOF pastillé (violet) ont été ajustés par une mono- ou bi-exponentielle afin de déterminer leurs temps de vie. Les résultats sont présentés dans le Tableau III-4.

Tableau III-4. Déclin de fluorescence du 2,6-NDC dilué (10⁻⁴ M dans du DMF) et solide, du MOF-205 activé et du MOF-205 pastillé.

Nom	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]	$\langle\tau\rangle$ [ns]	R ²
2,6-NDC (DMF)	-	11	11	0,999
MOF-205 (activé)	-	14,3	14,3	0,999
MOF-205 (pastille)	9,2 (52 %)	21 (47 %)	14,8	0,999
2,6-NDC (solide)	9,4 (12 %)	34,5 (88 %)	31,2	0,999

Le MOF-205 activé présente un temps de vie mono-exponentiel semblable au ligand dans sa forme libre en solution. Le MOF-205 sous forme de pastille présente lui un ajustement bi-exponentiel témoin d'un changement dans la désexcitation des fluorophores. En outre, il

présente une composante longue et une composante courte, à l'image du 2,6-NDC sous sa forme solide.

La première conclusion est que, sous l'effet de la pression et de la température, le matériau tend à s'amorphiser et favorise un réarrangement spatial des ligands. Ce réarrangement promeut une émission à une longueur d'onde supérieure, et ce, avec un décalage en longueur d'onde au maximum de l'ordre de 15 nm. Nous observons donc que l'étude par photoluminescence de la pastille donne des valeurs sensiblement similaires à celles du MOF-205 activé. Nous allons à présent voir si cette tendance est confirmée en radioluminescence.

3.2. Radioluminescence

La radioluminescence (RL) permet d'étudier les états excités par ionisation. Le processus d'ionisation est très différent de la PL car l'ionisation peut entraîner plusieurs changements dans la structure électronique et moléculaire de la matière. Cette disparité peut conduire à des différences dans la longueur d'onde d'émission et/ou dans la durée de vie¹⁰⁴. En générale l'excitation par ionisation donne lieu à des temps de vies plus long car comme expliqué dans le chapitre I, elle favorise la création statistique d'état singulet et triplet.

La Figure III-12A compare les spectres de PL, RL et CL. Le spectre RL est légèrement décalé vers le rouge (416 nm) par rapport aux spectres de PL et de CL qui eux se superposent parfaitement (409 nm). Ceci est expliqué par une réabsorption des photons dans le volume de la pastille. En effet, les spectres de CL et PL sont enregistrés en réflexion alors que le spectre de RL est enregistré en transmission. En normalisant au niveau du pied descendant à 450 nm les spectres s'alignent (Figure III-12B).

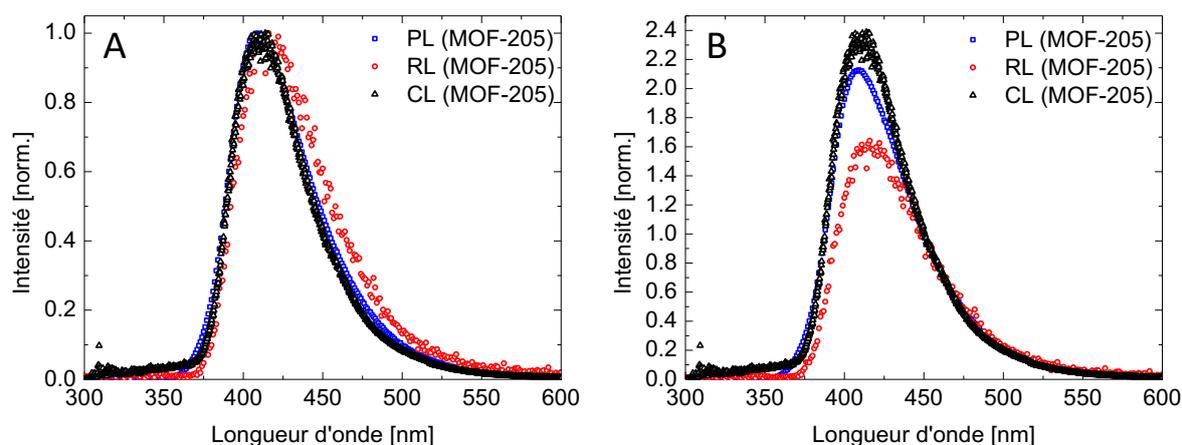


Figure III-12. (A) Spectres normalisés au maximum de photoluminescence (PL, carré bleu), radioluminescence (RL, cercle rouge) et de cathodoluminescence (CL, triangle noir) du MOF-205 pastillé. (B) Spectres normalisés à 450 nm de photoluminescence (PL, carré bleu), radioluminescence (RL, cercle rouge) et de cathodoluminescence (CL, triangle noir) du MOF-205 pastillé.

Avec une pastille non opaque, il devient alors particulièrement intéressant de s'intéresser aux rendements de scintillation et de les comparer à une référence. Dans le cadre de cette étude et pour être fidèles aux mesures de scintillation détaillées ci-après, nous avons fait le choix d'évaluer le rendement de scintillation par RL en transmission. Les résultats sont comparés à une référence commerciale, le scintillateur plastique BC-404 (Saint-Gobain Crystals & Detectors), de la même épaisseur et du même diamètre que la pastille de MOF-205. Les spectres d'émission sous excitation bêta d'une source de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ($3,17 \cdot 10^7$ Bq au 19/11/2020) sont présentés dans la Figure III-13 ci-dessous.

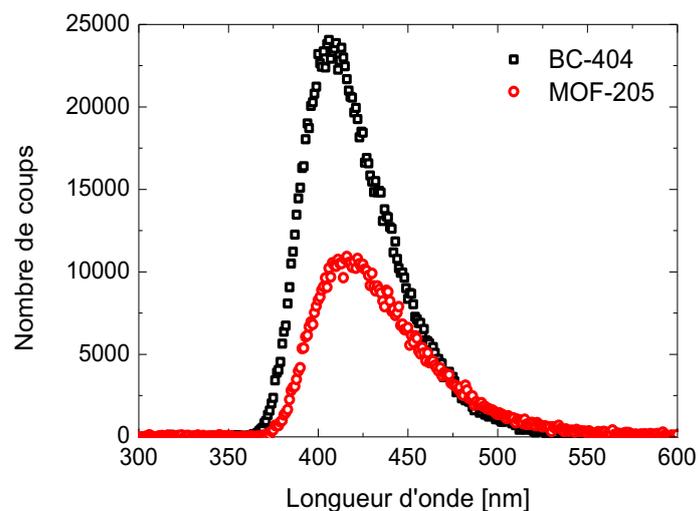


Figure III-13. Spectres de radioluminescence du BC-404 (carré noir) et du MOF-205 (cercle rouge) réalisés avec les mêmes paramètres expérimentaux en présence d'un émetteur bêta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ comme source d'excitation.

Comme l'aire sous la courbe représente un nombre de photons, il est possible d'estimer un rendement de scintillation relatif. La pastille de MOF-205 émet 55 % comparativement à la référence commerciale BC-404. D'après la description de Saint-Gobain¹⁵⁰, le BC-404 présente un rendement de 68 % par rapport à l'anthracène. Cela signifie que la pastille de MOF-205 présente un rendement de 37 % par rapport à l'anthracène en faisant une hypothèse de linéarité sur cette gamme de rendement. Comme l'anthracène a un rendement d'environ $15\,000 \text{ ph.MeV}^{-1}$ il est possible d'estimer le rendement de scintillation du MOF-205 pastillé à environ $5\,500 \text{ ph.MeV}^{-1}$.

Allendorf *et al.* revendiquent un rendement de scintillation pour le MOF-205 deux fois meilleur que le nôtre sous sa forme pastillée¹⁰⁴. Toutefois, il convient de se pencher sur leur méthode de caractérisation. Dans leur cas, les photons de scintillation sont collectés en réflexion après excitation X. Dans notre cas, la collecte de photons est faite en transmission suite à

¹⁵⁰ <https://www.crystals.saint-gobain.com/products/organic-scintillation-materials>

l'excitation d'une source $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ mettant en exergue les phénomènes de réabsorption et de diffusion, comme en atteste la mesure de transmission représentée Figure III-7. Leur rendement de scintillation est toutefois intéressant car il rend compte de la qualité intrinsèque du matériau à scintiller. Il convient également de noter que dans leur contribution à *SORMA WEST*, ils revendiquent un rendement de scintillation proche de celui de l'antracène (98 %) pour un hybride {MOF-205 + matrice polystyrène}. Toutefois, leur mode opératoire n'est pas spécifié. Il existe cependant un réel intérêt à effectuer une expérience de rendement de scintillation où les photons sont collectés en transmission, car c'est celui qui se rapproche le plus de l'application en scintillation « classique » avec un photomultiplicateur, en prenant en compte le volume complet du matériau.

Tableau III-5. Rendements de scintillation par rapport à l'antracène et estimation du rendement de scintillation en ph.MeV^{-1} du BC-404, du MOF-205 et du MOF-205 pastillé.

	Rendement de scintillation [% antracène]	Estimation ph.MeV^{-1}
BC-404	68	10 000
Pastille MOF-205	37	5 500
MOF-205	79	11 250

De ce fait, les observations précédentes donnent une borne inférieure au rendement de scintillation du MOF pastillé, celui-ci pouvant théoriquement atteindre celui du MOF-205. Dès lors les limitations à l'atteinte de ce rendement sont la réabsorption et la diffusion des photons de scintillation par le matériau. Théoriquement, il est donc possible d'augmenter ce rendement par l'obtention d'une pastille aux propriétés de transmission plus élevées.

À l'aide d'un montage disponible à l'Institut Lumière Matière de Lyon (Laboratoire du Pr. Christophe Dujardin), il a été possible de mesurer les temps de vie de radioluminescence après une excitation sous rayons X. Les résultats sont présentés ci-dessous Figure III-14.

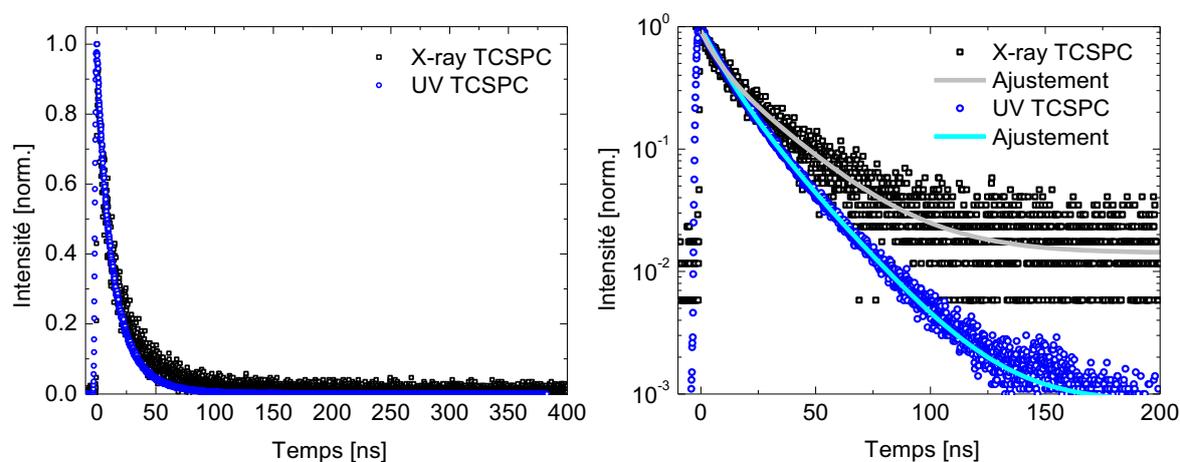


Figure III-14. Représentation linéaire (gauche) et logarithmique (droite) des déclin de photoluminescence du MOF-205 pastillé sous excitation X (noir) et sous excitation de 274 nm (bleu). La longueur d'onde d'observation est de 420 nm. Les ajustements bi-exponentiels associés sont représentés.

Les décroissances de photoluminescence après excitation UV (bleu) et après excitation X (noir) ont été ajustées par une bi-exponentielle afin de déterminer leur temps de vie. Les résultats sont présentés dans le Tableau III-6.

Tableau III-6. Déclin de fluorescence du MOF-205 pastillé sous excitation X et UV.

Nom	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]	$\langle\tau\rangle$ [ns]	R ²
MOF-205 (pastille) UV	9,2 (52 %)	21 (47 %)	14,8	0,999
MOF-205 (pastille) RX	7 (40 %)	25 (60 %)	17,8	0,991

L'ajustement permet de révéler la présence de deux composantes dans les mêmes ordres de grandeur suite à une excitation par rayons X. Cependant, la pondération de chaque contribution est différente. La composante longue est plus importante suite à l'ionisation par rayons X. En effet, suite à l'excitation par un rayonnement UV, nous observons majoritairement un peuplement des états singulet S_1 responsables d'une fluorescence prompte. *A contrario*, lors de l'excitation par ionisation, le peuplement des états triplet et singulet est statistique. Peuvent alors se produire différents phénomènes photophysiques plus lents impliquant les états triplet. Parmi ces phénomènes, la grande majorité sont des conversions inter-systèmes qui retombent sur l'état S_1 et qui engendrent une fluorescence dite retardée (*delayed fluorescence*). Dans le cas d'une excitation par rayons X, l'on s'attend généralement au peuplement d'états singulet. Dès lors cette composante plus longue peut être également expliquée par une résolution temporelle différente de la mesure en TCSPC. Il en résulte un ajustement légèrement biaisé qui expliquerait la composante plus longue. D'autres phénomènes concernant les états triplet et notamment l'Annihilation Triplet-Triplet (ATT) seront discutés ultérieurement dans ce manuscrit.

Les résultats exposés dans la première partie ont permis de justifier l'utilisation du MOF-205 pastillé comme scintillateur. Les caractéristiques photophysiques telles que la longueur d'onde d'émission ainsi que le temps de vie permettent ainsi d'envisager un couplage avec un photomultiplicateur. Ces premières conclusions ont été appuyées par un rendement de scintillation estimé à 5500 ph.MeV⁻¹.

La pastille présente donc sensiblement les mêmes propriétés de fluorescence ainsi que de temps de vie que le MOF-205 monocristallin, à la différence que sa mise en forme et sa densification permettent d'obtenir une pastille robuste aux propriétés de transmission faibles mais transposables à une application en scintillation. La mauvaise transmission à la longueur d'onde d'émission reste un inconvénient à ce stade mais il convient de rappeler que la pastille de MOF n'est composée que du MOF-205.

La suite de ce chapitre s'intéresse au comportement du matériau sous des rayonnements α , β et γ issus de radionucléides pour en découvrir les propriétés de scintillation. De plus, l'étude des temps de vie suite à une ionisation suggère la présence d'états triplet très intéressants car potentiellement responsables de mécanismes photophysiques pouvant entraîner des impulsions lumineuses plus ou moins longues selon les types de particules considérées. La discrimination de particules sur la base de la forme des impulsions (PSD, Pulse Shape Discrimination) devient alors une possibilité et sera explorée à la fin de ce chapitre.

Les résultats expérimentaux seront confrontés à la référence commerciale BC-404 et soutenus par simulation Monte-Carlo.

4. Scintillation

4.1. Dispositifs expérimentaux

4.1.1. Mesure de scintillation

Deux configurations expérimentales ont été choisies pour réaliser les mesures de scintillation. Elles sont représentées Figure III-15 et Figure III-16.

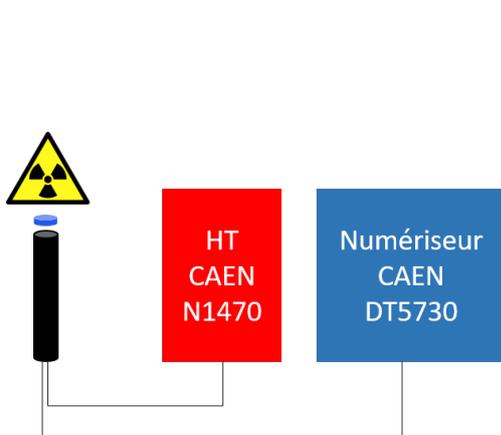


Figure III-15. Schéma expérimental pour les mesures de scintillation à un photomultiplicateur.

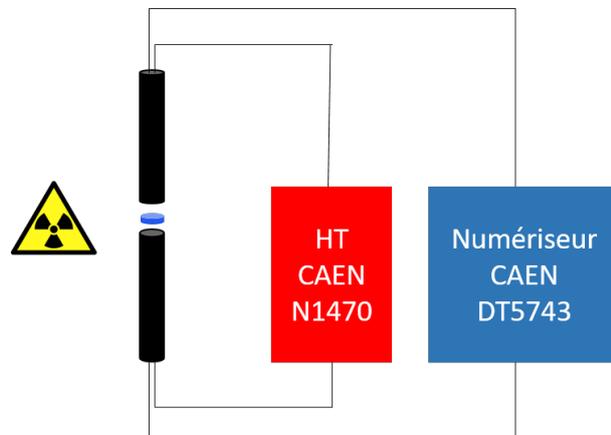


Figure III-16. Schéma expérimental pour les mesures de scintillation en coïncidence à deux photomultiplicateurs.

Le scintillateur (MOF-205 ou BC-404) est couplé à l'aide d'une graisse optique EJ-550 sur la photocathode bialkali d'un diamètre de 13 mm d'un tube photomultiplicateur (PMT) Hamamatsu R647. Le scintillateur et la fenêtre d'entrée du PMT présentent alors le même diamètre. Sa sensibilité s'étend de 300 à 650 nm avec un maximum d'efficacité quantique à 420 nm. Le PMT est alimenté par une haute tension, CAEN N1470 fonctionnant en mode négatif à -1200 V. Le système {scintillateur + PMT} est placé quasiment au contact avec une

source radioactive émettrice alpha (ou bêta), ou à environ 10 cm d'une source émettrice gamma. Le signal anodique alimente un numériseur CAEN DT5730B. L'intégralité du système {source + scintillateur + PMT} est placée dans une boîte imperméable à la lumière pour éviter tout signal parasite. L'acquisition est réalisée avec les paramètres temporels référencés dans le Tableau III-7.

Tableau III-7. Paramètres temporels pour les acquisitions en fonction du scintillateur.

Tension [V]	Fenêtre courte [ns]	Fenêtre longue [ns]	Seuil [mV]	Charge [pC/V]
1200	120	600	10,8	600

En raison de la taille modeste des scintillateurs, nous avons développé un montage expérimental de mesure en coïncidence (Figure III-16) pour évaluer l'impact des particules gamma. La méthode de la mesure en coïncidence présente deux intérêts majeurs : le bruit de fond est réduit, et les signaux numérisés sur chaque PMT proviennent du même évènement de scintillation. Cette méthode est de ce fait particulièrement adaptée à une mesure gamma où le bruit de fond peut être limitant. Son principe sera détaillé ultérieurement dans le chapitre IV. Le scintillateur est monté entre deux tubes photomultiplicateurs R647 alimentés par une haute tension CAEN N1470 fonctionnant en mode négatif, avec une tension appliquée de -1200 V. Les sorties anodiques sont reliées à un numériseur CAEN DT5743, et les mesures sont effectuées en coïncidence pour écarter le signal parasite intrinsèque à chaque PMT. Les fenêtres de coïncidence ont été prises avec une valeur de 15 ns. L'intégralité du montage expérimental {source + scintillateur + PMTs} est placée dans une boîte imperméable à la lumière pour éviter tout signal parasite. Les impulsions de scintillation ont ensuite été enregistrées.

4.1.2. Simulation MCNP6.2

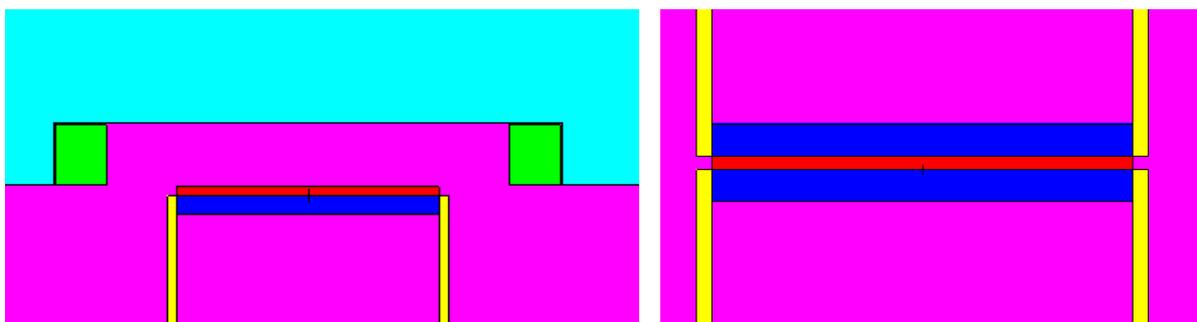


Figure III-17. Configurations à un photomultiplicateur (PMT) (gauche) et en coïncidence (droite) pour les simulations MCNP6.2. Légende des couleurs : en rouge, le scintillateur (MOF-205 pastillé ou BC-404). En bleu, la fenêtre du PMT. En vert, l'anneau de la source métallique. En jaune, l'armature du PMT. En rose, l'air.

Les simulations sont réalisées par Nicolas Dufour. La simulation Monte-Carlo permet de calculer des résultats numériques pour des problèmes qui ne peuvent être résolus par des

approches analytiques. En physique nucléaire, un code de simulation Monte-Carlo classique est MCNP, aujourd'hui dans sa version 6.2. Dans notre approche, les calculs MCNP6.2 portent sur les spectres de dépôt d'énergie. La simulation s'arrête à l'étape d'interaction et de dépôt d'énergie. Par conséquent, ni la scintillation ni le transport de photons ne sont simulés. Le nombre total de particules simulées a été choisi pour que les incertitudes sur les résultats atteignent 1 % ou moins. La géométrie simulée Figure III-17 est fondée sur les montages expérimentaux décrits précédemment (Figure III-15 et Figure III-16).

La simulation comporte le porte source, les couches de plastique pour les sources encapsulées, les PMTs, l'air environnant et le détecteur. Les PMTs ont été simulés uniquement à l'aide de leur fenêtre d'entrée et de leur armature, car nous considérons que la présence de dynodes et de pièces électroniques ont un effet négligeable sur les résultats de simulation.

4.2. Résultats

4.2.1. Particule alpha

Les pastilles étant assez fines, l'utilisation d'une source émettrice alpha semble particulièrement adaptée. Les émetteurs alpha ont une courte distance de pénétration dans la matière et, par conséquent, ionisent la pastille en déposant toute leur énergie, comme le montre la simulation Figure III-18A avec un pic d'absorption totale pour le BC-404 et le MOF-205.

Ce pic correspond à l'énergie de la particule. Par exemple, l'émetteur alpha ^{244}Cm présente deux énergies caractéristiques à 5,804 MeV (76,7 %) et 5,762 MeV (23,3 %) ³⁸. Avec cette énergie, les particules alpha sont donc entièrement arrêtées dans les 400 μm des deux scintillateurs (plus précisément 37 μm pour le MOF-205 et 45 μm pour le BC-404). Cette différence de pouvoir d'arrêt de l'alpha incident est expliquée par la densité plus élevée du MOF-205 pastillé par rapport à celle du BC-404 ($1,56 \pm 0,08$ contre 1,023). Il convient aussi de préciser que, comme les deux énergies des raies alpha sont très proches, nous ne serons en mesure d'observer qu'un seul pic élargi constitué des deux contributions, comme le démontre la simulation.

Expérimentalement, en raison de la résolution du détecteur et de la faible différence d'énergie entre les deux rayons alpha, nous nous attendons à ce que ce pic ait la forme d'un spectre de type gaussien. De plus, en tenant compte du *quenching* d'ionisation (Chapitre I) qui est classiquement rencontré avec les émetteurs alpha dans les scintillateurs plastiques (observation de 12 % de l'énergie totale environ), la valeur de cette gaussienne, conséquence du dépôt total des alpha du ^{244}Cm , devrait se trouver aux alentours de 560 keV ⁵⁴.

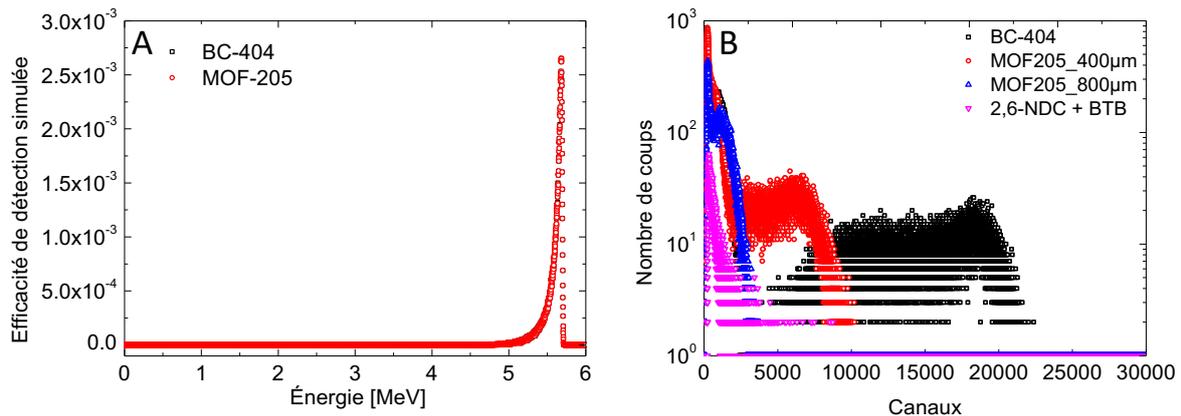


Figure III-18. (A) Efficacité de détection simulée en fonction de l'énergie d'un alpha de ^{244}Cm pour le BC-404 (noir) et le MOF-205 (rouge). (B) Histogramme de scintillation du BC-404 (noir), du MOF-205 [400 μm] d'épaisseur (rouge), du MOF-205 [800 μm] d'épaisseur (bleu) et d'une référence composée d'un mélange de 2,6-NDC et de H_3BTB (rose) en présence d'une source de ^{244}Cm .

Les résultats expérimentaux obtenus à l'aide d'une source ^{244}Cm ($2.42 \cdot 10^3$ Bq au 11/4/2020) sont représentés dans la Figure III-18 B. Une pastille de référence a également été réalisée afin d'apporter un point de comparaison supplémentaire. Il s'agit d'une pastille composée d'un mélange molaire des ligands précurseurs scintillants (BTB + NDC). Ce mélange a été pressé et chauffé dans les mêmes conditions que le MOF-205 activé. La pastille résultante présente une épaisseur de $410 \pm 20 \mu\text{m}$ et un aspect opaque. L'histogramme de scintillation (rose) ne met pas en lumière une sensibilité aux particules alpha. Bien que scintillante, le caractère opaque de cette pastille se révèle être une barrière pour la détection, d'où la nécessité d'obtenir des matrices transparentes (translucide concernant la pastille de MOF-205).

Les histogrammes de scintillation du BC-404 et du MOF-205 présentent tous deux une absorption complète du ^{244}Cm sous la forme d'une gaussienne centrée vers les canaux 18500 et 6500. Cependant, en comparant les rendements de scintillation du MOF-205 par rapport à ceux du BC-404 ($\text{LY} : \text{Light Yield} ; \text{LY}_{\text{MOF-205}} = 57 \% \text{LY}_{\text{BC-404}}$) présentés section 3.2, cette gaussienne devrait être attendue à une valeur plus élevée (≈ 10000 canaux).

Une hypothèse possible est la perte de photons due à la diffusion et à la réabsorption dans le MOF-205. En effet, celui-ci n'est pas aussi transparent que le scintillateur plastique BC-404 (Figure III-19). La mesure en transmission présentée Figure III-7 confirme bien cette hypothèse. A la longueur d'onde de 420 nm, seuls 8 % des photons sont susceptibles de traverser intégralement le matériau. Cette mesure est toutefois à nuancer car dans le cas de l'application en scintillation, la pastille est couplée directement au détecteur avec de la graisse optique. *De facto*, la transmission est meilleure que les 8 % présentés sans pouvoir être déterminée avec précision pour autant.

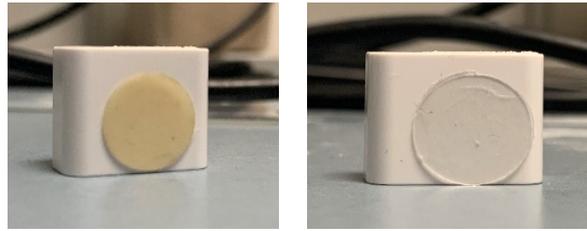


Figure III-19. Photo de MOF-205 pastillé (gauche) et du BC-404 (droite).

Ceci a été vérifié en mesurant une pastille deux fois plus épaisse, préparée dans les mêmes conditions expérimentales. L'histogramme de scintillation (courbe bleue) de cette pastille de $800 \pm 20 \mu\text{m}$ montre un maximum très proche du bruit de fond généré par le photomultiplicateur. Cette mesure souligne l'importance de la transparence pour la collecte de photons de scintillation.

L'autre hypothèse concerne le pouvoir d'arrêt plus élevé du MOF-205 par rapport au BC-404. Celui-ci conduit à une interaction encore plus localisée, amplifiant ainsi la perte de lumière due au *quenching*.

Pour corroborer cette hypothèse et continuer d'explorer les propriétés de cette pastille, des acquisitions bêta ont été réalisées.

4.2.2. Particules bêta

Les spectres d'émission bêta sont continus et les particules bêta présentent des parcours plus profonds dans la matière que les particules alpha. Ceci peut entraîner un dépôt partiel d'énergie dans le détecteur en fonction de l'énergie incidente. Pour cette étude, trois radionucléides bêta ont été sélectionnés en fonction de leur énergie. Les efficacités de détection et les spectres expérimentaux sont représentés Figure III-20.

La simulation MCNP6.2 s'arrête à l'interaction particule-matière et au dépôt d'énergie. Elle ne simule aucun phénomène de luminescence ni aucune propagation de la lumière. Par conséquent, des spectres de simulation similaires peuvent conduire à des spectres expérimentaux différents, comme c'est le cas pour l'alpha du ^{244}Cm vu précédemment. Les divergences proviennent principalement de la génération et de la propagation des photons de scintillation. Dès lors, ils serviront principalement à déterminer le dépôt maximum d'énergie dans le détecteur considéré et à le comparer à la valeur maximale expérimentale.

La Figure III-20 A représente l'efficacité de détection simulée du ^{60}Co dans le BC-404 et dans le MOF-205 pastillé. Le ^{60}Co possède une particule bêta d'une énergie moyenne de 95 keV pour un maximum de 317 keV. Il dépose quasiment l'intégralité de son énergie avec un dépôt maximum pour les deux détecteurs de 280 keV.

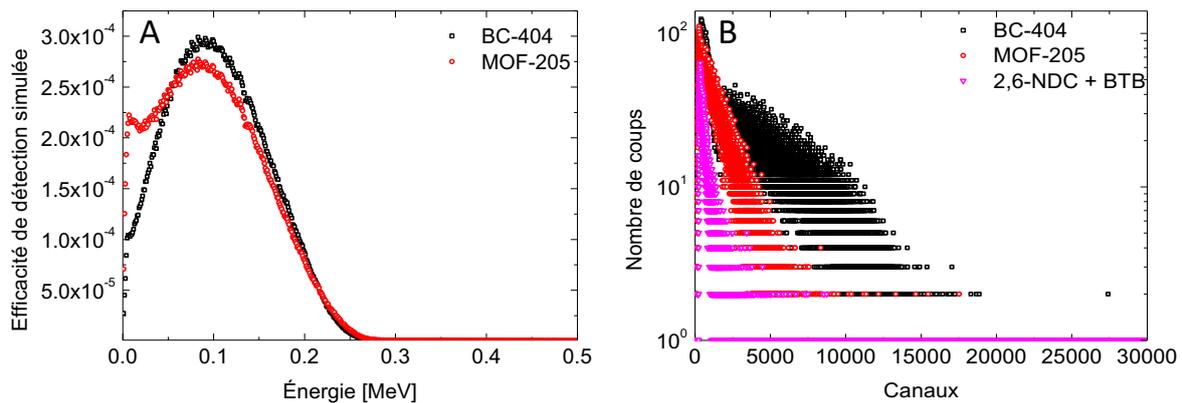


Figure III-20. (A) Efficacité de détection simulée en fonction de l'énergie d'un bêta de ^{60}Co pour le BC-404 (noir) et le MOF-205 (rouge). (B) Histogramme de scintillation du BC-404 (noir), du MOF-205 pastillé (rouge) et d'une référence composée d'un mélange de 2,6-NDC et de H_3BTB (rose) en présence d'une source de ^{60}Co .

Les histogrammes de scintillation obtenus à l'aide d'une source de ^{60}Co ($3,17 \cdot 10^3$ Bq au 11/19/2020) sont représentés Figure III-20 B. Comme précédemment, la pastille composée d'un mélange des ligands constitutifs du MOF (courbe rose) montre un nombre de coups négligeable par rapport au MOF-205 pastillé et au BC-404.

Les spectres expérimentaux suggèrent une distribution continue pour les deux détecteurs avec un maximum à 6000 canaux pour le MOF et 13000 canaux pour le BC-404. Corrélés à la simulation, cela signifie que ces points correspondent à une énergie de 280 keV.

La réponse en canaux étant dépendante du dépôt d'énergie, le passage à un radionucléide plus énergétique devient de ce fait pertinent. La Figure III-21 A présente l'efficacité de détection du ^{36}Cl dans le BC-404 et dans le MOF-205 pastillé. Par désintégration, le ^{36}Cl émet une particule bêta d'une énergie moyenne de 316 keV pour un maximum de 709 keV. Contrairement au ^{60}Co , le dépôt d'énergie diffère entre le MOF-205 et le BC-404. De par sa densité et son pouvoir d'arrêt plus importants, il est de 640 keV pour la pastille et de 610 keV dans le scintillateur plastique.

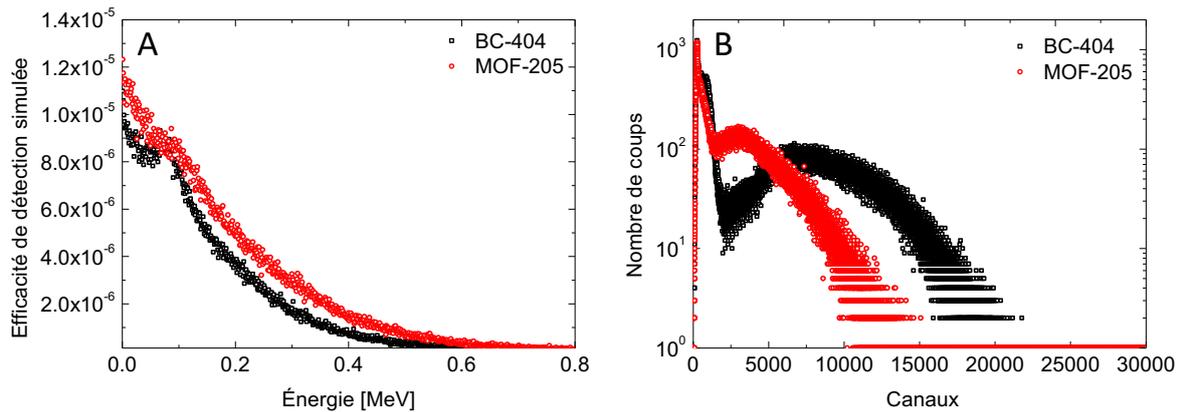


Figure III-21. (A) Efficacité de détection simulée en fonction de l'énergie d'un bêta de ^{36}Cl pour le BC-404 (noir) et le MOF-205 (rouge). (B) Histogramme de scintillation du BC-404 (noir), du MOF-205 pastillé (rouge) en présence d'une source de ^{36}Cl .

Les histogrammes de scintillation obtenus à l'aide d'une source de ^{36}Cl ($6,47 \cdot 10^3$ Bq au 11/19/2020) sont représentés Figure III-21 B. L'utilisation d'un radionucléide plus énergétique montre effectivement une augmentation dans la réponse en canaux, révélatrice d'un dépôt d'énergie plus important dans les détecteurs.

Les spectres expérimentaux suggèrent une distribution continue pour les deux détecteurs avec un moyen maximum à 12500 canaux pour le MOF-205 pastillé et 19000 canaux pour le BC-404.

Il devient alors pertinent de s'intéresser à une mesure en présence d'un radionucléide plus énergétique. Le choix s'est porté sur une source de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ($5,01 \cdot 10^3$ Bq au 11/19/2020). Ce radionucléide est à l'équilibre séculaire. Il émet des particules bêta de haute énergie relatives au strontium et à l'yttrium. La désintégration du ^{90}Sr a une énergie moyenne de 196 keV et un maximum de 546 keV, alors que celle de l' ^{90}Y a une énergie moyenne de 927 keV et un maximum de 2279 keV.

Cependant, il convient de noter que le passage à un émetteur plus énergétique ne permet pas de relever de changement notable, ni dans l'intensité, ni dans la forme du spectre par rapport au ^{36}Cl (Figure III-22).

Pour mieux comprendre, la Figure III-22 A présente l'énergie de détection simulée par une source de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ dans les détecteurs. Les deux spectres de dépôt d'énergie sont sensiblement similaires à la fois en forme et en intensité. Au contraire des deux radionucléides précédents, il est peu évident d'estimer un dépôt maximal dans les scintillateurs du fait des particules bêta de haute énergie qui les traversent : nous pouvons considérer qu'après 700 keV, les événements dans les détecteurs deviennent statistiquement peu probables.

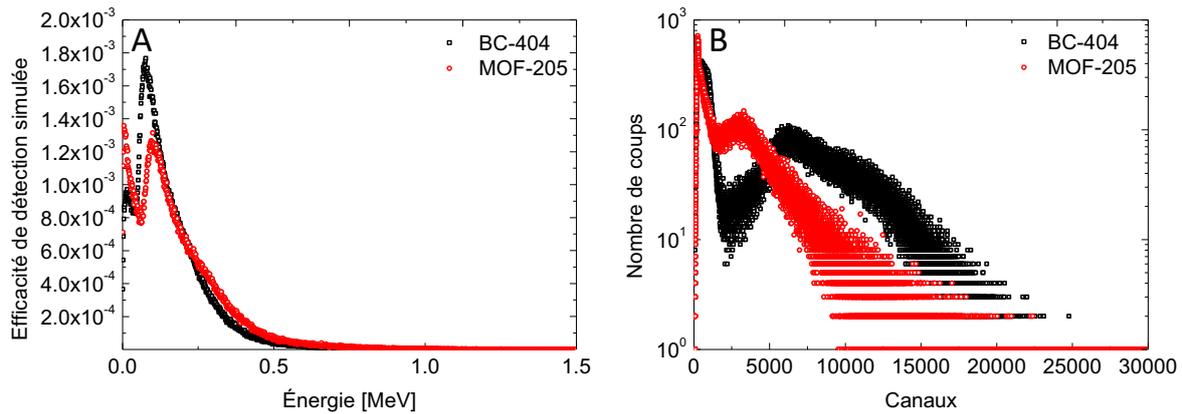


Figure III-22. (A) Efficacité de détection simulée en fonction de l'énergie d'un bêta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ pour le BC-404 (noir) et le MOF-205 (rouge). (B) Histogramme de scintillation du BC-404 (noir), du MOF-205 pastillé (rouge) en présence d'une source bêta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

Ceci est confirmé par les mesures expérimentales (Figure III-22 B) qui présentent des spectres continus avec des maximums sensiblement similaires aux spectres enregistrés précédemment avec la source de ^{36}Cl (dépôt maximal simulé à 610 keV et 640 keV pour le BC-404 et le MOF-205 pastillé). Comme la réponse en canaux est liée aux dépôts d'énergie, cela signifie que les dépôts d'énergie dans les détecteurs sont approximativement égaux en passant du ^{36}Cl au $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. Dès lors, cela confirme bien que la génération d'une quantité moindre qu'espérée de photons de scintillation provient en fait d'un dépôt partiel à l'intérieur de la pastille.

La source de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ paraît de ce fait inadaptée à la caractérisation de scintillateurs aussi fins.

4.2.3. Photons gamma

La détection gamma, jusqu'à présent inaccessible pour la caractérisation des MOFs en raison des trop faibles densités mises en jeu, devient possible grâce à l'augmentation conséquente de la masse volumique (de $0,38$ à $1,56 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). L'utilisation de pastilles devient de ce fait pertinente. Il convient alors de décrire les phénomènes physiques suite à l'interaction entre photons de haute énergie (γ) et la matière.

Interaction gamma-matière

Le rayonnement gamma est un rayonnement électromagnétique provenant de la désexcitation d'un noyau : le noyau retourne dans son état fondamental en émettant un ou plusieurs rayonnements gamma. Les états d'excitation des noyaux étant discrets, le spectre d'émission gamma est un spectre de raies dont la détection permet l'identification du radionucléide émetteur. Le rayonnement gamma ne possède ni masse ni charge électrique, il

est donc indirectement ionisant. À titre d'exemple, nous pouvons notamment citer le rayonnement gamma émis par l' ^{241}Am à 59,5 keV ou encore celui émis par le ^{133}Ba à 80 et 356 keV, les deux émetteurs gamma de plutôt faible énergie que nous allons étudier ici.

De manière macroscopique, nous pouvons considérer l'atténuation d'un flux de photons comme une atténuation linéique :

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot x} \quad \text{III-3}$$

Où $I(x)$ est la fluence du faisceau des photons en sortie de la matière traversée en cm^{-2} , I_0 est la fluence du faisceau de photons incidents en cm^{-2} , μ est le coefficient d'atténuation linéique du matériau en cm^{-1} et x est l'épaisseur de matériau traversé en cm. Par définition, le coefficient d'atténuation linéique est égal à la densité atomique multipliée par la probabilité d'interaction conduisant à la perte du photon incident, ou section efficace. Nous remarquons donc une dépendance avec la densité du matériau, de sorte que nous préférons utiliser le coefficient d'atténuation massique $\frac{\mu}{\rho}$, ce qui donne l'équation suivante :

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\frac{\mu}{\rho} \cdot \rho \cdot x} \quad \text{III-4}$$

où $\frac{\mu}{\rho}$ est le coefficient d'atténuation massique en $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et ρ est la masse volumique du matériau considéré en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Le coefficient d'atténuation massique est composé de l'ensemble des interactions microscopiques entraînant la génération d'un signal électronique secondaire, différent d'un coefficient d'interaction massique prenant en compte les diffusions élastiques comme la diffusion Rayleigh. Les interactions microscopiques ainsi considérées sont : l'effet photoélectrique, la diffusion Compton et la création de paires.

Effet photoélectrique

L'effet photoélectrique (PE) désigne l'interaction d'un rayonnement électromagnétique avec un électron atomique du milieu, conduisant à une transmission totale de l'énergie du photon à l'électron. Cet électron est alors éjecté du cortège de son noyau avec une énergie égale à la différence entre l'énergie du photon incident et l'énergie de liaison. L'énergie de liaison n'est pas pour autant perdue, car des réarrangements électroniques peuvent conduire à l'émission d'un rayon X d'énergie égale à celle de liaison.

$$E_{e^-} = E_\gamma - E_{\text{liaison}} \quad \text{III-5}$$

Où E_{e^-} est l'énergie de l'électron après interaction en eV (l'unité SI est en joule mais par convenance dans le domaine on utilise l'électronvolt. $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$), E_γ est l'énergie du photon incident en eV et $E_{liaison}$ est l'énergie de liaison de l'électron à son cortège électronique en eV. Nous notons que la section efficace de l'effet photoélectrique est proportionnelle à l'équation suivante, déterminée empiriquement :

$$\sigma \propto \frac{Z^\alpha}{E_\gamma^\beta} \quad \text{III-6}$$

Où Z est le numéro atomique du milieu, α et β sont des facteurs empiriques. Les valeurs annoncées dans la littérature varient entre 3 et 5 pour les deux facteurs. Nous notons donc que la section efficace de l'effet photoélectrique est fortement dépendante du numéro atomique du milieu et de l'énergie du photon incident. Par ailleurs, pour un milieu donné, la section efficace diminue lorsque l'énergie du photon augmente.

Diffusion Compton

La diffusion Compton décrit la diffusion inélastique entre un photon et un électron du milieu, conduisant à l'ionisation de l'atome cible. Lors de cette interaction, le photon incident transmet une partie de son énergie à un électron, ce qui lui permet d'être arraché de son cortège électronique. Le photon est diffusé dans une direction différente de sa direction d'origine, avec une énergie moindre. Le bilan énergétique est alors décrit selon l'équation suivante :

$$E_{e^-} = E_\gamma - E_{\gamma'} - E_{liaison} \quad \text{III-7}$$

Où E_{e^-} est l'énergie de l'électron après interaction en eV, E_γ est l'énergie du photon incident en eV, $E_{\gamma'}$ est l'énergie du photon diffusé et $E_{liaison}$ est l'énergie de liaison de l'électron à son cortège électronique en eV. Nous notons que la section efficace de la diffusion Compton est proportionnelle à la densité du matériau, dépend peu du numéro atomique du milieu, et évolue en fonction de l'énergie du rayonnement incident selon la relation suivante :

$$\sigma \propto \frac{1}{E_\gamma} \quad \text{III-8}$$

Création de paires

Contrairement aux deux effets précédents, la création de paires (ou matérialisation) est un processus d'interaction entre un photon incident et le champ coulombien d'un atome. Lors de l'interaction, le rayonnement gamma s'annihile, et se matérialise alors un électron, noté e^- , et son antiparticule noté e^+ , un positron. Dès lors, l'énergie du photon incident doit être au moins supérieure à la somme des masses au repos des deux particules générées pour que cette

réaction se produise. Étant particule et antiparticule, les masses sont égales, et le seuil de réaction pour la création de paires est donc de 1022 keV.



Toute énergie restante après le retrait des 1022 keV est distribuée sous forme d'énergie cinétique aux deux particules. Nous notons que le positron va s'annihiler avec un électron du milieu, après avoir suffisamment été ralenti dans la matière. Cette annihilation conduit à la formation de deux rayonnements gamma de 511 keV, émis dans des directions opposées.

La section efficace de cet effet est notamment proportionnelle au carré du numéro atomique des atomes du milieu et n'est prédominante qu'à partir de valeurs en énergie dépassant les 5 MeV.

De manière générale la création de paires est négligée pour nos recherches, l'effet PE et envisageable dû à la présence de métaux de transition et à l'augmentation de la densité.

Spectres gamma

La détection de rayonnements gamma paraît ambitieuse au regard de la taille de nos détecteurs. En effet, une telle détection nécessite généralement un grand volume ou des densités élevées. De ce fait, et théoriquement, ils paraissent peu enclins à cette mesure. Pour satisfaire au mieux aux exigences imposées par les volumes et les densités des détecteurs, nous nous sommes donc intéressés à deux sources gamma : ^{241}Am ($E_{\gamma} = 59 \text{ keV}$) et le ^{133}Ba ($E_{\gamma} = 81 \text{ keV}$ (33,3 %) et 356 keV (62,0 %)). Il s'agit d'émetteurs de faible énergie susceptibles de mieux interagir avec le BC-404 et le MOF-205.

L'efficacité de détection simulée pour ^{241}Am est représentée Figure III-23A. Contrairement aux efficacités de détection simulées pour les émetteurs bêta, de fortes disparités existent entre le MOF-205 et le BC-404 par rapport aux rayonnements gamma. La région entre 0 et 12 keV est caractéristique d'un front Compton. Elle est présente dans des intensités sensiblement similaires pour le MOF-205 pastillé et le BC-404. Toutefois, en raison de sa densité plus élevée, le MOF est plus sensible que le BC-404 aux rayons gamma. Le pic d'absorption totale notable de 59 keV dans la simulation confirme cette hypothèse.

Dès lors, il devrait exister des hétérogénéités dans les spectres expérimentaux. Ces derniers ont pu être enregistrés par un montage en coïncidence propice à la collecte des photons de scintillation générés par une interaction gamma.

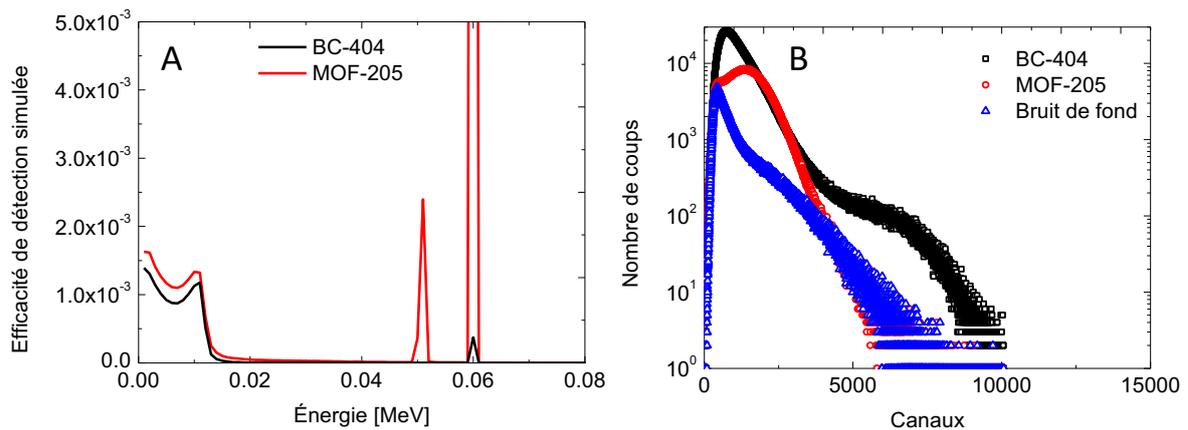


Figure III-23. (A) Efficacité de détection simulée en fonction de l'énergie d'un gamma d'²⁴¹Am pour le BC-404 (noir) et le MOF-205 (rouge). (B) Histogramme de scintillation du BC-404 (noir), du MOF-205 pastillé (rouge) en présence d'une source d'²⁴¹Am.

Les histogrammes de scintillation obtenus à l'aide de l'²⁴¹Am sont présentés Figure III-23 B. La source radioactive étant également un émetteur alpha, une fine couche de papier est placée entre la source et le détecteur pour éviter toute interaction parasite.

Comme attendu, les spectres du BC-404 et du MOF-205 pastillé présentent des divergences notables en scintillation. En s'appuyant sur la simulation, le BC-404 semble être composé d'un front Compton. Au contraire, le MOF-205 semblerait être composé d'un spectre de forme gaussienne proche du bruit de fond du photomultiplicateur. Si un pic d'absorption totale bien séparé est difficilement imaginable, il est possible d'interpréter ce spectre par une convolution des contributions du front Compton et du pic d'absorption totale. Le maximum de ce spectre est alors attribué au gamma de 59 keV.

Comme l'énergie considérée est faible et donc proche du bruit de fond, nous avons utilisé un assemblage en coïncidence pour approfondir notre interprétation et nous astreindre des événements parasites. La Figure III-24 représente le taux de comptage en fonction de la charge de l'impulsion.

La comparaison entre les formes des deux spectres montre également des divergences. Le MOF-205 laisse deviner deux contributions. Jusqu'à présent, la meilleure explication est qu'en raison de la mauvaise résolution de notre chaîne de mesure, il n'est pas possible de séparer correctement le front Compton du pic d'absorption totale, menant à une convolution des deux distributions correspondantes.

Cette hypothèse est confortée en comparant les charges d'impulsion au taux de comptage le plus élevé. Comme le gamma interagit plus dans la pastille de MOF que dans le BC-404, il dépose une quantité plus importante d'énergie et donc, des charges d'impulsions plus élevées

devraient en résulter. À son taux de comptage maximum, le BC-404 a une charge d'impulsion de 3,5 pC là où le MOF-205 pastillé présente une charge d'impulsion de 6,5 pC.

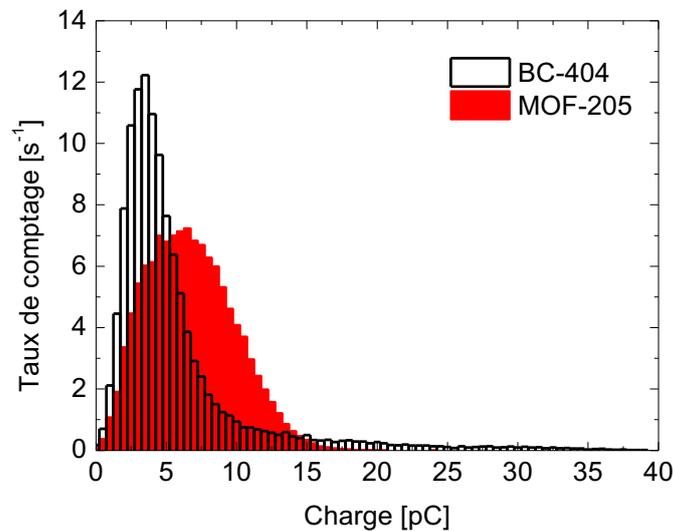


Figure III-24. Histogramme du taux de comptage en fonction de la charge de l'impulsion effectuée en coïncidence du BC-404 (noir) et du MOF-205 (rouge) en présence d'une source d' ^{241}Am .

Cette tendance a également été observée pour le ^{133}Ba . L'efficacité de détection simulée est représentée Figure III-25 A. La région comprise entre 0 et 200 keV est caractéristique d'un front Compton. Elle est visible pour le BC-404 ainsi que pour le MOF-205. Comme précédemment avec ^{241}Am , le MOF-205 pastillé présente une sensibilité accrue au gamma au contraire du BC-404. Il en résulte l'apparition d'un pic d'absorption totale à 356 keV.

Les histogrammes de scintillation obtenus avec un PMT et en présence du ^{133}Ba ($1,96 \cdot 10^7$ Bq au 11/19/2020) sont représentés Figure III-25 B.

Le BC-404 possède une forme similaire à celle enregistrée avec ^{241}Am . D'après les simulations, il semblerait qu'il s'agisse de la contribution de la diffusion Compton.

Concernant le spectre du MOF-205 pastillé et contrairement à ^{241}Am , il est possible de distinguer deux contributions. La première hypothèse est qu'un pic d'absorption totale à 356 keV devrait être visible. Expérimentalement, il a été difficile de l'étudier et aucune conclusion formelle n'a pu être tirée même après l'enregistrement de 10 millions de coups.

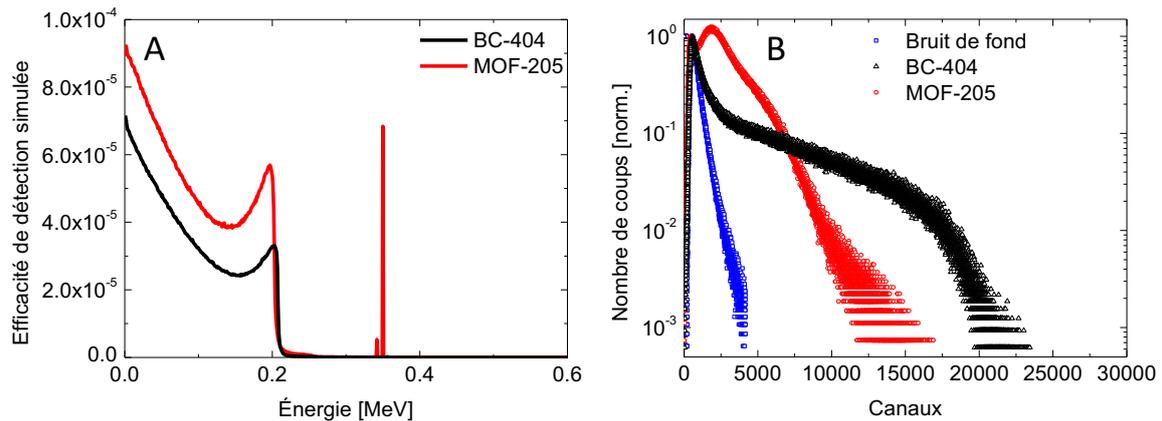


Figure III-25. (A) Efficacité de détection simulée en fonction de l'énergie d'un gamma de ^{133}Ba pour le BC-404 (noir) et le MOF-205 (rouge). (B) Histogramme de scintillation du BC-404 (noir), du MOF-205 pastillé (rouge) et acquisition d'un bruit de fond (bleu) en présence d'une source de ^{133}Ba

Cependant, nous estimons que le premier maximum aux alentours du canal 1900 correspond à la contribution du pic d'absorption totale du gamma de 81 keV. En faisant un comparatif avec la valeur des canaux atteinte pour le ^{241}Am (1350 canaux), il semblerait bien que la deuxième contribution soit celle du pic d'absorption totale du gamma de 356 keV.

L'histogramme du taux de comptage en coïncidence en fonction de la charge de l'impulsion confirme une meilleure sensibilité au gamma pour le MOF-205 pastillé mais ne permet pas de conclure sur le pic d'absorption totale à 356 keV du ^{133}Ba (Figure III-26).

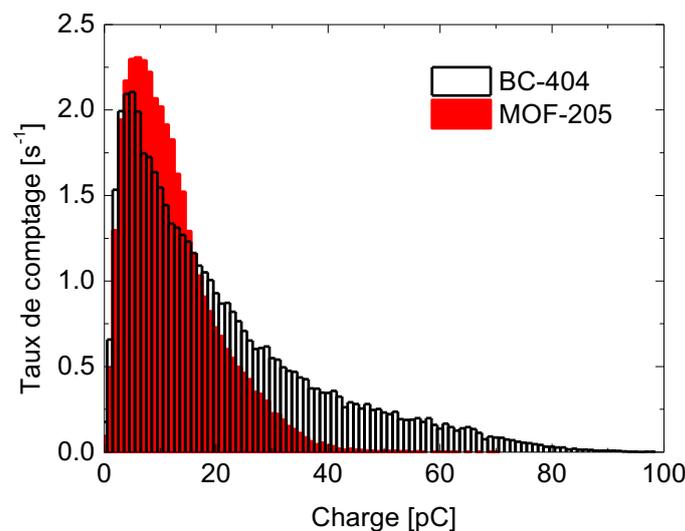


Figure III-26. Histogramme du taux de comptage en fonction de la charge de l'impulsion effectué en coïncidence du BC-404 (noir) et du MOF-205 (rouge) en présence d'une source de ^{133}Ba .

4.3. Étalonnage

En considérant à la fois la simulation et les données expérimentales, il est alors possible d'établir une courbe d'étalonnage en faisant un parallèle avec le spectre alpha du ^{244}Cm , les émetteurs bêta du ^{60}Co et du ^{36}Cl et les émetteurs gamma tels que l' ^{241}Am et le ^{133}Ba .

Plusieurs moyens sont pris en compte pour déterminer l'énergie maximale en fonction du radionucléide considéré. Pour le ^{244}Cm , le point a été lu comme la valeur moyenne de la gaussienne en tenant compte d'un *quenching* d'ionisation de 12 %. Concernant les distributions bêta, le point final de dépôt d'énergie est lu comme la valeur moyenne entre la première valeur qui atteint zéro et la dernière. Enfin, pour les émetteurs gamma, le maximum correspondant au pic d'absorption totale est pris en compte. Par conséquent, et validé par les simulations, ces points ne sont pris en compte que pour l'étalonnage du MOF-205 pastillé.

La Figure III-27 présente la valeur maximale atteinte en canaux en fonction du dépôt maximal d'énergie simulée correspondant pour le BC-404 et le MOF-205 fritté en fonction des différents radionucléides étudiés.

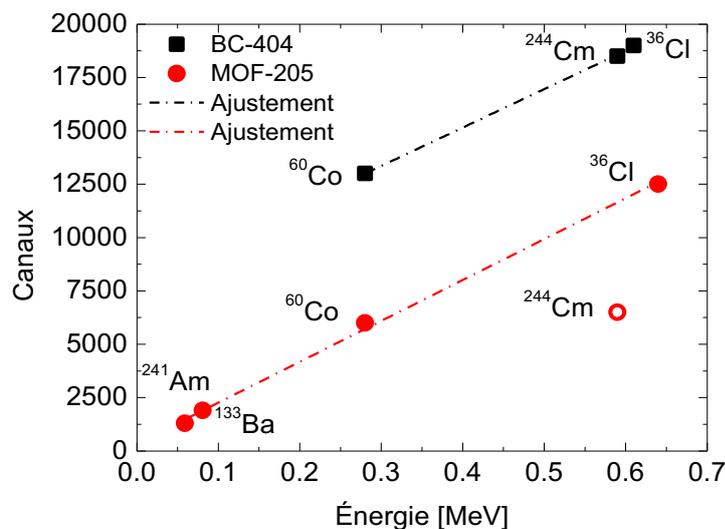


Figure III-27. Énergie maximum en canaux en fonction de l'énergie maximale déposée simulée par radionucléide pour le BC-404 (noir) et le MOF-205 (rouge).

Pour le BC-404, il est possible d'affirmer avec confiance que le modèle s'ajuste de manière satisfaisante, car la courbe de tendance passe par les trois points avec un facteur R^2 de 0,9998. Ceci confirme notre méthode de détermination du point final bêta. Concernant le MOF-205, le modèle semble cohérent à l'exception du ^{244}Cm . Cela confirme l'hypothèse précédente selon laquelle le *quenching* est plus important dans le MOF que dans le BC-404. L'énergie lue est donc inférieure à 560 keV et se rapproche vraisemblablement des 350 keV d'après notre

ajustement. Nous pouvons estimer que pour cette pastille, le *quenching* d'ionisation est d'environ 6 %.

Il est important de noter que la tendance est remarquablement linéaire, même à basse énergie. Cependant, il est connu que les scintillateurs organiques et inorganiques ne sont pas linéaires en fonction de l'énergie incidente. Cet effet est d'autant plus visible en dessous de 100 keV¹⁵¹.

L'étalonnage en énergie d'une chaîne de mesure où le détecteur est un MOF reste toutefois bien au-delà de la portée de ces travaux de thèse. En effet, la scintillation des MOFs est encore une thématique récente. Elle nécessite donc une exploration plus approfondie des matériaux et de leur comportement pour tirer des conclusions cohérentes. Comme indiqué en début de chapitre, ce travail démontre toutefois la possibilité d'analyser des MOFs scintillants avec des radioisotopes classiquement utilisés en scintillation plastique et sans influence dramatique du facteur de forme.

5. Discrimination entre particules

Après avoir exploré les performances de scintillation du MOF-205 pastillé et démontré sa sensibilité aux rayonnements α , β et γ , nous avons tenté d'approfondir l'étude de ses propriétés en évaluant sa faculté à discriminer les particules incidentes.

Il existe plusieurs manières de discriminer des particules. Dans le cadre de ce manuscrit nous présentons la méthode PSD (*Pulse Shape Discrimination*, PSD).

5.1. Méthode d'intégration de charge

La PSD est une discrimination en fonction de la forme de l'impulsion lumineuse créée après ionisation.

Selon la masse et la charge de la particule ionisante, le transfert d'énergie linéique va différer. Avec une masse ou une charge plus grande, la densité d'ionisation au sein du matériau devient également plus importante. La génération d'états triplet étant statistique, c'est cette densité qui va permettre de différencier l'ionisation provenant de deux particules à dE/dx différents. En effet à dE/dx élevé, l'annihilation triplet-triplet conduisant à la fluorescence retardée (*delayed fluorescence*, chapitre I) sera favorisée. Par intégration de la charge, il devient donc possible de reconnaître la nature de la particule à l'origine de l'interaction : c'est la discrimination. Cette méthode s'oppose à la discrimination dite morphologique (typiquement *phoswich*, deux scintillateurs couplés entre eux et présentant des constantes de décroissance de

¹⁵¹ Moses, W. W.; Bizarri, G. A.; Williams, R. T.; Payne, S. A.; Vasil'Ev, A. N.; Singh, J.; Li, Q.; Grim, J. Q.; Choong, W. S. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **2012**, *59*, 2038–2044.

scintillation différentes), car elle nécessite forcément la création d'états triplet dans la matière et donc de particules à dE/dx différents. Généralement on classe en fonction de dE/dx dans l'ordre croissant : les électrons < neutron (= protons) < alpha et enfin les fragments de fission¹⁵².

Il existe toutefois des contre-exemples. Ainsi, dans le milieu inorganique, le NaI:TI dopé lithium donne une composante plus longue sous un rayonnement gamma que sous un rayonnement neutron¹⁵³.

Comme la présence d'états triplet a déjà été observée dans les MOFs¹⁵⁴, la discrimination des particules est théoriquement faisable. Il convient de noter que ces propriétés sont loin d'être évidentes pour des scintillateurs commerciaux et qu'il n'existe à ce jour qu'une seule contribution sur la discrimination de particules par le biais de MOF. Celle-ci a été présentée par Allendorf et al.¹⁴⁵ sur leur MOF incorporé dans une matrice polystyrène. Ils ont pu discriminer par PSD des neutrons rapides de photons gamma. De plus, en remplissant uniquement le MOF d'un complexe d'iridium, ils ont été en mesure de réaliser une discrimination par SSD (*Spectral-Shape Discrimination*)¹⁵⁵. Il faut aussi noter que dans le domaine des scintillateurs plastiques il est pratique commune d'augmenter la concentration en fluorophore pour accentuer l'ATT et donc la discrimination de particules à différents dE/dx . Il paraît donc conforme qu'une densification par pressage ait le même effet.

Nous présentons ici l'évaluation des performances de discrimination alpha/bêta et alpha/gamma par PSD pour le BC-404 et la pastille de MOF-205. En raison de la petite taille des détecteurs par rapport à nos sources de 2,5 cm de diamètre, les expériences ont été réalisées de manière séquentielle dans les mêmes conditions, puis additionnées.

5.2. Alpha/bêta

Les spectres bidimensionnels $|Q_{del}/Q_{tot}|$ en fonction de Q_{tot} du MOF-205 obtenus à l'aide d'une source de ²⁴⁴Cm et d'une source de ³⁶Cl sont présentés Figure III-28.

Qualitativement, la forme du spectre bidimensionnel suggère la présence de deux populations. La première correspond aux impulsions créées par la source alpha à un Q_{del}/Q_{tot} de 0,38 et la seconde correspond aux impulsions créées par la source bêta à un Q_{del}/Q_{tot} de 0,28. L'intégration de la charge retardée sur la charge totale permet de trier la nature de l'excitation qui a conduit à la scintillation. Cela démontre indubitablement la présence d'états triplet dans

¹⁵² Horrocks, D. L. *Rev. Sci. Instrum.* **1963**, 34 (9), 1035–1040.

¹⁵³ Yang, K.; Menge, P. R.; Ouspenski, V. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **2017**, 64 (8), 2406–2413.

¹⁵⁴ Medishetty, R.; Zaręba, J. K.; Mayer, D.; Samoć, M.; Fischer, R. A. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46 (16), 4976–5004.

¹⁵⁵ Doty, F. P.; Allendorf, M. D.; Feng, P. L. Doped Luminescent Materials and Particle Discrimination using same. US008853651B2, 2014.

le MOF-205 pastillé et leur annihilation, et donc de sa capacité à discriminer les particules alpha et bêta.

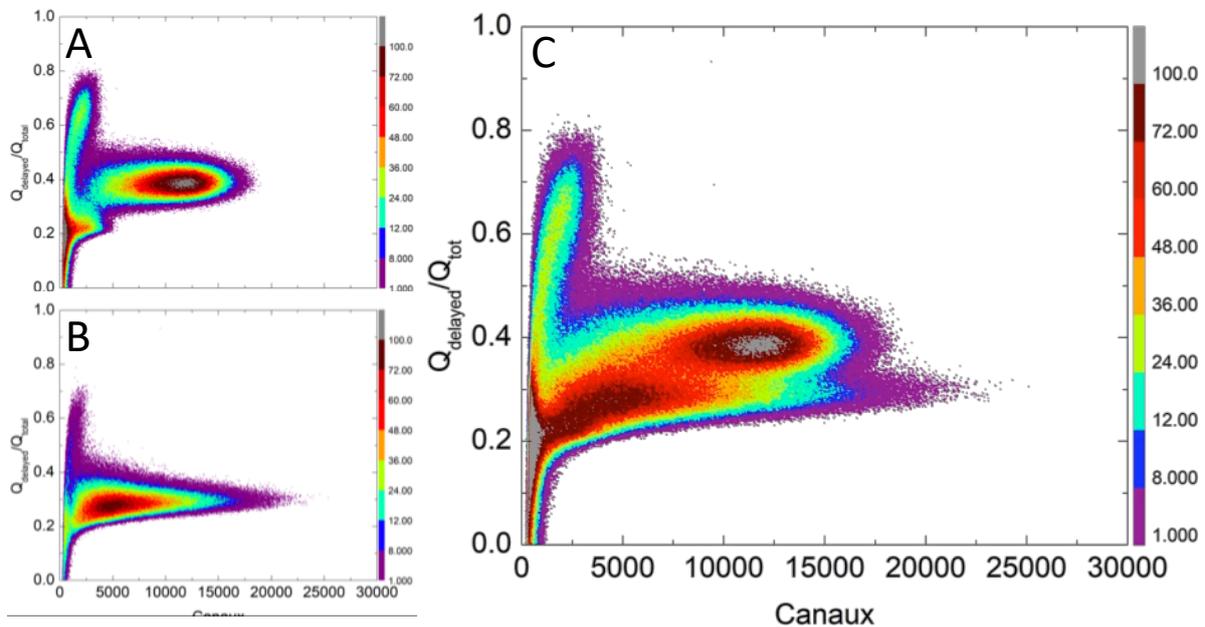


Figure III-28. Spectre bidimensionnel du MOF-205 pastillé en présence d'une source alpha de ^{244}Cm (A) et d'une source bêta de ^{36}Cl (B). Spectre de discrimination α/β du MOF-205 pastillé (C).

Afin de quantifier l'efficacité d'un détecteur à discriminer les particules, des figures de Mérite (FOM) sont déterminées. Celles-ci sont obtenues après avoir réalisé la projection du spectre de discrimination bidimensionnel soit sur l'intégralité de l'acquisition (Figure III-29 A) soit à une énergie donnée $\pm 10\%$ (Figure III-29 B).

Les FOM sont calculées d'après l'équation III-10 ci-dessous :

$$FOM = \frac{D_{\gamma(\text{ou } \beta) - \alpha}}{L_{\gamma(\text{ou } \beta)FWHM} - L_{\alpha FWHM}} \quad \text{III-10}$$

Où, $D_{\gamma(\text{ou } \beta) - \alpha}$ correspond à la distance entre les maximums des ajustements gaussiens de la contribution γ (ou β) et de la contribution α . $L_{\gamma(\text{ou } \beta)FWHM}$ correspond à la largeur à mi-hauteur de la contribution γ (ou β) et $L_{\alpha FWHM}$ correspond à la largeur à mi-hauteur de la contribution α .

La FOM quantifie donc l'efficacité d'un scintillateur à discriminer les particules incidentes. Ainsi, plus elle sera importante plus le détecteur sera efficace. Inversement, une FOM proche de zéro sera révélatrice d'une efficacité de PSD nulle. En allant plus loin dans cette analyse, la FOM est donc révélatrice de la densité des états d'excitation du matériau et de sa faculté à réaliser des annihilations triplet-triplet ou non.

Néanmoins, cette observation n'est vraie que lorsque le détecteur est composé d'un seul scintillateur, comme c'est le cas pour le MOF-205 pastillé ou le BC-404. Le contre-exemple évident est celui d'un détecteur phoswich (abréviation anglaise de *phosphor sandwich*). Ce détecteur est composé de deux scintillateurs avec des temps de vie de fluorescence très différents l'un de l'autre, un rapide et un plus long. Par conséquent, pour ce type de détecteurs, la FOM est souvent très élevée. Cependant, elle n'est pas révélatrice des populations T_1 et S_1 du détecteur puisque la discrimination est morphologique.

La Figure III-29 A représente la projection du spectre de discrimination α/β du MOF-205 pastillé tirée de la Figure III-28. La contribution noire correspond à celle des bêta du ^{36}Cl et la contribution en rouge aux alpha du ^{244}Cm . Ces contributions ont été ajustées à l'aide de gaussiennes (lignes grise et rouge). Les valeurs ont permis de calculer une FOM de 0,55 pour le MOF-205 pour la discrimination α/β . À titre de comparaison, et en gardant à l'esprit que la FOM est dépendante de la chaîne de mesure et des paramètres d'acquisition, Morishita *et al.* donnent pour le *trans*-stilbène monocristallin (référence en discrimination) et l'EJ-299-33 (scintillateur plastique conçu pour la discrimination neutron/gamma) des FOM respectives de 1,61 et 0,56¹⁵⁶.

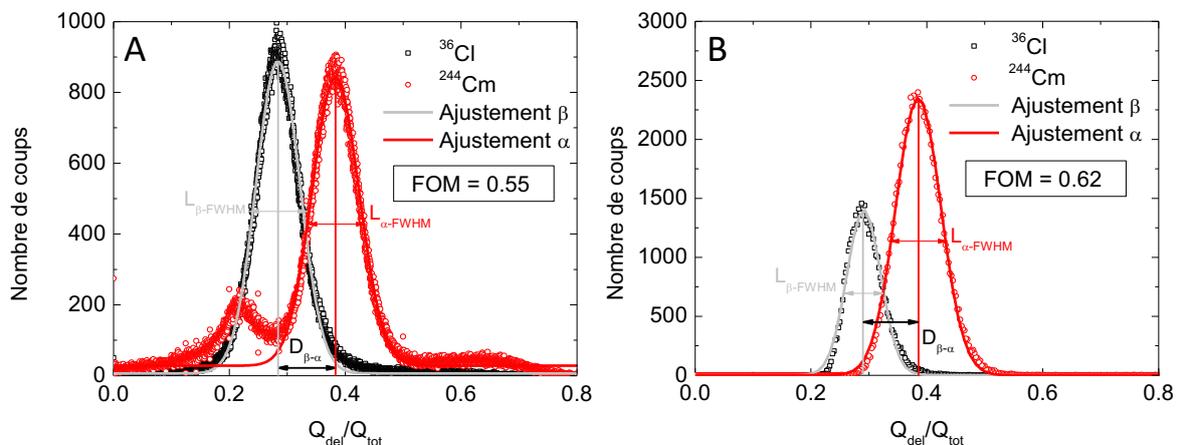


Figure III-29. Projection du spectre de discrimination α/β du MOF-205 sous forme de pastille sur l'entièreté du spectre (A) et sur la tranche d'énergie $0,6 \text{ MeV} \pm 10 \%$ (B).

Comme nous avons été en mesure de réaliser précédemment un étalonnage en énergie, nous pouvons sélectionner des gammes d'énergie sur lesquelles calculer des FOM. La Figure III-29 B représente la projection à $600 \text{ keV} \pm 10 \%$ du spectre de discrimination. Une FOM de 0,62 a pu être calculée. En sélectionnant des gammes d'énergie plus élevées, la capacité du

¹⁵⁶ Morishita, Y.; Di Fulvio, A.; Clarke, S. D.; Kearfott, K. J.; Pozzi, S. A. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2019**, 935, 207–213.

MOF-205 à discriminer devient meilleure. Cette tendance est également rencontrée dans les plastiques discriminants¹⁵⁷.

En comparaison, la discrimination α/β du BC-404 représentée Figure III-30 est moins prononcée. Les contributions des alpha et des bêta sont inclinées avec une pente positive pour une raison inconnue. Le BC-400, un équivalent proche du BC-404, présente également une discrimination α/β modérée mais non calculée, comme a pu le démontrer K. Mitev¹⁵⁸.

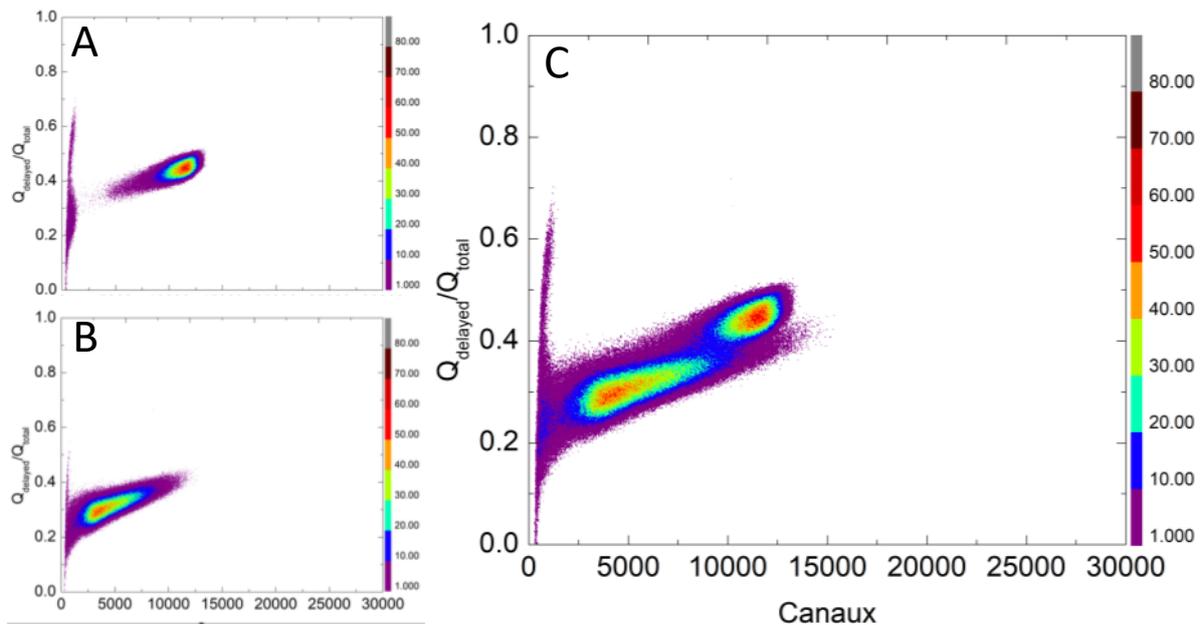


Figure III-30. Spectre bidimensionnel du BC-404 en présence d'une source alpha de ^{244}Cm (A) et d'une source bêta de ^{36}Cl (B). Spectre de discrimination α/β du BC-404 pastillé (C).

5.3. Alpha/Gamma

Comme prévu au sein des sections 4.2.1 et 4.2.3, la discrimination α/γ à l'aide d'une source de ^{244}Cm et de ^{133}Ba a pu être réalisée.

Les spectres bidimensionnels $|Q_{\text{del}}/Q_{\text{tot}}|$ en fonction de Q_{tot} du MOF-205 obtenus à l'aide d'une source de ^{244}Cm et d'une source de ^{133}Ba sont présentés Figure III-31. Il est possible de remarquer une contribution, certes faible, des gamma dans la pastille. Ces derniers se retrouvent à un $Q_{\text{del}}/Q_{\text{tot}}$ de 0,27.

La Figure III-32 représente la projection du spectre de discrimination α/γ du MOF-205 pastillé tiré de la Figure III-31. La contribution noire correspond à celle des gamma du ^{133}Ba et celle en rouge aux alpha du ^{244}Cm . Ces contributions ont été ajustées à l'aide de gaussiennes

¹⁵⁷ Blanc, P.; Hamel, M.; Dehé-Pittance, C.; Rocha, L.; Pansu, R. B.; Normand, S. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2014**, *750*, 1–11.

¹⁵⁸ Mitev, K. K. *Appl. Radiat. Isot.* **2016**, *110*, 236–243.

(lignes grise et rouge). Les valeurs ont permis de calculer une FOM de 0,55 pour le MOF-205 pour la discrimination α/γ .

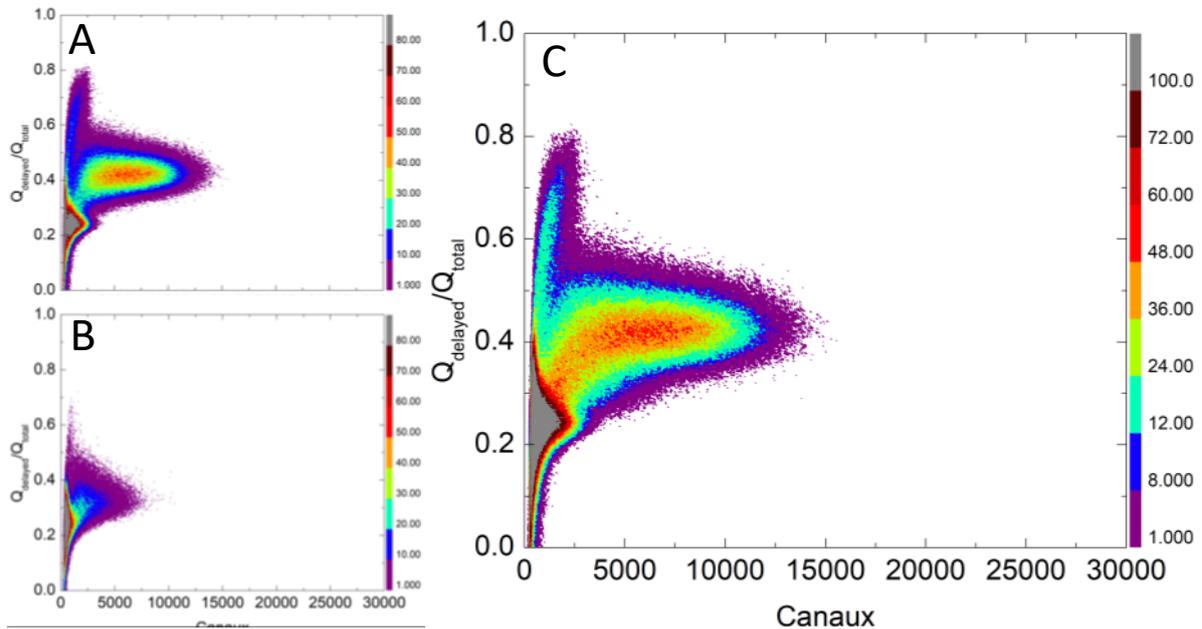


Figure III-31. Spectre bidimensionnel du MOF-205 pastillé en présence d'une source alpha de ^{244}Cm (A) et d'une source gamma de ^{133}Ba (B). Spectre de discrimination α/γ du MOF-205 pastillé (C).

Notons que le $Q_{\text{del}}/Q_{\text{tot}}$ des bêta et des gamma est à une position similaire (0,29). Ceci est expliqué par la photophysique. Comme abordé dans la section 4.2.3, lorsque les gamma traversent la matière, ils transfèrent tout ou partie de leur énergie aux électrons. Ce sont ces derniers (appelés électrons secondaires) qui permettent l'excitation des fluorophores. Les électrons favorisant la fluorescence prompte, le $Q_{\text{del}}/Q_{\text{tot}}$ entre gamma et bêta se trouve alors similaire. Cela renforce bien l'existence d'annihilation triplet-triplet dans le MOF.

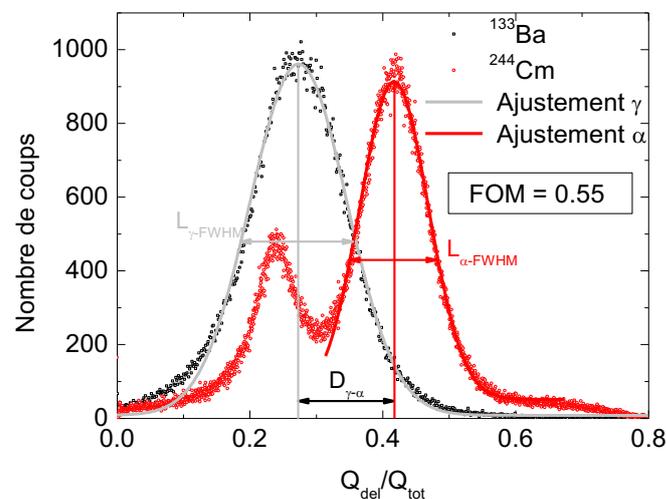


Figure III-32. Projection du spectre de discrimination α/γ du MOF-205 pastillé.

6. Conclusions & Perspectives

Ce chapitre porte sur la mise en forme de matériaux hybrides de type MOFs pour la détection de rayonnements ionisants. Il a donné lieu à une publication¹⁵⁹.

Ce travail a été motivé après l'étude de la littérature sur la difficulté de mesure de scintillation de ces matériaux et des limitations qu'elles imposent vis-à-vis de l'exploration de leurs propriétés photophysiques. En outre, la méthode actuelle la plus en vue est d'intégrer les MOF dans des matrices. Or, si cette technique s'avère efficace pour l'obtention de monolithes de volumes contrôlés, elle présente des limitations contraignantes pour une application en scintillation. La diffusion trop importante de la lumière par rapport à la quantité de MOF incorporée a pour conséquence des rendements lumineux faibles. Cela fait partie des principaux obstacles à contourner.

L'idée directrice a alors été de s'affranchir de ces matrices et de se positionner sur la mise en forme et la densification. En s'appuyant sur les propriétés structurales du MOF-205 et après application de température et de pression, il a été possible de densifier remarquablement le matériau. Une pastille d'une épaisseur de 400 μm et d'une densité de $1,55 \pm 0,08$ a été obtenue. Avec cette densification, des propriétés de transmission ont pu être relevées. Avec une méthode expérimentale non adaptée, 8 % de transmission sont observés à 420 nm. Cette transmission est très certainement plus élevée lorsque la pastille est couplée au détecteur en présence de graisse optique.

L'étude photophysique a mis en lumière un matériau émettant à un maximum de 409 nm avec un temps de vie de 15 ns. En le comparant à une référence commerciale, le BC-404, un rendement de scintillation de 5500 ph.MeV⁻¹ a été estimé. Ce rendement correspond à 37 % de l'anthracène, référence notable dans le milieu de la scintillation. Ces observations nous ont motivé à explorer les propriétés de scintillation en présence de sources alpha, bêta et gamma.

La campagne de mesure a débuté par les radionucléides alpha et bêta. Il a ainsi été possible d'estimer les performances et les limites de notre scintillateur. Un fort *quenching* d'ionisation pour les particules alpha et un dépôt d'énergie partiel pour la source de ⁹⁰Sr/⁹⁰Y ont été relevés. Suite à l'augmentation notable de la densité, une sensibilité accrue aux gamma a été rendue possible et confirmée par simulation MCNP6.2. En outre, nous observons une convolution d'un front Compton et d'un pic d'absorption totale pour deux radionucléides gamma. Ceci aurait été impossible sans la densification du matériau. Corrélés à la simulation,

¹⁵⁹ V. Villemot, N. Dufour, S. Mauree, B. Sabot, G. H. V. Bertrand, M. Hamel *Adv. Photonics. Res.*, **2021**, DOI: 10.1002/adpr.202100259

les points expérimentaux alpha, bêta et gamma ont permis l'étalonnage de la chaîne de mesure composée du MOF-205 pastillé comme détecteur.

Comme le détecteur présente une sensibilité aux rayonnement alpha, bêta et gamma et que l'existence d'états triplet a été démontrée dans les MOFs, nous nous sommes proposés d'explorer le caractère discriminant des MOFs par la méthode d'intégration de charge. Les discriminations alpha/bêta et alpha/gamma ont été réalisées avec une FOM de 0,55. Ces résultats soulignent donc l'existence d'annihilation triplet-triplet dans les MOFs. La discrimination neutron/gamma n'a pas été permise en raison de la taille de notre échantillon.

Enfin, cette étude ouvre une nouvelle thématique de recherche. Premièrement, nous sommes conscients que les paramètres amenant à la densification sont encore inexploités et qu'une optimisation est possible. En travaillant d'une part sur la morphologie (taille de cristallites, granulométrie) et dans un second temps sur les paramètres physiques (pression, température, temps) les propriétés de transmission de la pastille devraient être améliorées. De ce fait, le rendement de luminescence de 79 % par rapport à l'anthracène devrait être atteignable.

Deuxièmement, nous pensons que cette classe dérivée de MOF constitue une toute nouvelle famille de scintillateurs pleine d'opportunité. Par exemple, en utilisant la polyvalence unique des MOFs et en jouant sur leur composition avec des métaux lourds comme nœuds, nous pensons qu'il devrait être possible d'être plus sensibles à certaines ionisations et donc d'augmenter la réponse en énergie. L'objectif final est de se positionner comme un intermédiaire entre les scintillateurs organiques et inorganiques.

Le Tableau III-8 résume les résultats présentés dans ce chapitre.

Tableau III-8. Comparatif final BC-404/MOF-205 pastillé.

	BC-404	MOF-205 pastillé
Densité [g/cm⁻³]	1,023	1,56 ± 0,08
λ_{em} [nm]	408	409
Transmission à 420 nm	~80 %	8 %
τ [ns]	1,8	14,8
Rendement [% anthracène]	68	37
Rendement de scintillation [ph.MeV⁻¹]	8000	5500
Détection α	✓	✓
Détection β	✓	✓
Détection γ	✗	✓
Discrimination α/β (FOM)	-	✓ 0,55
Discrimination α/γ (FOM)	✗	✓ 0,55

Chapitre IV Détection de gaz radioactifs par cristaux nanoporeux

1. Introduction

L'adsorption de gaz est un sujet vaste et de nombreux matériaux sont référencés comme capables ou susceptibles de les capturer. Classiquement, ce sont des matériaux avec de grandes porosités et des surfaces spécifiques élevées. Par exemple, de nombreux travaux font écho à l'adsorption de gaz nobles d'intérêt majeur dans l'industrie nucléaire, comme le krypton ou le xénon (zéolithe¹⁶⁰, charbon activé¹⁶¹, graphène¹⁶², phosphorène¹⁶³ et zeolithe dopé aux nanoparticules d'argent¹⁶⁴).

D'un point de vue purement applicatif, l'utilisation de *Metal-Organic Frameworks* pour le stockage de gaz est plus que pertinente. Pour preuve, le marché mondial des MOFs devrait passer de 152,6 millions de dollars en 2020 à 191,7 millions de dollars en 2021¹⁶⁵. De nombreuses entreprises s'intéressent donc à la production de MOFs. On en compte actuellement une vingtaine, dont BASF, acteur majeur dans le monde industriel. Si actuellement les applications visées concernent principalement le stockage de gaz, et notamment l'hydrogène, ces matériaux représentent une solution plus que prometteuse à moyen ou long terme.

Ainsi, au regard de l'écosystème nucléaire, nous nous inscrivons encore à un stade amont avec des productions à l'échelle des laboratoires pour la rétention ou le stockage d'effluents gazeux radioactifs. En témoignent, par exemple, les nombreuses contributions de Thallapally *et al.*^{94,166,167,168,169,170} sur piégeage sélectif de Xe et de Kr ou encore les récents travaux de thèse de Maëva Leloire¹⁷¹ sur la rétention de molécules gazeuses dans le contexte d'un accident de réacteur nucléaire tels que l'Iode-131¹⁷² ou les oxydes de ruthénium.

S'agissant des applications potentielles, nous nous apercevons que dans le cas d'un gaz radioactif, il devient particulièrement pertinent de pouvoir évaluer son activité à tout moment. Or, actuellement, les matériaux présentés dans la littérature ne démontrent pas les propriétés d'adsorption/absorption et de détection de manière simultanée. C'est dans cette optique que

¹⁶⁰ Jameson, C. J.; Jameson, A. K.; Lim, H. M. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104* (4), 1709–1728.

¹⁶¹ Jalili, S.; Majidi, R. *Phys. E.* **2007**, *39* (1), 166–170.

¹⁶² Vazhappilly, T.; Ghanty, T. K.; Jagatap, B. N. *J. Nucl. Mater.* **2017**, *490*, 174–180.

¹⁶³ Hu, J.; Zhao, L.; Du, J.; Jiang, G. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *504* (June 2019), 144326.

¹⁶⁴ Deliere, L.; Coasne, B.; Topin, S.; Gréau, C.; Moulin, C.; Farrusseng, D. *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22* (28), 9660–9666.

¹⁶⁵ Metal-Organic Framework Global Market Report 2021: COVID-19 Implications And Growth

¹⁶⁶ Fernandez, C. A.; Liu, J.; Thallapally, P. K.; Strachan, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (22), 9046–9049.

¹⁶⁷ Banerjee, D.; Cairns, A. J.; Liu, J.; Motkuri, R. K.; Nune, S. K.; Fernandez, C. A.; Krishna, R.; Strachan, D. M.; Thallapally, P. K. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (2), 211–219.

¹⁶⁸ Thallapally, P. K.; Grate, J. W.; Motkuri, R. K. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (3), 347–349.

¹⁶⁹ Liu, J.; Thallapally, P. K.; Strachan, D. *Langmuir* **2012**, *28* (31), 11584–11589.

¹⁷⁰ Liu, J.; Strachan, D. M.; Thallapally, P. K. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (4), 466–468.

¹⁷¹ Leloire, M. Étude de matériaux poreux de type Metal-Organic Framework pour le piégeage du ruthénium, Université de Lille, 2021.

¹⁷² Leloire, M.; Dhainaut, J.; Devaux, P.; Leroy, O.; Desjonqueres, H.; Poirier, S.; Nerisson, P.; Cantrel, L.; Royer, S.; Loiseau, T.; Volkringer, C. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *416*, 1–8.

nous avons décidé de nous concentrer sur les MOFs comme matériaux poreux scintillants pour la détection de gaz radioactifs en ligne.

À titre liminaire, il convient de préciser que la détection de gaz radioactifs par scintillation n'est pas nouvelle. Mitev *et al.* se sont par exemple intéressés à la capacité de certains plastiques comme les polycarbonates (chapitre I) à absorber les gaz nobles^{173,174}. Tarancón *et al.* ont pris une voie alors encore inexplorée et ont synthétisé des microsphères plastiques scintillantes (Figure IV-1).

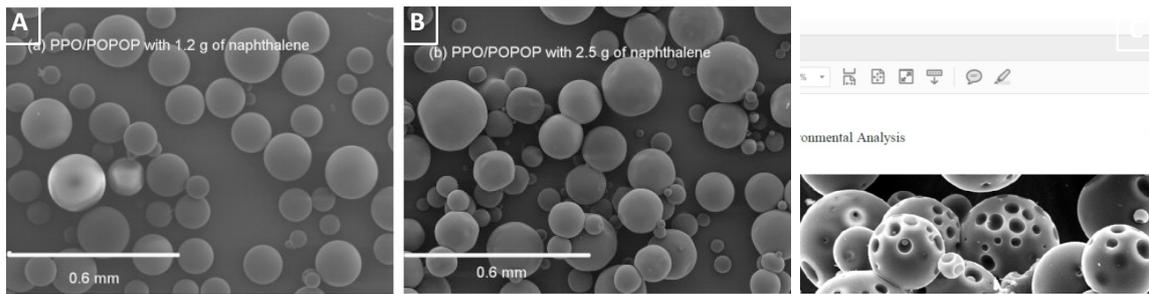


Figure IV-1. (A et B) microsphères scintillantes de polystyrène¹⁷⁵. (C) microsphères scintillantes poreuses¹⁷⁶.

Toutefois, l'ensemble de ces travaux réfèrent à une utilisation déportée et soulèvent des points contraignants. Par exemple, Mitev *et al.* ont dû dissoudre leurs plastiques concentrés en gaz dans des liquides scintillants. De ce fait, ils s'écartent de notre application. Tarancón *et al.* amènent l'approche la plus pertinente vis-à-vis de nos objectifs. En effet, ils proposent l'utilisation de leurs microsphères en remplacement de liquides scintillants dans des effluents radioactifs en présence d'émetteurs bêta et/ou alpha. Cette spécificité permet la récupération des microsphères et évite la génération de déchets mixtes contraignants. Surtout, l'utilisation de microsphères apparaît particulièrement pertinente afin d'augmenter les surfaces d'interactions avec les radionucléides (à volume équivalent, des microsphères de 60 μm de diamètre représentent un ratio surface de scintillateur/volume d'échantillon de 250 cm^{-1} contre seulement 3 cm^{-1} pour un monolithe). Ils ont ainsi été capables de créer un système permettant de retenir leur scintillateur dans des cartouches avec des embouts en verre fritté et de faire circuler un liquide contenant des radionucléides. Cela leur a permis d'évaluer les capacités des microsphères en présence d'²⁴¹Am, de ⁹⁰Sr-⁹⁰Y et même de ³H. Les résultats et les conclusions de cette étude sont répertoriés dans le Tableau IV-1.

¹⁷³ Pressyanov, D.; Mitev, K.; Georgiev, S.; Dimitrova, I. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2009**, 598 (2), 620–627.

¹⁷⁴ Pressyanov, D.; Mitev, K.; Dimitrova, I.; Georgiev, S. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2011**, 629 (1), 323–328.

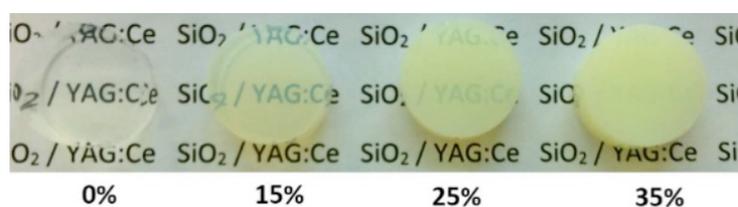
¹⁷⁵ Santiago, L. M.; Bagán, H.; Tarancón, A.; Garcia, J. F. *Appl. Radiat. Isot.* **2014**, 93, 18–28.

¹⁷⁶ *Plastic scintillators*; Hamel, M., Ed.; Springer Nature : Chemistry and Applications, 2021.

Tableau IV-1. Efficacité de détection et limite de détection pour les microsphères de plastiques scintillantes dans des effluents radioactifs liquides sur une mesure de 30 min¹⁷⁷.

	³ H	⁹⁰ Sr- ⁹⁰ Y	²⁴¹ Am
Efficacité de détection [%]	0,38	142	58,1
Limite de détection [Bq.L⁻¹]	212	1,7	2,3

Plus récemment, un travail sur un scintillateur poreux a vu le jour par l'intermédiaire de Dujardin *et al*¹⁷⁸. Dans cette contribution, ils revendiquent la synthèse d'aérogel de silice contenant des nanoparticules de grenat d'yttrium et d'aluminium dopées au cérium (YAG:Ce) à différentes concentration (Figure IV-2). Leur idée est, là aussi, de profiter de l'augmentation de la surface d'interaction par l'aérogel combinée aux propriétés de scintillation du YAG:Ce. Ils obtiennent ainsi des surfaces spécifiques de l'ordre de 800 m².g⁻¹. En collaboration avec le LNE-LNHB, ils ont été en mesure d'évaluer les performances de ce scintillateur poreux à l'aide de la méthode RCTD (Ratio Coïncidence Triple à Double). C'est cette méthode qui sera présentée (§2.2.1) et utilisée dans ce manuscrit. L'aérogel est introduit dans un flacon à scintillation en présence d'une activité de 100 Bq.cm⁻³ de krypton-85. C'est à ce jour le cas le plus proche de notre application. Les résultats concernant cet échantillon seront discutés ultérieurement dans ce manuscrit après l'introduction de la méthode RCTD.

Figure IV-2. Aérogels à différents taux de dopage de YAG:Ce issu de Dujardin *et al.*¹⁷⁸

Dans la lignée de ces travaux, et sur le même principe d'augmentation des surfaces d'interaction entre scintillateur et gaz, nous proposons dans ce chapitre d'évaluer les propriétés de scintillation d'un détecteur composé de MOFs. Comme le suggèrent les chapitres II et III nous avons été en mesure de prouver que les matériaux hybrides synthétisés dans ce manuscrit présentent des surfaces spécifiques élevées et des propriétés de scintillation adaptées à cette application. En outre, ce chapitre s'inscrit en rupture vis-à-vis de l'évaluation des propriétés de scintillation des MOFs avec un moyen de caractérisation unique au monde. Ce système combine à la fois la production de gaz radioactifs d'activité contrôlée et d'une instrumentation de mesure fondée sur la méthode RCTD, historique au LNE-LNHB¹⁷⁹.

¹⁷⁷ Tarancón, A.; Padró, A.; García, J. F.; Rauret, G. *Anal. Chim. Acta* **2005**, 538 (1–2), 241–249.

¹⁷⁸ Odziomek, M.; Chaput, F.; Dujardin, C.; Lerouge, F.; Cassette, P.; Sitarz, M.; Parola, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10 (38), 32304–32312.

¹⁷⁹ Cassette, P.; Vatin, R. *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A* **1992**, 312 (1–2), 95–99.

2. Dispositifs expérimentaux

Au cours de cette étude, nous nous sommes servis de deux bancs de mesure. Le premier permet la création d'atmosphère de gaz radioactifs d'activité connue et contrôlée. Le deuxième est une boucle courte dans laquelle est injectée directement une quantité connue de gaz radioactifs à atmosphère ambiante (environ 55 % d'humidité relative). Dans les deux cas, l'instrumentation de mesure est composée de trois photomultiplicateurs et le traitement des données utilise la méthode RCTD. Ces dispositifs ont été conçus par le Dr. Benoît Sabot et sont décrits ci-après.

2.1. Présentation des bancs gaz

Le dispositif expérimental permettant la génération d'une atmosphère de gaz radioactifs est présenté Figure IV-3. Il permet de contrôler de manière précise et reproductible des débits de gaz et leurs activités volumiques. Il est composé de différents types de lignes. La première ligne concerne la génération de gaz porteur propre où l'humidité relative peut être ajustée entre 0,9 % et 97 %. Les autres lignes relient différentes sources de ^{226}Ra ou ^{228}Th pour produire une atmosphère chargée respectivement en ^{222}Rn (radon) ou en ^{220}Rn (thoron). La dernière ligne, équipée d'un débitmètre massique, permet de contrôler le débit de bouteilles sous pression avec des activités de concentration standard de ^3H (tritium) et de ^{85}Kr (krypton). Même si l'ensemble du dispositif constitue un instrument complexe, il est entièrement automatisé à l'aide de microcontrôleurs et d'un ordinateur et il peut être facilement manipulé grâce une interface graphique. Ainsi, les données de mesure peuvent être stockées pendant plusieurs semaines d'exposition et analysées automatiquement. L'explication complète du système est détaillée par Sabot *et al.*²

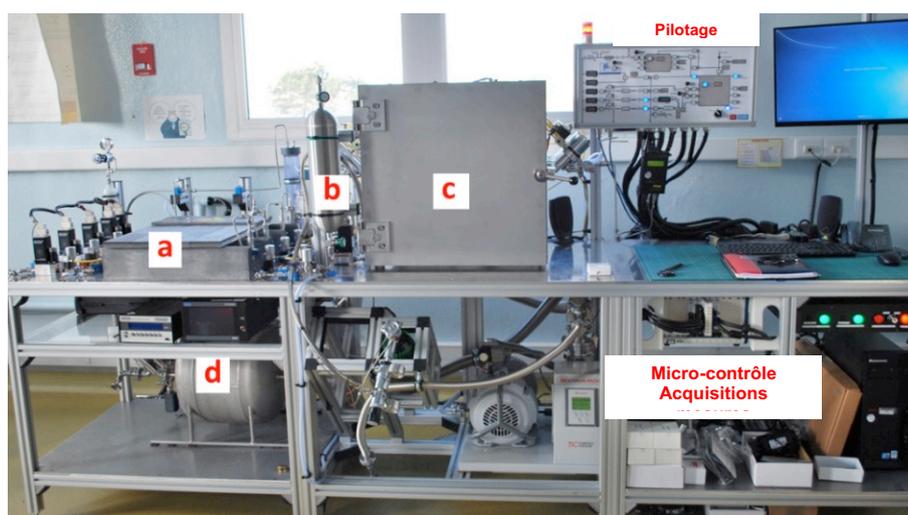


Figure IV-3. Photographie de l'ensemble de l'installation montrant les deux chambres ; (a) production d'air et de gaz radioactifs, (b) volume de référence certifié (V_{ref}), (c) chambre de 125 L équipée d'une grande porte permettant de placer des dispositifs à l'intérieur pour les gaz non contaminants, (d) chambre de 42 L utilisée pour les gaz contaminants.

Les gaz sont ensuite injectés dans une chambre de mélange de 125 L et des ventilateurs permettent l'homogénéisation de l'atmosphère chargée en gaz radioactifs. Une première adaptation a été créée et permet de relier un dispositif de mesure à la chambre (Figure IV-4). Nous pouvons donc créer une atmosphère à activité volumique constante dans la chambre et l'injecter à volonté sur notre échantillon. Cette spécificité est particulièrement intéressante dans le cas de l'étude du radon où la mesure peut être largement impactée par sa courte demie vie et présence des descendants solides. Il est à noter que tout le système est en légère dépression pour des raisons de radioprotection.

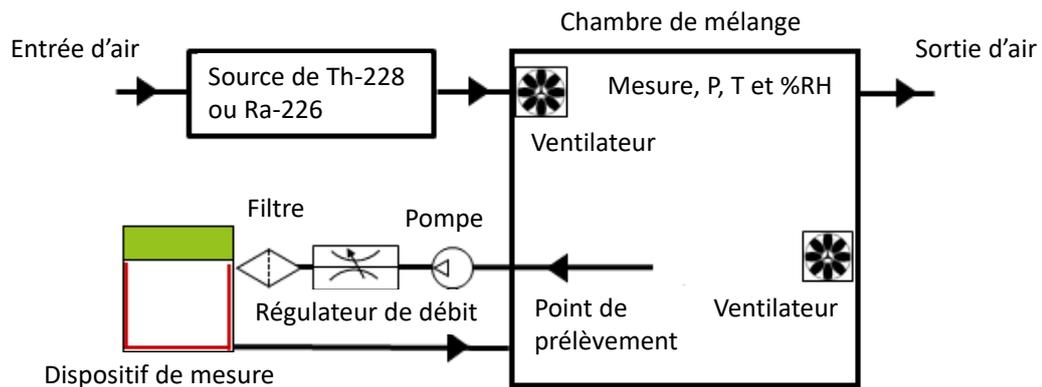


Figure IV-4. Exemple de production d'atmosphère de gaz radioactifs en flux ouvert.

Afin d'effectuer une mesure reproductible, rapide et moins contraignante en termes de manipulations, nous avons également monté un circuit fermé « court ». Ce banc permet de produire des atmosphères à forte concentration dans de petits volumes et de simplement tester des échantillons. Ce circuit est représenté Figure IV-5.

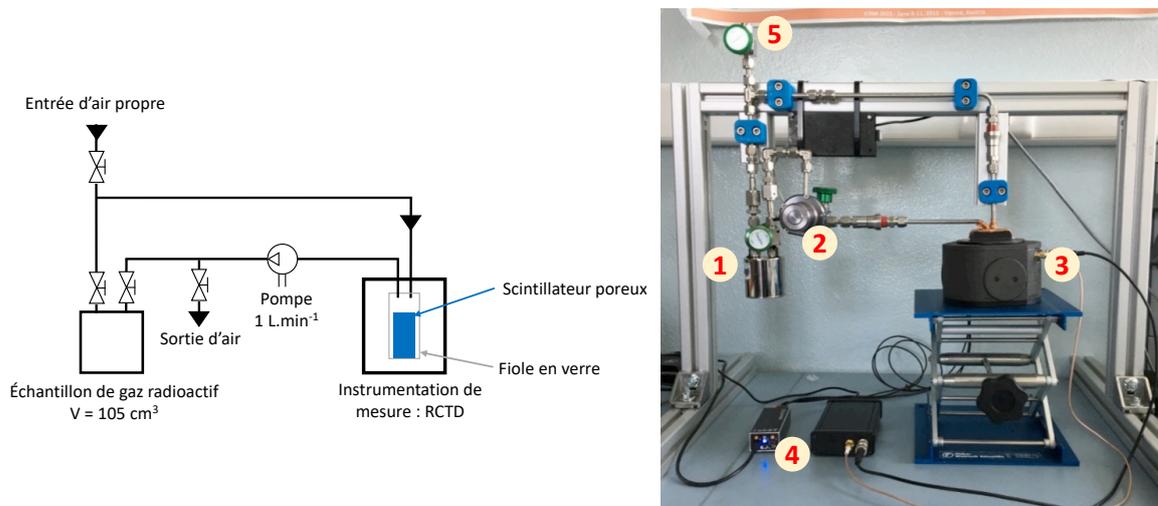


Figure IV-5. À gauche, représentation schématique du circuit court. À droite, cliché du système, description détaillée ci-après.

Il est composé :

- d'une fiole (1) d'un volume de 105 cm^3 capable de contenir une activité connue de gaz radioactifs ;
- d'une pompe (2) permettant la circulation dans le système à raison de $0,7 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$;
- d'un système de détection RCTD (3) et de son électronique associée (4) ;
- d'une entrée (5) d'air propre pour purger le système.

Cette boucle permet de placer une activité de gaz radioactifs étalonnée en présence d'un scintillateur. Le volume libre total du système est d'environ 140 cm^3 , ce qui permet de connaître l'activité volumique à laquelle nos détecteurs sont exposés. Il est en outre possible de rincer le circuit de son ambiance radioactive avec l'ouverture de la valve d'entrée d'air propre. Ce processus est rapide (de l'ordre de quelques secondes) car le débit de la pompe est d'environ $0,7 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ et qu'un flux d'air propre et constant permet un rinçage efficace. Ce banc nous a permis de réaliser une étude comparative qui sera présentée ultérieurement dans le manuscrit.

Il est important de noter qu'un deuxième circuit a été monté en parallèle pour assurer exclusivement les mesures tritium et éviter toute contamination croisée avec d'autres tests. Le banc et son jumeau dédié aux mesures tritium sont représentés Figure IV-6.

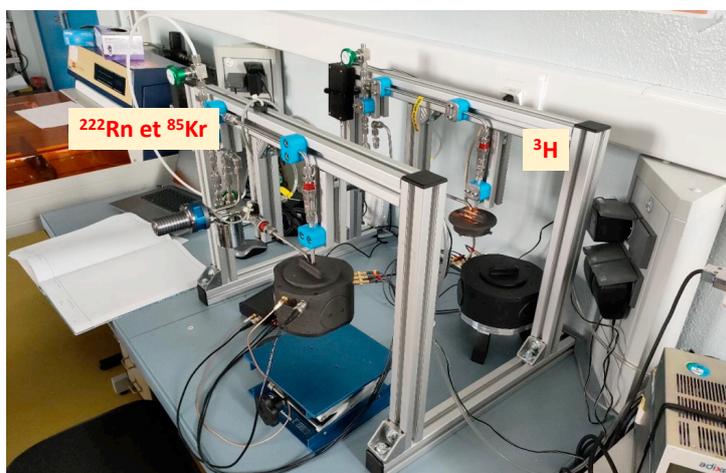


Figure IV-6. Cliché du système pour les radionucléides krypton et radon (devant) et celui pour la détection de tritium (derrière).

Dans le cadre de ce manuscrit, les activités générées dans la cellule de mesure où sont contenus les échantillons sont comprises entre 10 et $100 \text{ Bq} \cdot \text{cm}^{-3}$. Ces activités se trouvent dans la gamme rencontrée dans la publication qui se rapproche le plus de notre système et présentée en introduction de ce chapitre¹⁷⁸.

2.2. Présentation de l'instrumentation de mesure

2.2.1. Principe théorique de la méthode RCTD

La méthode RCTD (utilisée dans les travaux de Dujardin *et al.*) est une technique initialement consacrée à la scintillation liquide^{180,181}. Elle est fondée sur la mesure des photons de scintillation par trois tubes photomultiplicateurs (PMTs) disposés à 120° les uns des autres autour de l'échantillon en double et triple coïncidence. Le principe de la mesure en coïncidence est expliqué schématiquement dans la Figure IV-7 pour un système simplifié à deux détecteurs.

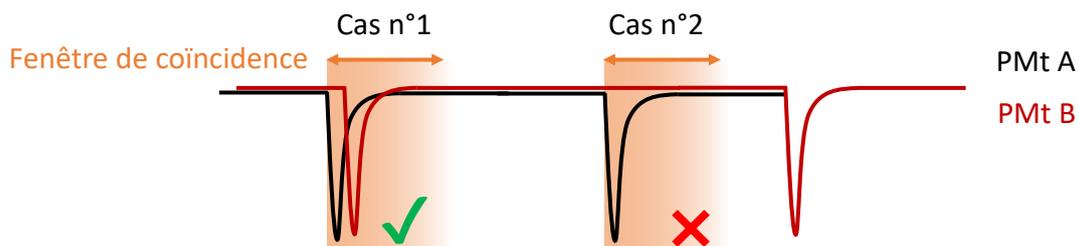


Figure IV-7. Représentation schématique du principe de la mesure en coïncidence.

Dans le cas n°1, une impulsion due à un événement de scintillation est détectée par le PMT A. Une fenêtre temporelle est alors ouverte, c'est la fenêtre de coïncidence. À partir de ce moment, le taux de comptage sera incrémenté si et seulement si une impulsion est détectée par le PMT B dans cette fenêtre temporelle. Dans le cas contraire (cas n°2), l'impulsion est ignorée. Cette spécificité permet d'éliminer les bruits thermiques des photocathodes qui peuvent produire des impulsions aléatoires. En général, la mesure est d'autant plus facile que le schéma de désintégration est simple et d'autant plus précise que le rendement de détection (qui correspond au ratio du nombre d'impulsions détectées sur le nombre de désintégrations théoriquement détectables) est élevé. Cela concerne notamment les radionucléides se désintégrant par transition bêta pure (i.e. sans désexcitation gamma associée). A noter que le krypton-85 peut aussi rentrer dans cette catégorie car sa radioactivité est due à un mode de désexcitation bêta pur à 99,562 %.

La méthode RCTD est une mesure de référence pour déterminer une activité absolue d'une solution présente dans un liquide scintillant (en utilisant un modèle physique et statistique de la distribution de l'énergie des photons émis par un scintillateur) à partir du rapport entre le taux de comptage en triple coïncidence (T) et la somme logique des coïncidences double (D). Pour un grand nombre d'évènements collectés, ce rapport s'écrit :

¹⁸⁰ Pochwalski, K.; Broda, R.; Radoszewski, T. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part A* **1988**, 39 (2), 165–172.

¹⁸¹ Broda, R. *Appl. Radiat. Isot.* **2003**, 58 (5), 585–594.

$$RCTD = \frac{T_{\text{expérimental}}}{D_{\text{expérimental}}} = \frac{\varepsilon_T}{\varepsilon_D}$$

Cette équation est dépendante du spectre et du rendement de scintillation du scintillateur. Comme on compare un même gaz, et donc un même rayonnement ionisant, la valeur du ratio des taux de comptage expérimental T sur D correspond uniquement au rendement de scintillation.

Un scintillateur va émettre une gerbe de photon de façon isotrope à chaque interaction avec une particule ionisante. À énergie d'ionisation fixe, plus le scintillateur est performant plus il y aura de photons émis. En conséquent il y aura une meilleure probabilité que cette évènement de scintillation génère des photons qui vont être détectés en coïncidence par deux des trois (ou les trois PMt). En suivant ce raisonnement on comprend qu'une faible quantité de photons aura plus tendance à déclencher des coïncidences double que des triples, alors qu'un nombre plus élevé de photons pourra déclencher proportionnellement plus de triple coïncidence.

Dans le cas d'un radionucléide bêta pur et d'un scintillateur avec un bon rendement, la valeur de T/D tend vers 1, ce qui signifie une efficacité de détection de 100 %¹⁸². Ce rapport de rendement expérimental est particulièrement important : il permet d'attester de l'efficacité d'un échantillon en présence de gaz radioactifs. Il est utilisé comme indicateur nous permettant ainsi de réaliser des inter-comparaisons entre les différents matériaux pour un même isotope de gaz radioactif. Comme cette valeur est directement dépendante de la collection de photon, la géométrie dans laquelle se trouve l'échantillon s'avère être primordiale. Nous serons amenés à le vérifier plus loin dans ce manuscrit. Toutefois, pour donner une valeur de référence, les aérogels YAG:Ce sous forme de cylindre de 1 cm de haut et de 1 cm de diamètre placés dans des fioles de scintillation liquides classiques (20 mL) en présence d'une activité de 100 Bq·cm⁻³ ont donné des rendements T/D de 0,54, démontrant ainsi une capacité de détection moyenne.

Comme nous maîtrisons les activités injectées ainsi que les géométries des échantillons, nous serons amenés dans ce manuscrit à comparer les taux de comptage double (D) et les valeurs de rendement (T/D). Dans certains cas nous allons également nous intéresser aux taux de comptage double corrigé du rendement (D²/T) pour justifier de l'adsorption dans les matériaux par exemple.

2.2.2. Instrumentation

L'application de la méthode RCTD nécessite donc la conception de dispositifs utilisant trois PMTs. Ces dispositifs sont historiques au LNE-LNHB qui a acquis une expertise au niveau

¹⁸² Cassette, P. *Technique de l'ingénieur Méthode nucléaire d'analyse*. 2020.

de l'état de l'art mondial au cours des dernières années par l'intermédiaire de Philippe Cassette puis de Benoît Sabot. Les progrès de ces dernières décennies sur la miniaturisation de l'électronique numérique et l'accès à l'impression 3D ont permis des avancées significatives sur le design du système RCTD. Dans le cadre de ce manuscrit, nous utilisons le dernier modèle en date : le micro-RCTD mis au point et validé en 2020 (Figure IV-8).

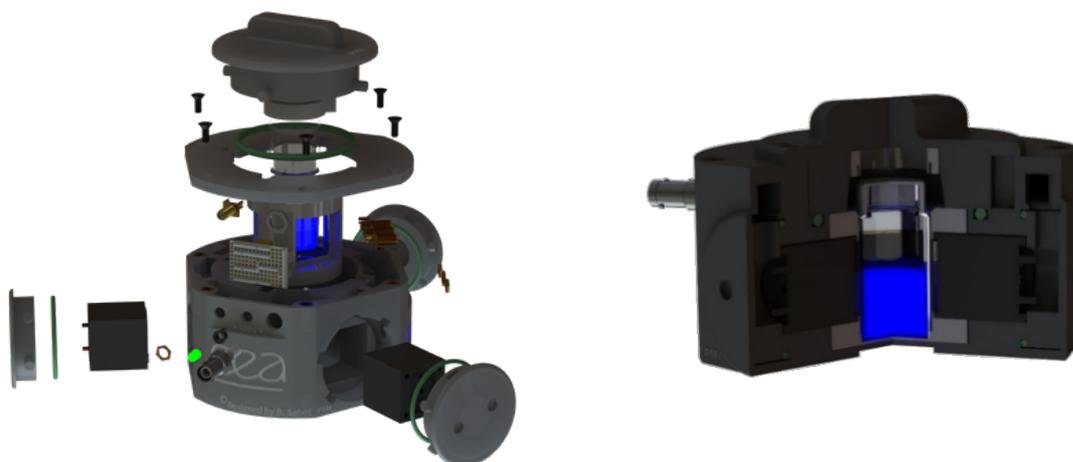


Figure IV-8. Vue éclatée du dispositif micro-RCTD contenant une fiole de scintillation de 20 mL.

Il s'agit d'une enceinte étanche à la lumière extérieure entièrement créée par impression 3D. Les trois photodétecteurs utilisés sont des photomultiplicateurs H11234-203-MOD (Hamamatsu) alimentés par une haute tension unique répartie sur chaque photomultiplicateur à l'aide d'un diviseur de tension. Il s'agit d'un dispositif plus compact avec un rendement de détection plus élevé que ces prédécesseurs : le dispositif RCTD1 non transportable et historique au LNHB et le dispositif mini-RCTD.

2.2.3. Instrumentation adaptée pour l'application gaz

Comme expliqué précédemment, le dispositif est initialement conçu pour accueillir des liquides scintillants dans des fioles classiques. Il s'avère que la réalisation de mesures en ligne avec des matériaux pulvérulents et en faible quantité (car compliqués à synthétiser à plus grande échelle) a nécessité différentes optimisations.

La première concerne le dispositif avec la création d'un bouchon par impression 3D, permettant à la fois d'assurer l'étanchéité lumineuse et la circulation du gaz (Figure IV-9, gauche). Comme le système est prévu pour accueillir des fioles de scintillation, nous avons décidé de nous orienter sur cette géométrie pour l'adapter à nos matériaux. Des fioles prévues pour les microsphères de polystyrène issues d'une étude antérieure¹⁸³ nous ont permis de

¹⁸³ Pelay, E.; Tarancón, A.; Mitev, K.; Dutsov, C.; Georgiev, S.; Tsankov, L.; García, J. F. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2017**, *314* (2), 637–649.

réaliser des test préliminaires (Figure IV-9, milieu et droite). Ces fioles de scintillation classiques se distinguent par un tube de diamètre intérieur de 8 mm soudé à l'intérieur et au centre de la fiole de 20 mL. Elles nous ont permis d'apporter, d'une part, des preuves de concept et, d'autre part, une voie d'optimisation.

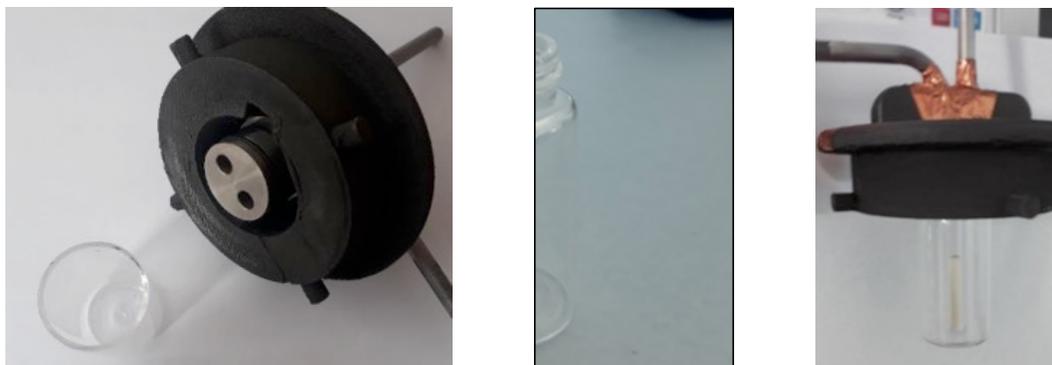


Figure IV-9. A gauche, bouchon du système RCTD permettant la circulation de gaz dans une fiole de scintillation. Au milieu, fiole de scintillation modifiée pour permettre l'ajout de scintillateur poreux. A droite, intégralité du système avant d'être mis dans la chambre de l'instrument de mesure.

En effet, ces fioles sont les contenants à l'origine des tests préliminaires présentés dans la section 3.1. Cette géométrie de fioles a ensuite été repensée et réalisée, sur mesure, par le verrier du centre du CEA Saclay (B. Coltrinari). Il s'agit d'une fiole de scintillation dans laquelle nous avons soudé un tube en borosilicate d'un diamètre intérieur de 4 mm et extérieur de 6 mm. La diminution du diamètre intérieur permet de répondre à deux problématiques. Tout d'abord, elle permet de réduire la quantité de MOFs à insérer. Ensuite, elle permet de limiter le phénomène de réabsorption. Les matériaux, placés à l'intérieur du tube à l'aide d'un entonnoir, représentent pour les MOFs des masses comprises entre 100 et 200 mg. C'est dans cette configuration que l'étude comparative entre matériaux a été menée.

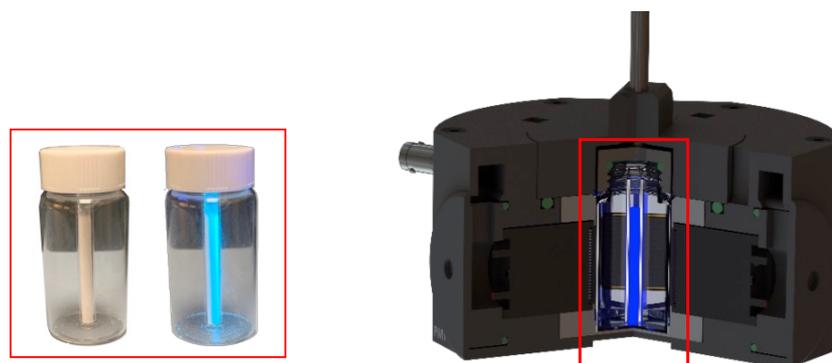


Figure IV-10. Fiole de scintillation utilisée sous lumière visible et sous UV (gauche). Fiole de scintillation insérée dans le dispositif de mesure (droite).

2.2.4. Électronique d'acquisition et paramètres

L'électronique d'acquisition utilisée pour la méthode RCTD est un module utilisant un FPGA (*Field Programmable Gate Array*) et conçu par la société LabZY en collaboration avec le LNE-LNHB et l'Université de Sofia (Bulgarie). Ce module permet de traiter les signaux des trois photomultiplicateurs afin d'appliquer la méthode RCTD. Il permet également l'acquisition simultanée de quatre résultats correspondant à deux fenêtres de coïncidence (pouvant varier de 10 ns à 2 μ s) pour deux temps morts (pouvant varier de 80 ns à 500 μ s). Son bon fonctionnement a été validé au LNE-LNHB avec le dispositif historique RCTD1 mais aussi le mini-RCTD¹⁸⁴. Cette électronique est maintenant couramment utilisée au laboratoire avec les dispositifs de mesure.

Dans le cadre de nos mesures, les fenêtres de coïncidence ont été fixées à 40 ns et 400 ns pour des temps morts de 10 μ s et 50 μ s. La valeur de 40 ns correspond à celle des électroniques historiques du LNHB mais une fenêtre de coïncidence plus longue est nécessaire pour des scintillateurs plus lents, comme ceci a été montré au LNHB¹⁸⁵, d'où le choix ici d'utiliser une fenêtre de 400 ns.

2.3. Gaz radioactifs utilisés

À titre liminaire, il convient de rappeler les désintégrations, les énergies ainsi que les temps de demie-vie associés à chaque radionucléide utilisé dans cette étude³⁸. Les figures ci-dessous présentent les schémas de désintégration du tritium, du krypton-85 et la chaîne de désintégration du radon-222.

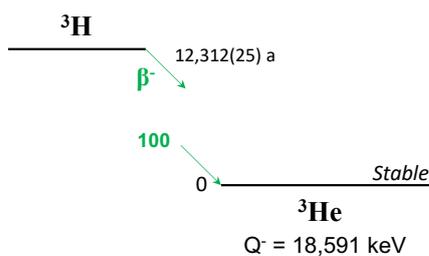


Figure IV-11. Désintégration du tritium

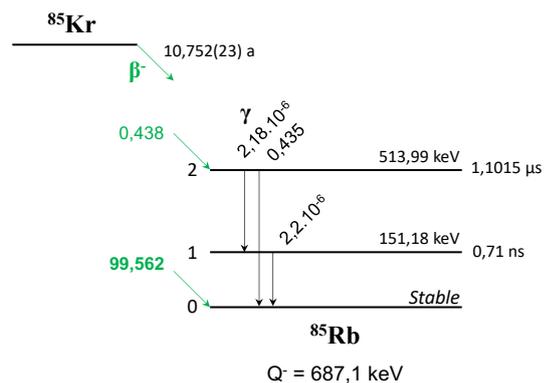


Figure IV-12. Désintégration du krypton-85

¹⁸⁴ Jordanov, V.; Cassette, P.; Dutsov, C.; Mitev, K. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A* **2020**, *954*, 161202.

¹⁸⁵ Dutsov, C.; Cassette, P.; Mitev, K.; Sabot, B. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A* **2021**, *987*, 164846.

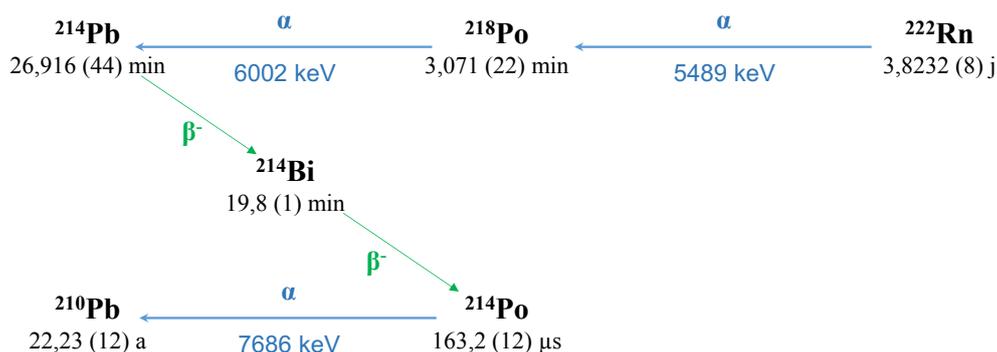


Figure IV-13. Chaîne de désintégration du Radon-222.

3. Résultats & discussions

3.1. Mesures préliminaires

Comme expliqué précédemment, les premières expériences ont été réalisées avec les fioles de scintillation de 8 mm de diamètre. Ces fioles ne nous permettaient pas à l'époque de bénéficier d'une géométrie optimale car la quantité de MOFs ne permet pas de remplir l'intégralité du flacon. Concernant le choix du matériau, nous avons sélectionné le MOF qui produisait le plus de lumière au moment des acquisitions : l'IRMOF-9 hydraté. Nous avons ainsi privilégié le rendement lumineux (rendement quantique de fluorescence compris entre 0,6 et 0,8) à la surface spécifique (inférieure à $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

3.1.1. Krypton-85

Réalisation du blanc

La mesure est réalisée comme suit : le matériau est inséré (environ 200 mg) dans le système en l'absence de gaz radioactif pour acquérir le mouvement propre. L'acquisition révèle un taux de comptage de 2 s^{-1} pour D, la somme logique des coïncidences doubles, pour un rapport T/D de 0,24. L'acquisition d'un second blanc est effectuée : nous obtenons un taux de comptage de 2 s^{-1} pour D et un T/D de 0,25. Ces deux acquisitions présentent un taux de comptage similaire et négligeable. Ce très faible taux de comptage est principalement lié aux interactions des rayonnements cosmiques dans le système {PMTs + scintillateur}. La mesure a été réalisée sans aucun blindage.

Mesure

La Figure IV-14 montre le suivi du taux de comptage en fonction du temps après l'injection de ^{85}Kr dans le circuit pour une activité volumique de $45 \text{ Bq} \cdot \text{cm}^{-3}$ à une pression de 890 hPa et à une température de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ dans le système comprenant l'IRMOF-9.

Dès l'injection de ^{85}Kr à t_0 , nous observons une augmentation significative et progressive du taux de comptage jusqu'à atteindre un palier d'environ 9500 s^{-1} pour D avec une valeur de T/D stable de 0,1. Cette tendance est révélatrice d'une adsorption et d'une concentration du gaz au sein du matériau, comme le confirme la courbe du taux de comptage corrigé du rendement (D^2/T). Il s'agit de la preuve expérimentale de la détection dynamique par scintillation. Enfin, précisons que ce T/D est très faible, le tube utilisé étant d'un diamètre légèrement trop important. En le réduisant, nous avons pu améliorer le rendement. Cette optimisation sera discutée dans le manuscrit ultérieurement (§ 3.1.3).

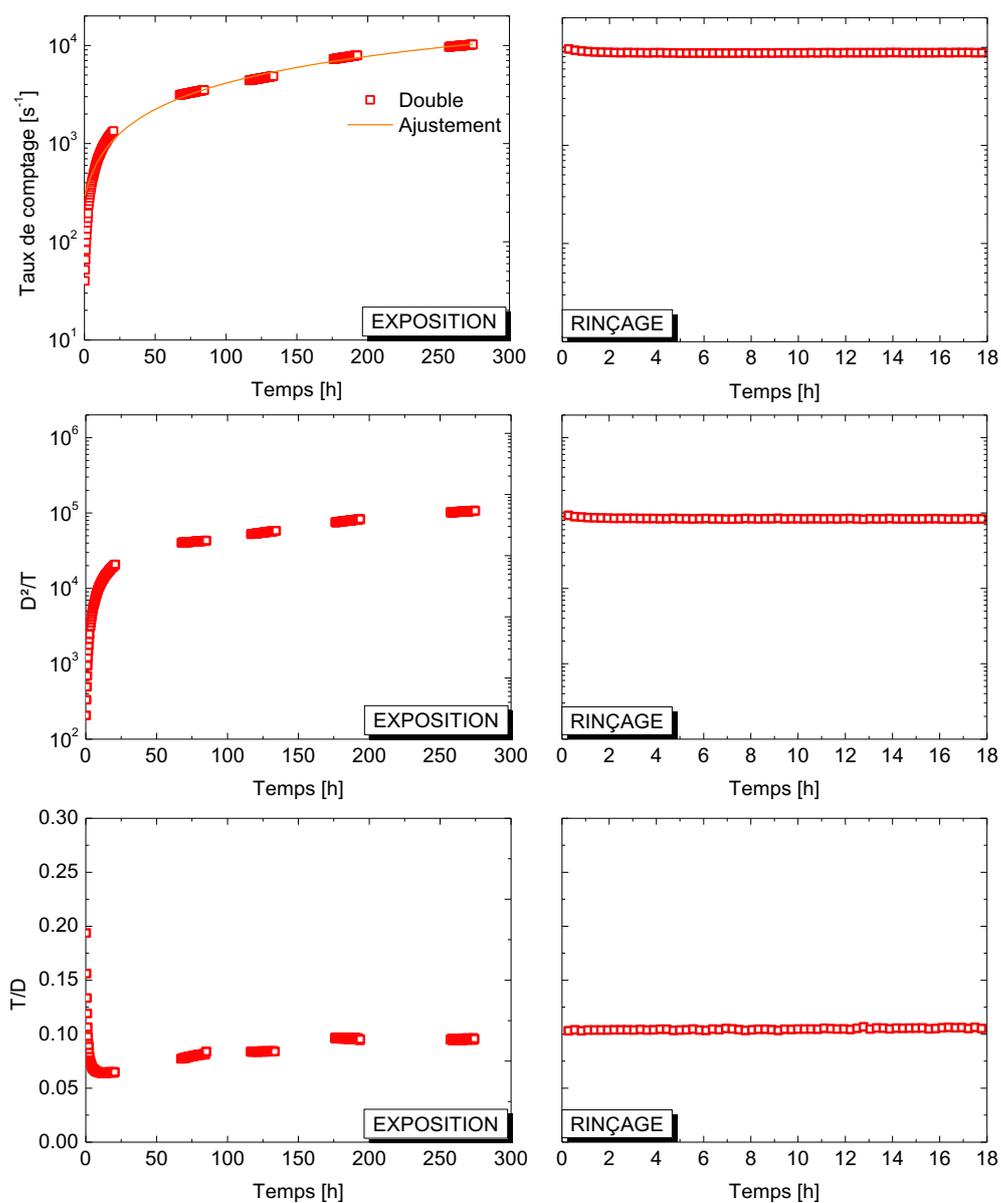


Figure IV-14. Suivi par taux de comptage (haut), du taux de comptage corrigé du rendement (milieu) et du rendement T/D (bas) en fonction du temps pendant exposition (gauche) et après rinçage (droite) de l'IRMOF-9 après une injection correspondant à environ $45 \text{ Bq} \cdot \text{cm}^{-3}$ de ^{85}Kr .

La circulation de gaz radioactifs a ensuite été arrêtée après 268 h d'exposition et un vide primaire (10^{-3} hPa) est appliqué. Le suivi du taux de comptage ne permet pas de mettre en évidence une inflexion nette ; il reste constant après obtention du vide à $8\,800\text{ s}^{-1}$ pour D sans fluctuation de T/D. C'est la preuve expérimentale de la stabilité de rétention du ^{85}Kr au sein du matériau sous vide primaire. La diminution du taux de comptage au début du rinçage est probablement liée à l'éjection du ^{85}Kr présent autour du MOF mais non piégé.

Autrement dit, avec ce matériau, il est possible de capturer et concentrer une quantité de krypton-85 présente dans l'atmosphère, de réaliser un suivi au cours du temps de cette capture et surtout, de mesurer précisément l'activité à l'aide des nouveaux dispositifs de mesure développés au LNE-LNHB. Cette tendance a pu être reproduite sur un second échantillon d'IRMOF-9 hydraté dans le même dispositif comme le montre la Figure IV-15. Notons tout de même que si la tendance est similaire, elle n'est pas exactement la même. Ceci est très certainement dû au matériau et à sa manipulation et met en exergue la nécessité de travailler dans un environnement contrôlé (synthèse, hygrométrie, pression, température, ...) car les moindres variations peuvent avoir un impact conséquent sur la mesure et sa reproductibilité.

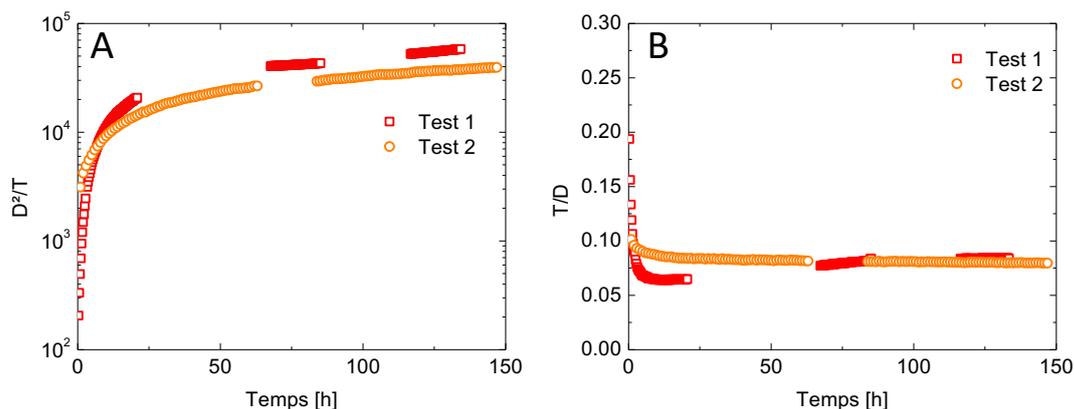


Figure IV-15. (A) Suivi du taux de comptage corrigé par le rendement en fonction du temps pour deux séries de mesure l'IRMOF-9 hydraté. (B) Valeur du rendement T/D en fonction du temps associé.

Ces résultats ont été réalisés à une pression réduite de 890 hPa. Cette spécificité est inhérente à l'utilisation des gaz radioactifs dans le cadre de la radioprotection. Toutefois, nous pouvons légitimement penser que les performances pourraient être améliorées par une augmentation de la pression dans la chambre comme le suggèrent les mesures d'adsorption réalisées dans la littérature jusqu'à 1000 hPa. L'observation d'une scintillation de MOFs induite par un gaz radioactif est une première à notre connaissance et compte tenu de notre recherche bibliographique, ces résultats ont fait l'objet d'un dépôt de brevet¹⁸⁶. C'est la preuve de concept

¹⁸⁶ Hamel, M. ; Bertrand, G. ; Sabot, B. ; Villemot, V. French Patent Application FR2008120.

expérimentale de la détection de gaz radioactif par un MOF, certes irréversible, mais qui ouvre la voie à une multitudes d'optimisations.

3.1.2. Radon-222

Comme expliqué dans le chapitre I, les résultats obtenus avec le ^{222}Rn sont plus compliqués d'interprétation en raison de ses nombreux descendants émetteurs α et β (section 2.3, Figure IV-13). La mesure préliminaire a été réalisée sur l'IRMOF-9 hydraté. De plus, un contrôle de l'activité dans la chambre de 125 L est effectué par l'intermédiaire du détecteur AlphaE (Bertin technologies).

La Figure IV-16 montre le suivi du taux de comptage corrigé par le rendement en fonction du temps après deux injections de ^{222}Rn à une pression de 890 hPa et à une température de 20 °C dans le système comprenant un échantillon d'IRMOF-9 hydraté.

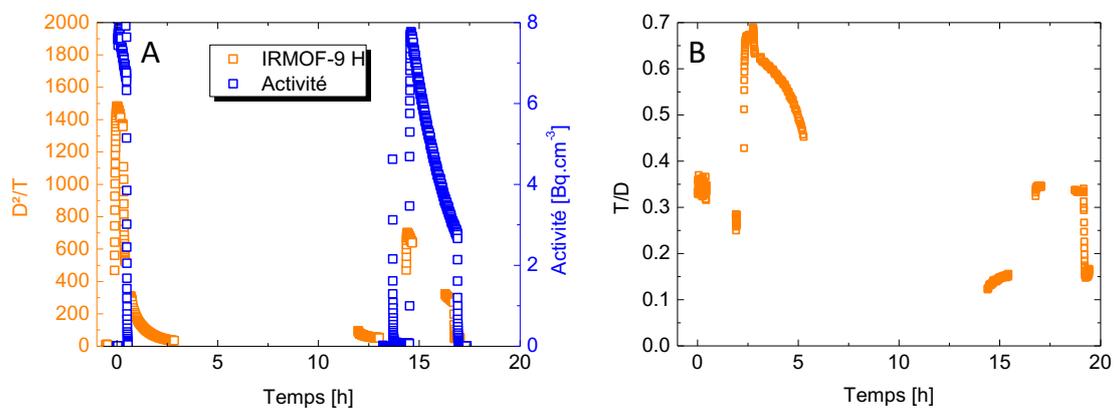


Figure IV-16. (A) Suivi du taux de comptage pour l'IRMOF-9 hydraté corrigé du rendement (orange) et activité enregistrée dans la chambre de mélange de 125 L par le détecteur AlphaE (bleu). (B) Valeur de T/D associée en fonction du temps.

Suite à une première injection « ponctuelle » de $8 \text{ Bq}\cdot\text{cm}^{-3}$ de ^{222}Rn à t_0 , nous observons une augmentation du taux de comptage jusqu'à 1500 s^{-1} puis sa disparition quasiment immédiate lorsque l'on rince la chambre. Une fois que l'activité volumique est nulle, nous observons un taux de comptage qui décroît cette fois-ci plus lentement pour tendre vers zéro à t_{+3h} . Comme on observe une valeur corrigée par le rendement, cette décroissance est probablement due aux descendants du radon captés par le MOF. La valeur de T/D est plus compliquée à interpréter en raison de la présence des descendants du radon. Toutefois, nous observons bien un saut de cette valeur jusqu'à 0,7 lors de l'injection, suivi d'une décroissance progressive jusqu'à environ 0,45. Au moment du rinçage, le radon et ses descendants présents dans l'air sont expulsés. Le saut au niveau du rendement serait alors dû en majorité à la réponse du MOF qui a capté du radon (ou ses descendants) et qui scintille.

Nous avons ensuite décidé d'exposer le même échantillon à une atmosphère prolongée de radon de t_{+14h} jusqu'à t_{+17h} avant d'effectuer un rinçage. Nous pouvons noter qu'à activité

injectée similaire, le taux de comptage a atteint une valeur d'environ 700 s^{-1} . Il s'agit d'un taux de comptage deux fois moins élevé que lors de la première injection. Cette observation est comparable à une valeur de T/D là aussi moins élevée que lors de la première injection avec une valeur d'environ 0,33. Lors de l'exposition, le taux de comptage diminue avec une valeur de T/D stable. Cette diminution suggère une baisse de l'activité dans la chambre. Cette idée est effectivement confirmée par l'activité enregistrée par le capteur AlphaE (courbe bleue). Lors du rinçage par de l'air sec du système, une chute brutale du taux de comptage est observée jusqu'à une valeur de 3 s^{-1} associée à une baisse du rendement à 0,15. Cela montre une cinétique différente vis-à-vis du premier rinçage où il existait un taux de comptage rémanent.

L'hypothèse que nous proposons est que le MOF produit des photons de scintillation lors de la première injection en raison de la présence d'un taux de comptage après rinçage et d'une valeur de T/D élevée (0,7). Toutefois, pour des raisons encore non expliquées, le MOF perdrait de son efficacité comme en atteste la valeur réduite de T/D lors de l'exposition au radon entre t_{+14h} et t_{+17h} . Ce taux de comptage serait alors dû à des composantes parasites et extérieures au MOF telles que le rayonnement Tcherenkov des descendants émetteurs bêta ou encore l'excitation de l'azote par des rayonnements alpha. Ces hypothèses seront expliquées et explorées ultérieurement dans le manuscrit (§ 3.2.2). Notons enfin que l'IRMOF-9 n'est pas forcément le meilleur candidat pour une interprétation en raison de sa stabilité (chapitre II).

Afin d'expliquer au mieux les premières interprétations sur l'IRMOF-9, nous avons réalisé un test avec un autre MOF en présence de radon. Notre choix s'est porté sur l'UiO-NDC. Comme montré dans le chapitre II, ce MOF est plus robuste que les MOFs issus de la série isoréticulaire de l'IRMOF-1 en raison de sa liaison Zr – O. La mesure devient moins dépendante de l'humidité comme c'est par exemple le cas pour l'IRMOF-9. De ce fait, nous considérons que la porosité est permanente concernant ce MOF. De plus, il présente un rendement de scintillation évalué à environ $5\,200 \text{ ph.MeV}^{-1}$.

La Figure IV-17 montre le suivi du taux de comptage corrigé par le rendement en fonction du temps après trois injections de ^{222}Rn à une pression de 890 hPa et à une température de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ dans le système comprenant l'UiO-NDC. Cette expérience est riche en information et son interprétation est complexe. Pour plus de précision nous avons découpé la Figure IV-17 en 5 phases que nous décrivons ci-dessous.

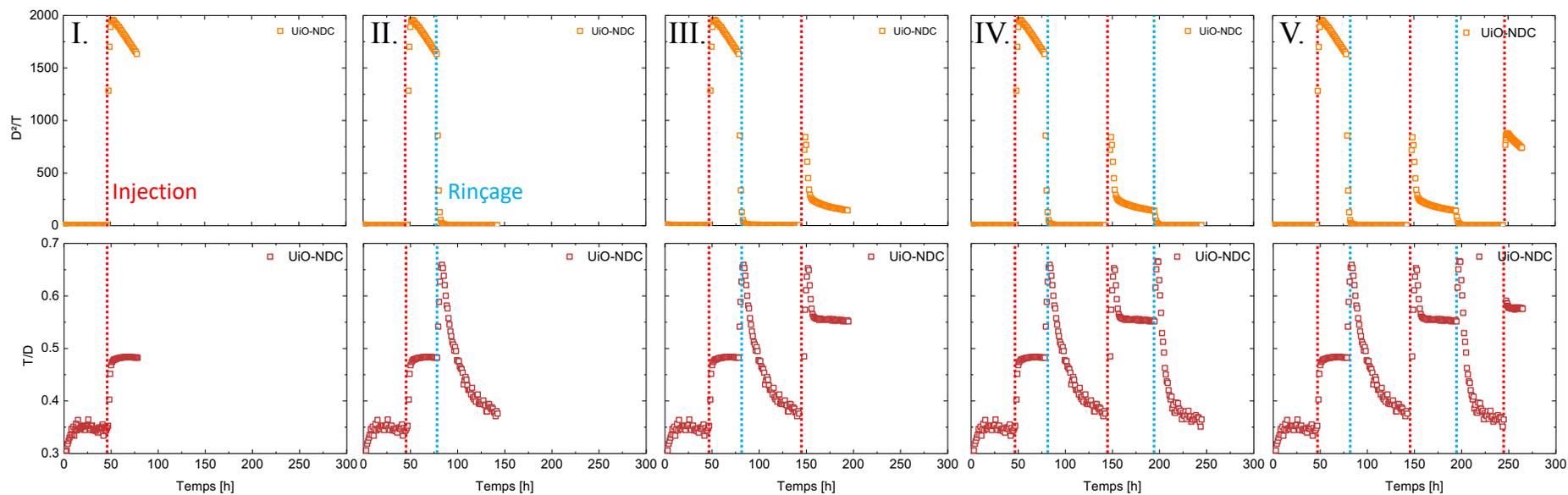


Figure IV-17. Taux de comptage corrigé du rendement (haut) et rendement associé (bas) en fonction du temps suivant différentes étapes d'injection (pointillés rouge) de ^{222}Rn et de rinçage à l'air sec (pointillés bleus) pour l'UiO-NDC.

La première acquisition entre 0 et 50 h correspond à un blanc. L'acquisition ne montre pas de taux de comptage significatif. La valeur de T/D vaut alors 0,35. Cette valeur est celle du mouvement propre. Elle est intrinsèque au scintillateur et a pour origine l'interaction des rayonnements externes. L'expérience peut se découper selon les grandes étapes suivantes :

I. Une exposition continue d'environ 25 h est réalisée sur ce MOF. Lors de l'injection à t_{+50} d'une activité volumique de $14 \text{ Bq}\cdot\text{cm}^{-3}$ nous observons une nette augmentation du taux de comptage. La valeur de T/D tend alors vers un palier de 0,49. Ensuite, la diminution du taux de comptage à rendement stable est significative d'une diminution de l'activité dans la chambre par la décroissance naturelle du radon. Cette observation est confirmée par les données collectées grâce à la sonde AlphaE et indique bien la baisse de l'activité dans la chambre du fait de la décroissance radioactive du radon.

II. Un premier rinçage à l'air sec est effectué. Nous observons une baisse brutale du taux de comptage qui provoque un bon du T/D jusqu'à 0,66 puis une baisse progressive jusqu'à la valeur enregistrée pendant le blanc (0,35). La hausse du rendement est expliquée par la suppression d'une composante parasite (alpha dans l'air). Cette spécificité sera discutée dans la section 3.2.2.

III. On injecte ponctuellement une activité volumique équivalente à $7,5 \text{ Bq}\cdot\text{cm}^{-3}$ dans la chambre. Le taux de comptage augmente alors brutalement avant de se stabiliser. Notons que la valeur maximale atteinte par le taux de comptage est quasiment proportionnelle à l'activité injectée. Elle est de 1900 s^{-1} pour une activité de $14 \text{ Bq}\cdot\text{cm}^{-3}$ et de 950 s^{-1} à $7,5 \text{ Bq}\cdot\text{cm}^{-3}$. Le T/D augmente jusqu'à 0,66 avant de se stabiliser à une valeur de 0,55 significative du rendement du scintillateur.

IV. Lors de la purge, nous observons un comportement similaire à l'étape II avec une chute du taux de comptage et une hausse brusque du rendement jusqu'à 0,66 suite à la suppression de la composante air. La cinétique est ensuite similaire à l'étape II avec un retour à un rendement de 0,35 signifiant qu'il n'y a plus de radon présent dans et autour du MOF.

Finalement, la dernière injection de $7,5 \text{ Bq}\cdot\text{cm}^{-3}$ permet de justifier de la reproductibilité de la mesure avec un taux de comptage similaire à l'étape III et un rendement qui se stabilise à 0,56.

3.1.3. Bilan des mesures préliminaires

À travers cette étude préliminaire nous avons été en mesure de confirmer que la stratégie est valide en apportant les premières preuves de concept et les premiers points d'optimisation concernant le dispositif.

Les propriétés étonnantes de l'IRMOF-9 hydraté vis-à-vis du ^{85}Kr , que ce soit en matière de détection ou encore de rétention, constituent une première à notre connaissance. Ces résultats

ont fait l'objet d'un dépôt de brevet¹⁸⁶. Les points d'optimisation restent nombreux notamment au regard de la géométrie de notre échantillon. L'introduction des fioles de scintillation avec un tube soudé de 6 mm de diamètre va permettre d'améliorer plusieurs paramètres.

En effet, comme le MOF va être centré et mieux positionné dans le champ de vue des photomultiplicateurs, ces derniers sont plus à même de détecter les photons de scintillation. De plus, le diamètre de 6 mm limite les effets de diffusion et de réabsorption responsables d'une perte importante du signal. L'association de ces deux contributions entraîne une augmentation du rendement de détection du système et par conséquent une interprétation plus aisée.

Ces observations contrastent toutefois fortement avec les mesures en présence de ²²²Rn. Nous pensons que les descendants du radon apportent une complexité supplémentaire quant à la compréhension du comportement en scintillation des MOFs. De plus, ces premiers tests faisant partie des prémisses de l'installation avec le dispositif de mesure, il en résulte de larges variations d'activité. Toutefois, nous avons été en mesure de montrer une sensibilité des deux matériaux par un suivi du taux de comptage. Ces résultats préliminaires méritent d'être affinés par l'introduction d'un protocole permettant de réaliser des mesures reproductibles pour évaluer au mieux la contribution des MOFs par rapport à celle de signaux parasites (Tcherenkov et excitation de l'azote dans l'air).

La suite de ce manuscrit se concentre sur l'utilisation du circuit court pour l'évaluation des MOFs synthétisés et présentés dans le chapitre I. Nous avons décidé d'appliquer un protocole expérimental similaire pour chaque échantillon. Comme les acquisitions sont réalisées dans les mêmes conditions, nous avons la possibilité de mener une étude comparative sur les taux de comptage ainsi que sur les rendements T/D. *In fine*, cela permet de classer les scintillateurs vis-à-vis d'une référence déjà étudiée : les microbilles de polystyrène. Les MOFs seront ainsi exposés au krypton-85, au radon-222 et deux tests en présence de tritium seront également abordés en fin de chapitre.

3.2. Protocole reproductible

3.2.1. Krypton-85

Les acquisitions avec le ⁸⁵Kr sont réalisées à conditions expérimentales de température et de pression (CETP) 21 (2) °C et 890 hPa à une humidité relative de 55 (2) %. La fiole de gaz radioactif est remplie à une pression contrôlée à partir d'une bouteille de gaz étalonnée au préalable par le LNHB. Un système de remplissage a été développé en interne pour permettre de remonter à une activité similaire, quelle que soit l'activité de la bouteille d'origine. Les activités injectées sur les différents échantillons oscillent ainsi entre 9 980 Bq et 10 600 Bq avec une incertitude-type relative sur l'activité de 0,8 %. Cette injection représente une activité

volumique d'environ $70 \text{ Bq}\cdot\text{cm}^{-3}$ dans le circuit. Comme cette étude se fonde sur la comparaison des taux de comptage entre échantillons, tous les spectres sont corrigés par un facteur dépendant de l'activité injectée afin de pouvoir être comparés de manière précise et cohérente. Les facteurs de corrections apportés à chaque échantillon sont rapportés dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2. Activité injectée de krypton-85 dans le circuit et correction associée aux taux de comptages.

Échantillon	Activité injectée [Bq]	Facteur correction
Blanc tube 6 mm	10020	0,998
UIO 66	10540	0,949
MOF-5	10250	0,976
UIO-NDC	9980	1,002
IRMOF 9	10380	0,963
MOF-205	10450	0,957
UIO-66 ADC	10380	0,963
MOF-5 ADC	10600	0,943

Réalisation d'une mesure sans scintillateur : Mise en évidence et quantification du phénomène Tcherenkov

Une acquisition sans scintillateur {système + fiole de scintillation vide} est réalisée après injection d'environ 10 kBq de krypton-85, ce qui représente une activité volumique d'environ $70 \text{ Bq}\cdot\text{cm}^{-3}$ (Figure IV-18).

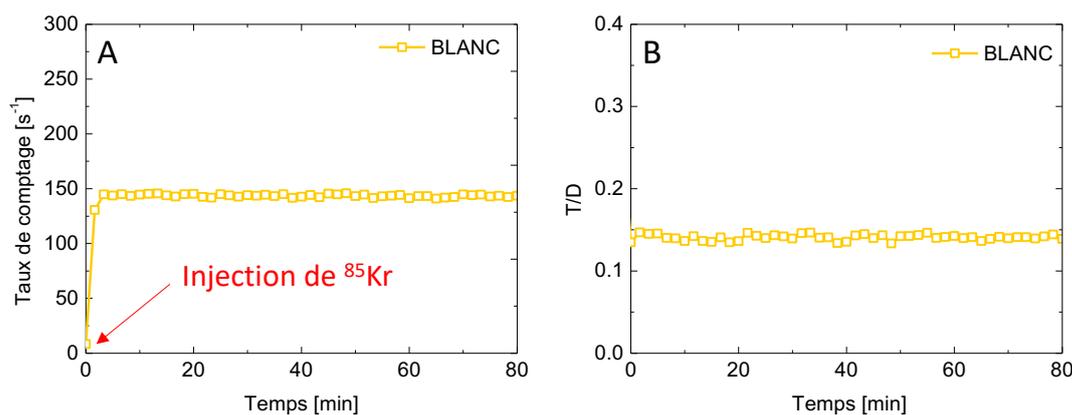


Figure IV-18. Somme logique des coïncidences double (A) et valeur du rendement T/D associé (B) en fonction du temps pour une fiole de scintillation vide en présence de 10 kBq de ^{85}Kr .

Suite à l'injection de krypton dans le circuit, il est possible d'observer une nette augmentation du taux de comptage jusqu'à un palier d'environ 145 s^{-1} . Le T/D, indicateur du rendement, présente un léger saut lors de l'injection et se stabilise à $0,140 \pm 0,004$. La présence

d'un taux de comptage en l'absence de scintillateur est due à l'effet Vavilov-Tcherenkov¹⁸⁷. Ce phénomène est observé lorsqu'une particule chargée se déplace plus rapidement que la lumière dans un milieu donné. Il est responsable d'une lumière à dominante bleue dont l'émission est conique et anisotrope. Cette pseudo directionnalité du rayonnement en fait une émission qui a du mal à être détectée en coïncidence. Il en résulte un rendement, certes, faible mais non négligeable dans le cadre d'une mesure précise.

Contrôle référence : microsphères de polystyrène scintillant

Le polystyrène est une référence dans le milieu de la scintillation car il s'agit de l'une des matrices les plus étudiées et utilisées¹⁸⁸. Il est généralement dopé avec des fluorophores afin d'exacerber le rendement quantique de fluorescence et donc, de scintillation.

Comme expliqué tout au long de ce manuscrit, nous sommes très dépendants de la géométrie de l'échantillon. Dans ce contexte, nous avons décidé d'utiliser des microsphères de polystyrène comme référence au détriment d'un aérogel de YAG:Ce par exemple. Ce choix se justifie à double titre.

Premièrement, l'utilisation de microbilles de scintillateur pour la détection de rayonnements ionisants a été réalisée par Tarancón *et al.* Ces auteurs ont même pu mettre en évidence la capacité de discrimination α/β de tels scintillateurs dans des milieux liquides radioactifs^{175,183,189}. Il s'agit donc d'un scintillateur dont les performances de scintillation, même si elles ont été réalisées pour la plupart en milieu liquide, sont bien connues (section 1). Les compositions des microsphères de plastique scintillantes sont dérivées des compositions des scintillateurs plastiques PPO-POPOP. Intrinsèquement, nous pouvons légitimement estimer que le rendement de scintillation de ces microsphères se situe dans une gamme comprise entre 8000 et 10 000 ph·MeV⁻¹.

Deuxièmement, nous utilisons des systèmes dépendants de la géométrie de l'échantillon. Or, l'aspect pulvérulent des microsphères de plastique se rapproche le plus des MOFs (Figure IV-19). La surface d'interaction accrue par rapport à un monolithe et le comportement déjà établi de ces matériaux rendent le choix des microsphères particulièrement judicieux. Notons que dans le cadre de cette étude, les microsphères utilisées ont été fournies par A. Tarancón (Université de Barcelone).

¹⁸⁷ Cherenkov, P. A. *C. R. Acad. Sci. U.S.S.R* **1934**, 8 (451).

¹⁸⁸ *Plastic scintillators; Chemistry and Applications*; Hamel, M., Ed.; Springer Nature, Cham, 2021.

¹⁸⁹ Tarancón, A.; García, J. F.; Rauret, G. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A* **2004**, 516, 602–609.

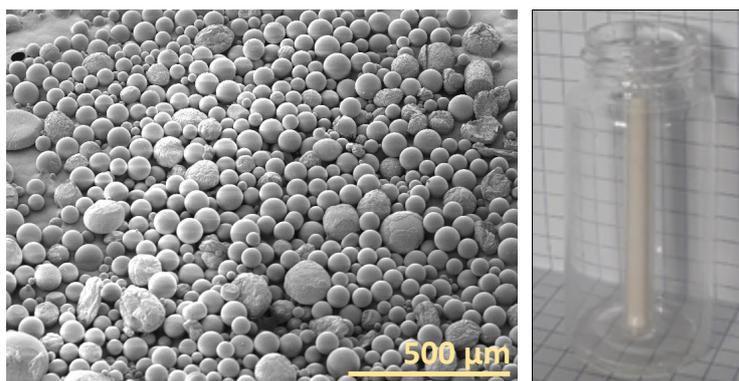


Figure IV-19. À gauche cliché pris au microscope à balayage électronique (MEB) des microsphères de polystyrène (cliché fourni par l'Université de Sofia, Bulgarie). À droite microsphères de polystyrène dans la fiole de scintillation.

La Figure IV-20 présente le taux de comptage ainsi que le rendement T/D de microsphères de polystyrène en présence d'une activité volumique de krypton d'environ $70 \text{ Bq}\cdot\text{cm}^{-3}$. L'augmentation du taux de comptage jusqu'à un palier de 180 s^{-1} , supérieur à l'effet Tcherenkov démontre une sensibilité du détecteur au gaz. L'augmentation du rendement T/D par rapport au blanc vient confirmer cette sensibilité. Ce rendement est révélateur de la qualité du scintillateur et de la géométrie dans lequel il s'inscrit. Il est de $0,260 \pm 0,002$ pour les microsphères de polystyrène.

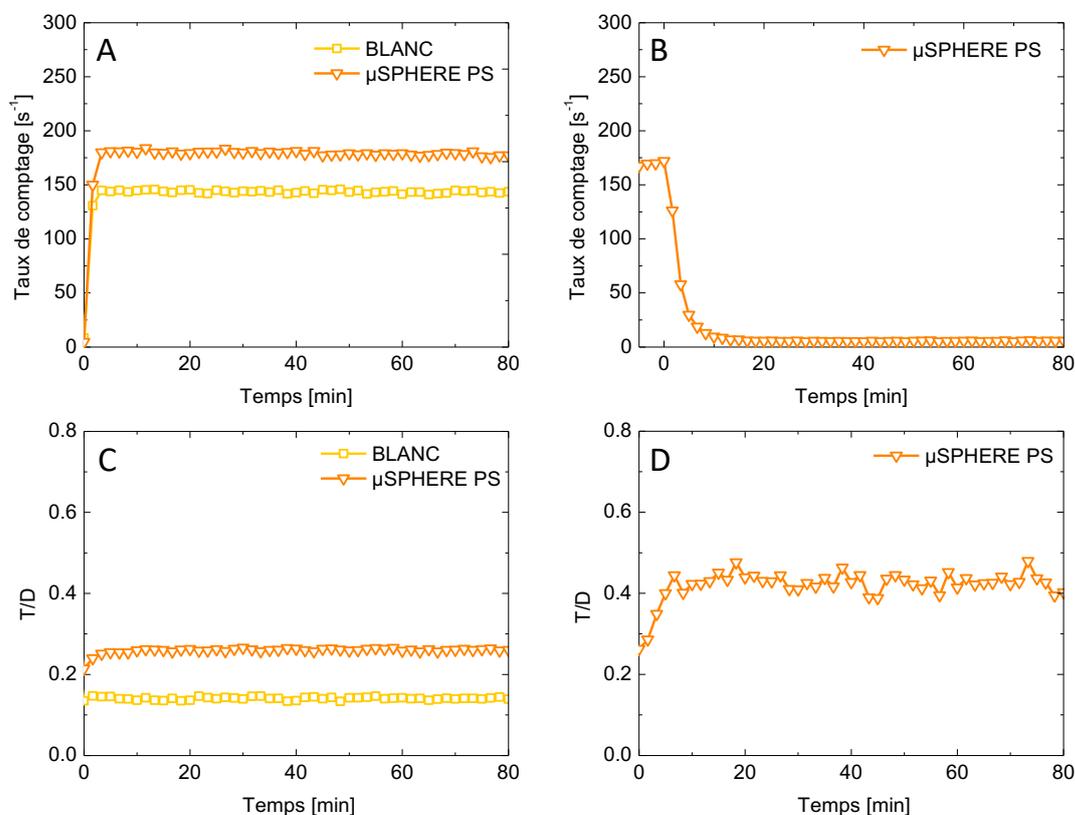


Figure IV-20. Suivi du taux de comptage (A et B) et valeur du rendement T/D (C et D) en fonction du temps lors de l'injection de 10 kBq de ^{85}Kr (A et C) et du rinçage à l'air sec (B et D) pour les microsphères de polystyrène.

La circulation de gaz radioactif est ensuite arrêtée et de l'air sec est injecté dans le système à raison de 1 L.min⁻¹ afin d'évacuer l'ambiance radioactive. L'acquisition du taux de comptage au cours du temps révèle alors les cinétiques de désorption des échantillons étudiés.

Pour les microsphères de polystyrène, le taux de comptage chute rapidement. Au bout de 10 minutes il atteint un taux de comptage de 6 s⁻¹ seulement. Cette observation n'est pas surprenante car les microsphères ne présentent pas de porosité : leur interaction avec le gaz est seulement surfacique. Il est également possible de noter que la valeur du rendement T/D augmente lors de ce rinçage et se stabilise à une valeur de $0,430 \pm 0,018$. Cette augmentation peut être expliquée par la suppression de la composante Tcherenkov et par une légère absorption du krypton par les plastiques, phénomène déjà rencontré dans la littérature¹⁹⁰. En effet, lorsque le système est rincé de son ambiance radioactive, la composante Tcherenkov disparaît immédiatement. Toutefois, si le détecteur absorbe du krypton (comme c'est le cas pour les microsphères de plastique), alors il génère encore quelques photons de scintillation (~ 6 s⁻¹) susceptibles d'être détectés par les photodétecteurs. Comme le rendement de l'effet Tcherenkov est plus faible, en raison d'une émission conique et du rendement quantique des PMTs, sa suppression couplée à l'émission de photons du détecteur fait augmenter le rendement de détection du scintillateur et donc la valeur de T/D.

Mesures

Nous proposons donc à travers ce chapitre de tester les performances des matériaux synthétisés dans le chapitre I et d'effectuer des intercomparaisons. Dans un premier temps, le MOF-5 et l'UiO-66 sont étudiés. Ces matériaux sont peu fluorescents mais présentent des surfaces spécifiques BET de respectivement 2700 m²·g⁻¹ et 1000 m²·g⁻¹. Le suivi du taux de comptage ainsi que le rendement T/D des deux matériaux sont représentés Figure IV-21.

Lors de l'injection de krypton dans le système, l'observation du T/D révèle deux matériaux peu enclins à la scintillation tant ils sont sensiblement égaux au rendement dû à l'effet Tcherenkov ($0,140 \pm 0,004$) avec respectivement un rendement de $0,149 \pm 0,003$ pour le MOF-5 et de $0,151 \pm 0,003$ pour l'UiO-66. Toutefois, à activité normalisée et rendements sensiblement égaux, il est possible de noter une différence de comptage significative entre le blanc et l'UiO-66/MOF-5 (170 s⁻¹). Ceci pourrait être expliqué par une concentration plus importante du krypton dans les porosités des matériaux.

Cette idée est en partie confirmée par l'observation de l'évolution du taux de comptage suite au rinçage de l'ambiance radioactive de la chambre par de l'air sec. Les profils de désorption sont alors nettement différents des microsphères de polystyrène et suggèrent une

¹⁹⁰ Takasaki, K.; Kobayashi, H.; Suzuki, H.; Ushigome, S. K. *J. Nucl. Sci. Technol.* **2010**, 47 (3), 255–261.

cinétique plus lente pour les deux MOFs présentés. En outre, il pourrait s'agir d'une interaction accrue entre le krypton et les porosités des deux MOFs.

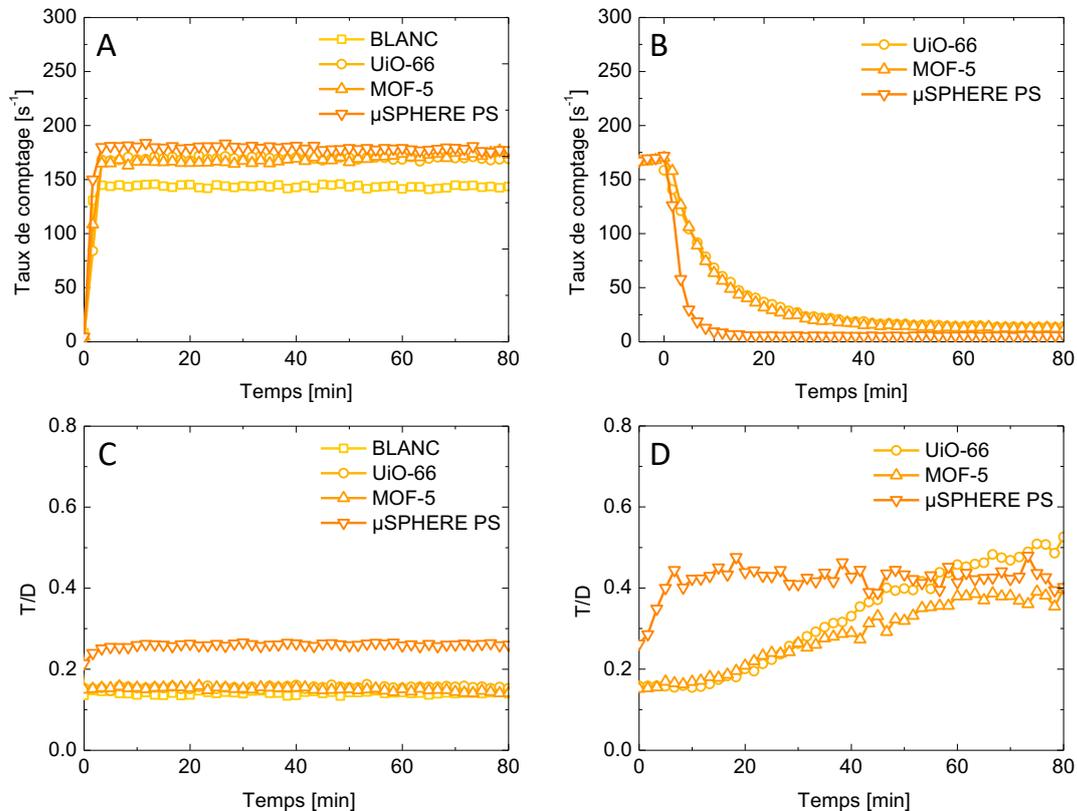


Figure IV-21. Suivi du taux de comptage (A et B) et valeur du rendement T/D (C et D) en fonction du temps lors de l'injection de 10 kBq de ^{85}Kr (A et C) et du rinçage à l'air sec (B et D) pour l'UiO-66 et le MOF-5.

L'étude du T/D pendant le rinçage est particulièrement intéressante et vient corroborer les observations précédentes. Si nous comparons les MOFs aux microsphères de polystyrène, il est possible d'observer deux cinétiques différentes. Dans le cas des microsphères la valeur du rendement connaît une hausse rapide jusqu'à atteindre un palier ($0,430 \pm 0,018$). Comme expliqué précédemment, il est révélateur d'événements de scintillation donc d'une absorption du krypton-85. Dans le cas des MOFs présentés, la cinétique est fondamentalement différente : elle est progressive jusqu'à l'obtention d'un palier, comme le suggère la Figure IV-22.

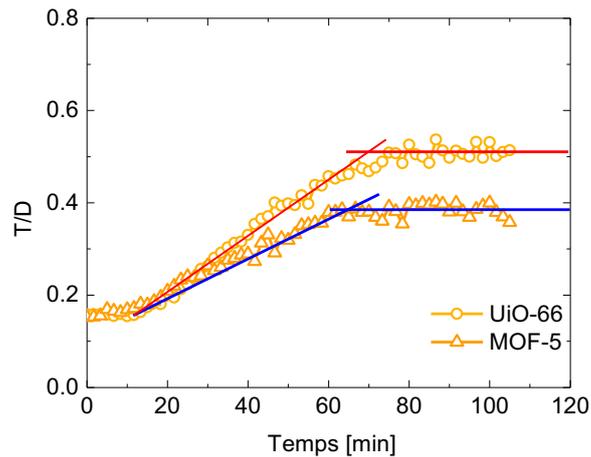


Figure IV-22. Valeurs du rendement pendant le rinçage de l'UiO-66 et du MOF-5. Les lignes sont données uniquement à titre indicatif.

Si nous comparons en parallèle la valeur du rendement et celle du taux de comptage lors du rinçage on se rend compte qu'il s'agit en réalité d'une désorption progressive du krypton. Il existe donc deux régimes. Dans un premier temps le rendement augmente progressivement, c'est le signe d'une désorption du krypton suivie par taux de comptage. Dans un second temps, le rendement atteint un palier ($0,509 \pm 0,014$ pour l'UiO-66 et $0,385 \pm 0,014$ pour le MOF-5) ce qui atteste d'une absorption non réversible de krypton comme c'est le cas pour les microsphères de polystyrène.

Il devient alors particulièrement intéressant d'étudier les MOFs synthétisés avec des propriétés de porosité mais surtout des performances de scintillation plus adéquates. La Figure IV-23 présente l'inter-comparaison entre l'UiO-NDC, l'IRMOF-9 et le MOF-205 en présence du blanc et des microsphères de polystyrène.

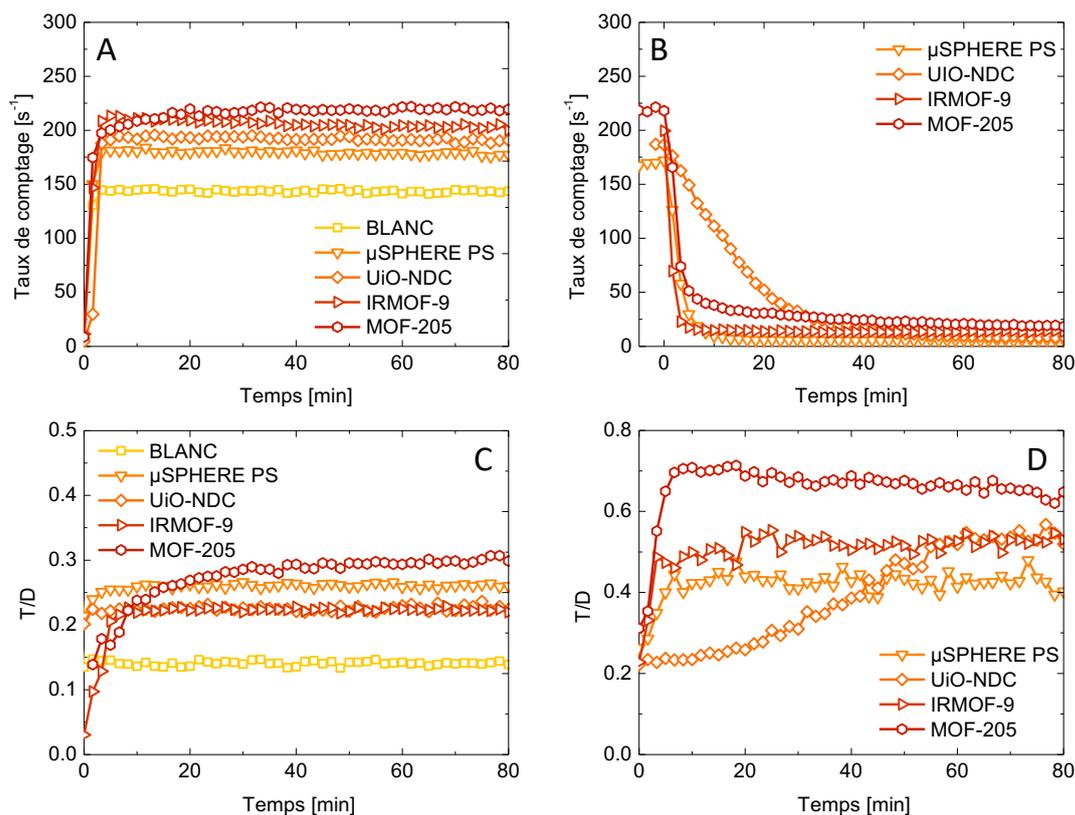


Figure IV-23. Suivi du taux de comptage (A et B) et valeur du rendement T/D (C et D) en fonction du temps lors de l'injection de 10 kBq de ^{85}Kr (A et C) et du rinçage à l'air sec (B et D) pour l'UiO-NDC, l'IRMOF-9 et le MOF-205.

On remarque par exemple que l'IRMOF-9 et l'UiO-NDC présentent un rendement similaire lors de l'exposition au ^{85}Kr ($\sim 0,223$). Toutefois, leurs taux de comptage pendant l'exposition sont différents, avec un palier de 205 s^{-1} pour l'IRMOF-9 et de 190 s^{-1} pour l'UiO-NDC. Bien que le rendement soit inférieur à celui des microsphères de polystyrène, les deux MOFs présentent un taux de comptage supérieur à ces dernières et souligne un peu plus l'importance de l'interaction du matériau avec le gaz, comme suggéré précédemment avec le MOF-5 et l'UiO-66.

Après rinçage, ces deux MOFs montrent deux cinétiques de désorption différentes. En effet, le taux de comptage de l'IRMOF-9 décroît très rapidement (en moins de cinq minutes) vers un taux de comptage de $\sim 11 s^{-1}$ alors que celui de l'UiO-NDC, à l'instar de l'UiO-66, atteint un taux de comptage de $\sim 8 s^{-1}$ au bout d'environ cinquante minutes. Cela suggérerait des interactions différentes du ^{85}Kr au niveau des sites d'adsorptions respectifs des deux matériaux. Cette observation ne serait pas surprenante car l'IRMOF-9 est un matériau peu stable vis-à-vis de l'humidité et son caractère microporeux se retrouve vite altéré. Au contraire, l'UiO-NDC possède deux types de porosités et une surface spécifique de l'ordre de 1000 $m^2.g^{-1}$ qui lui permet très probablement une rétention partielle du krypton-85. Les valeurs du rendement

viennent corroborer ces premières interprétations et montrent l'obtention d'un palier pour l'IRMOF-9 quasiment instantanément. L'UiO-NDC suit une courbe sensiblement similaire à celle de l'UiO-66 et atteste d'une désorption progressive du krypton jusqu'à un palier. La valeur du rendement de l'IRMOF-9 est d'environ $0,525 \pm 0,018$ et celle de l'UiO-NDC est d'environ $0,536 \pm 0,017$, ce qui confirme bien la similitude des deux scintillateurs. Enfin, notons que la comparaison de l'IRMOF-9 et de l'IRMOF-9 hydraté (présenté lors des tests préliminaires § 3.1.1) soulève la problématique de la préparation de l'échantillon tant les cinétiques et résultats sont disparates en passant de la forme anhydre à la forme hydratée.

Pour approfondir la dualité entre porosité et performances de scintillation, l'étude du MOF-205 a été réalisée. Comme montré dans le chapitre II la fluorescence de ce MOF, tout comme celle de l'UiO-NDC, est portée par le ligand naphthalène. Ce matériau offre cependant des porosités ainsi qu'une surface spécifique bien plus élevées. En effet, le MOF-205 montre une surface spécifique BET estimée à $2200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ comme le montre la Figure IV-24.

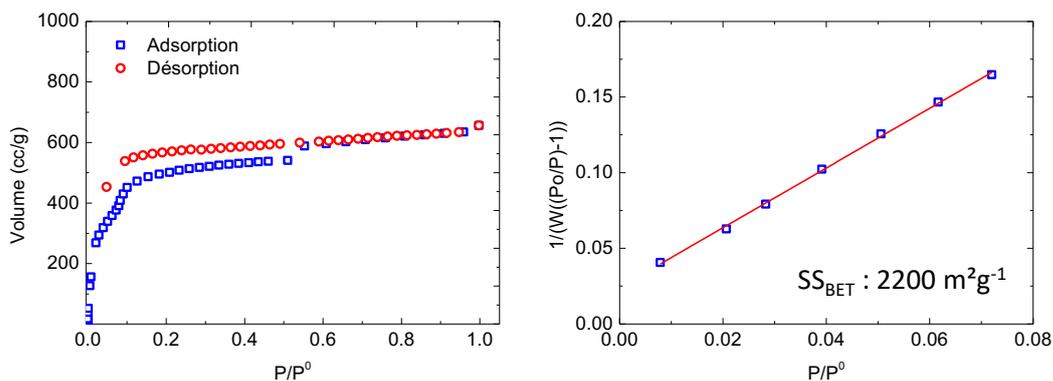


Figure IV-24. Isotherme d'adsorption de N₂ du MOF-205 et courbe BET associée.

Comme le MOF-205 présente une surface accessible d'interaction avec le gaz, il en résulte un rendement plus élevé ($0,295 \pm 0,004$) lors de l'exposition au Kr-85. Lors de l'injection, le taux de comptage atteint ainsi un maximum de 220 s^{-1} , largement supérieur à celui de l'UiO-NDC ($0,223 \pm 0,004$) et des microsphères de polystyrène ($0,260 \pm 0,002$). La désorption est particulièrement intéressante à observer. Dans un premier temps, elle est rapide et nous notons une baisse brutale du taux de comptage jusqu'à $\sim 50 \text{ s}^{-1}$ en moins de cinq minutes. Cependant, cette baisse n'atteint pas un taux de comptage nul. Le MOF-205 désorbe ainsi le krypton avec une cinétique longue comme en atteste la valeur de son taux de comptage entre les minutes 10 et 80 qui passe d'environ 50 s^{-1} à 20 s^{-1} . En parallèle, la valeur de son rendement augmente alors jusqu'à $0,644 \pm 0,013$.

Les observations précédentes soulèvent la nécessité de trouver le juste compromis entre surface spécifique et propriétés de fluorescence. Plus exactement, c'est la géométrie de la (ou

des) porosité(s) qui semble(nt) jouer un rôle primordial dans l'interaction avec le krypton. Avec cette hypothèse nous nous sommes proposés d'utiliser les matériaux dopés à l'antracène présentés dans le chapitre II.

Le taux de comptage suite à l'exposition d'une activité volumique d'environ $70 \text{ Bq}\cdot\text{cm}^{-3}$ et pendant le rinçage sont représentés Figure IV-25 avec la valeur du rendement T/D associé.

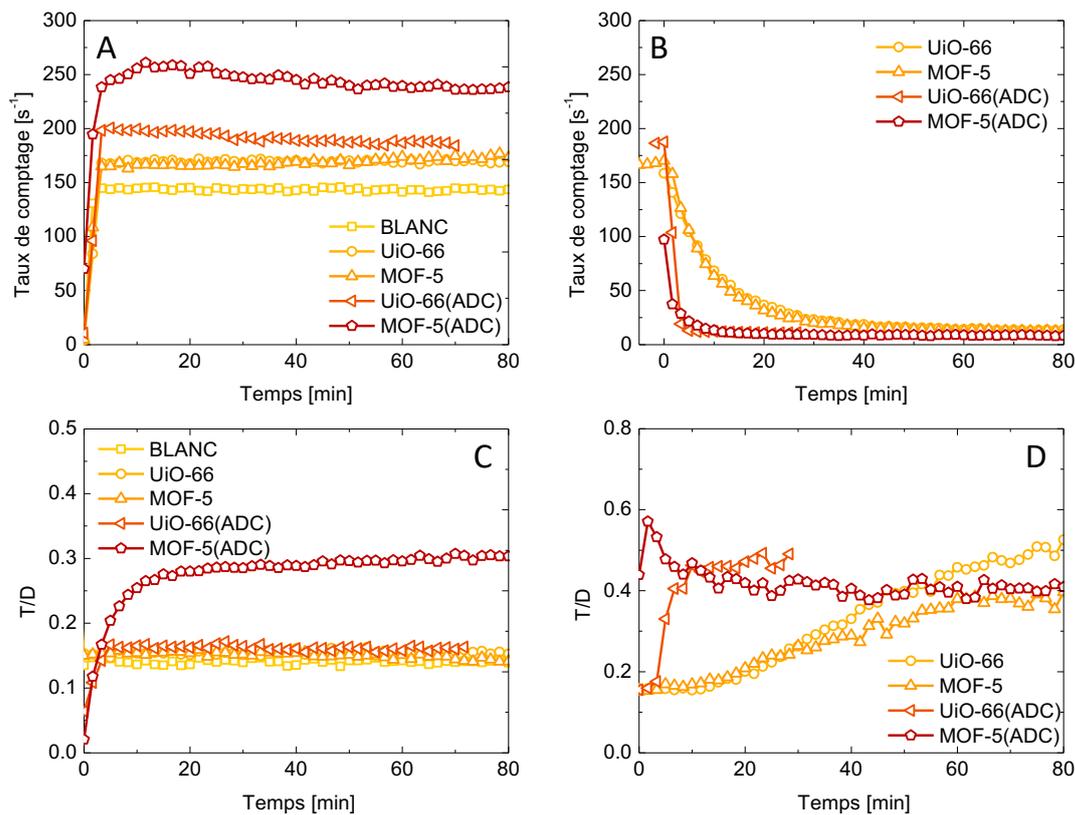


Figure IV-25. Suivi du taux de comptage (A et B) et valeur du rendement T/D (C et D) en fonction du temps lors de l'injection de 10 kBq de ^{85}Kr (A et C) et du rinçage à l'air sec (B et D) pour l'UiO-66(ADC) et le MOF-5(ADC).

Les deux matériaux dopés sont comparés aux matériaux non dopés. Lors de l'injection de krypton, une nette augmentation du taux de comptage pour tous les matériaux est observable. On observe bien un effet du dopage à l'antracène par une augmentation du taux de comptage maximal. Il est d'environ 250 s^{-1} pour le MOF-5(ADC) et de 195 s^{-1} pour l'UiO-66(ADC). Si effectivement le T/D rend compte d'un matériau peu efficace pour l'UiO-66, le rendement pour le MOF-5(ADC) est un des meilleurs dans cette étude, il est de $0,293 \pm 0,005$ pendant l'exposition.

Toutefois, lors du rinçage l'observation du rendement du MOF-5(ADC) présente une cinétique nouvelle et décroît pour atteindre finalement une efficacité de $0,398 \pm 0,016$, proche de celle du MOF-5 non dopé ($0,385 \pm 0,014$). Cette observation sera discutée et expliquée avec

les résultats en présence de radon. Notons enfin que faute de points expérimentaux suite à un problème d'acquisition, l'interprétation du rendement lors du rinçage pour l'UiO-66(ADC) n'a pas été possible.

Bilan des mesures krypton

La Figure IV-26 présente l'intercomparaison des résultats expérimentaux des matériaux utilisés dans cette étude en présence d'une activité volumique d'environ $70 \text{ Bq}\cdot\text{cm}^{-3}$ de ^{85}Kr . Pour plus de clarté, les valeurs expérimentales sont également répertoriées dans le Tableau IV-3.

Tableau IV-3. Récapitulatif des valeurs expérimentales relevées pour les MOFs en présence d'une activité volumique d'environ $70 \text{ Bq}\cdot\text{cm}^{-3}$ de krypton-85.

	Taux de comptage maximale pendant exposition au krypton-85 [s^{-1}]	Valeur de T/D palier pendant exposition au krypton-85	Profil et cinétique de désorption pendant le rinçage	Valeur de T/D pendant le rinçage (palier)
Blanc	150	$0,140 \pm 0,004$	-	-
MOF-5	170	$0,149 \pm 0,003$	Lent (~ 30 min)	$0,385 \pm 0,014$
UiO-66	170	$0,151 \pm 0,003$	Lent (~ 30 min)	$0,509 \pm 0,014$
μ sphère de PS	180	$0,260 \pm 0,002$	Rapide (< 5 min)	$0,430 \pm 0,018$
UiO-NDC	190	$0,223 \pm 0,004$	Lent (~ 40 min)	$0,536 \pm 0,017$
IRMOF-9	205	$0,223 \pm 0,002$	Rapide (< 5 min)	$0,525 \pm 0,018$
MOF-205	220	$0,295 \pm 0,004$	Rapide (< 5 min) puis lent (~ 50 min)	$0,644 \pm 0,013$
MOF-5(ADC)	250	$0,293 \pm 0,005$	Rapide (< 5 min)	$0,398 \pm 0,016$
UiO-66(ADC)	195	0,14	Rapide (< 5 min)	0,45*

*Mesure incomplète.

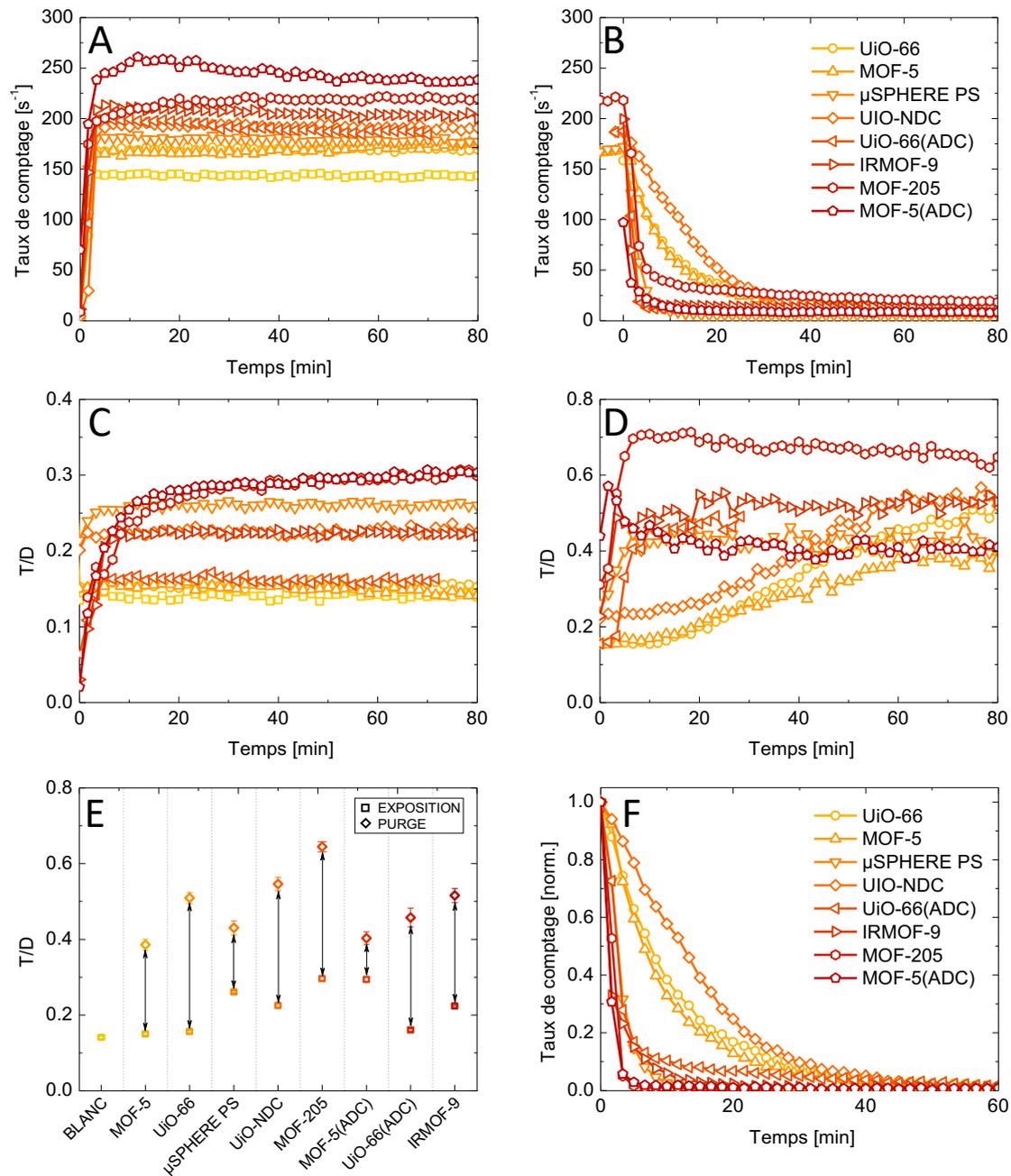


Figure IV-26. Taux de comptage en fonction du temps lors de l'exposition (A) et du rinçage (B). Valeur du rendement T/D lors de l'exposition (C) et du rinçage (D). Différence de la valeur du rendement T/D durant l'exposition et pendant le rinçage (E). Taux de comptage normalisée en fonction du temps (F).

Nous avons tout d'abord évalué finement la contribution Tcherenkov générée par une activité de 10 kBq dans notre système composé d'une fiole de scintillation modifiée. L'acquisition a révélé un taux de comptage de 140 s^{-1} pour un rendement de 0,14.

Nous avons ensuite réalisé une acquisition avec des microsphères de polystyrène scintillantes utilisées ici comme référence. Ce scintillateur a atteint un taux de comptage

de 180 s^{-1} pour un rendement de 0,260 durant l'exposition au krypton-85. Le suivi du taux de comptage lors du rinçage a mis en exergue la capacité du scintillateur à absorber du krypton.

Cette étude a débuté par deux matériaux aux performances de scintillation limitées (UiO-66 et MOF-5) afin d'appréhender en premier lieu le comportement de matériaux poreux. Lors de l'exposition au krypton-85 les deux matériaux ont démontré des performances de scintillation attendues et proches du blanc d'un rendement de 0,140. Cependant malgré un rendement faible, les deux MOFs ont présenté un taux de comptage supérieur (170 s^{-1}). Surtout, leur cinétique de désorption a pu être suivie par taux de comptage et a permis de montrer une interaction non négligeable du gaz avec le matériau. La première conclusion a été que le krypton a été à la fois adsorbé et absorbé car un taux de comptage rémanent existe.

Comme il semble que les matériaux poreux interagissent avec le krypton-85, nous nous sommes proposés d'étudier différents MOFs constitués de briques scintillantes comme l'UiO-NDC, l'IRMOF-9 ou le MOF-205.

Les acquisitions ont permis de révéler l'existence de matériaux capables de dépasser les performances de scintillation des microsphères. Cette tendance a très probablement été rendue possible par les surfaces spécifiques mises en jeu par les MOFs et largement supérieures à celles des microsphères. En atteste par exemple la comparaison avec l'UiO-NDC et l'IRMOF-9, qui, avec un rendement inférieur pendant l'exposition au krypton (0,223) présentent néanmoins tous les deux un taux de comptage supérieur aux microsphères (respectivement 190 s^{-1} et 205 s^{-1} contre 180 s^{-1}).

Le MOF-205 a même révélé des performances de scintillation supérieures aux microsphères avec un taux de comptage de 220 s^{-1} et un rendement de 0,295.

Nous avons ensuite décidé de tester les MOFs dopés à l'acide anthracène-9,10-dicarboxylique. Le MOF-5(ADC) révèle le meilleur taux de comptage de cette étude. Toutefois l'observation de son faible rendement soulève des questions. Il convient d'explorer plus en profondeur ses performances avec le radon avant de tirer toutes conclusions sur ce matériau.

Notons également que tous les MOFs ont absorbé du krypton. Cette observation est représentée dans la Figure IV-26 E. La figure montre la différence de rendement entre le palier lors de l'exposition et celui atteint lors du rinçage. Une différence élevée signifie que du krypton a été absorbé par le matériau et lui permet d'émettre des photons de scintillation. Comme il n'y a plus (ou très peu) de signal généré par l'effet Tcherenkov la valeur du rendement atteste de la qualité intrinsèque du scintillateur. Au contraire, une variation faible montre la présence d'un matériau peu enclin à l'absorption, comme c'est le cas pour le MOF-5(ADC). Il convient toutefois d'être prudent avec cette interprétation. En effet, il est possible qu'une particule bêta

issue d'un krypton piégé dans le MOF sorte et génère un peu de Tcherenkov avec le verre de la fiole. Même si cet effet est très certainement négligeable, il est important de ne pas l'omettre.

3.2.2. Radon-222

Les acquisitions avec le ^{222}Rn sont réalisées à conditions expérimentales de température et de pression (CETP) 21 (2) °C et 890 hPa à une humidité relative de 55 (2) %. La fiole de gaz radioactif est remplie avec un étalon de ^{222}Rn mesuré sous vide à l'aide d'un banc de mesure primaire développé au LNHB¹⁹¹. Dans ces conditions la mesure est précise mais la quantité de radon produite dans le système est plus difficilement reproductible. Les activités injectées sur les différents échantillons oscillent donc entre 9 879 Bq et 12 971 Bq avec une incertitude-type relative sur les mesures comprises entre 0,67 % et 0,83 % suivant l'activité de l'étalon créé. Cette injection représente une activité volumique d'environ 70 Bq.cm⁻³ dans le circuit, soit un niveau en activité comparable aux expériences avec le krypton-85. Comme cette étude se fonde sur la comparaison des taux de comptage, tous les spectres sont corrigés par un facteur dépendant de l'activité injectée pour chaque échantillon afin de pouvoir être comparés de manière précise et cohérente. Les facteurs de correction apportés à chaque échantillon sont rapportés dans le Tableau IV-4.

Tableau IV-4. Activité de Rn-222 injectée dans le circuit et correction associée aux taux de comptage.

Échantillon	Activité injectée [Bq]	Facteur de correction
Blanc tube 6 mm	11979	0,816
Microsphère de PS	9879	1,012
UIO-NDC	12971	0,834
MOF-5 ADC	12241	0,771

Réalisation d'un blanc : Mise en évidence de la contribution des alpha dans l'air

Le cas du radon est plus complexe à étudier que le ^{85}Kr . En effet, il possède une multitude de descendants solides émetteurs alpha ou bêta sous la forme d'aérosols avec un comportement physique différent du gaz. Suite à l'injection de radon dans le circuit, il est possible d'observer une augmentation progressive du taux de comptage qui est due au radon et à ses descendants sans qu'il soit possible de les discriminer. D'après les équations de Bateman²⁰, on estime que l'équilibre séculaire entre les radon et ses descendants (Figure IV-27, pointillé rouge) est atteint au bout de 4 h.

¹⁹¹ Sabot, B.; Pierre, S.; Cassette, P. *Appl. Radiat. Isot.* **2016**, *118*, 167–174.

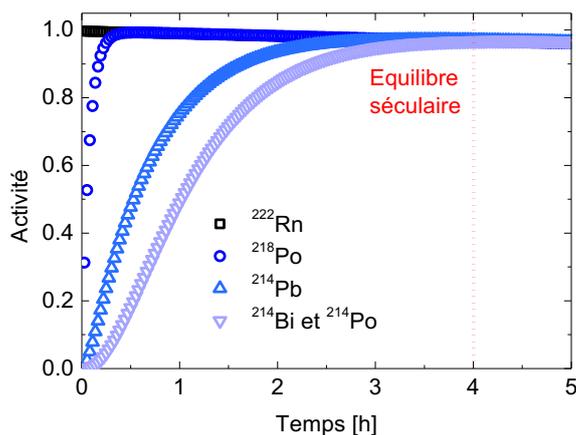


Figure IV-27. Représentation de l'activité en ^{222}Rn et de ses descendants dans un volume fermé en fonction du temps.

Notons que lorsque le ^{222}Rn est en équilibre séculaire avec ses descendants à courte durée de vie, l'activité totale dans l'échantillon est égale à 5,0242 fois l'activité initialement injectée¹⁹². L'efficacité de détection maximale est donc de 5,0242, ce qui correspond à une efficacité de détection de 100 % pour toutes les particules alpha et bêta émises par le ^{222}Rn et ses descendants dans l'échantillon.

Une acquisition sans scintillateur {système + fiole de scintillation vide} est réalisée (Figure IV-28). Lors de l'injection, nous observons bien l'augmentation progressive du taux de comptage due à l'apparition des descendants du radon-222 jusqu'à l'équilibre séculaire à environ 3800 s^{-1} . Parallèlement, le T/D présente un léger saut lors de l'injection et se stabilise à $0,530 \pm 0,001$. L'acquisition du taux de comptage au cours du temps dans la chambre révèle une décroissance caractéristique de la baisse d'activité du radon ($t_{1/2} \text{ } ^{222}\text{Rn} = 3,8232 \text{ j}$).

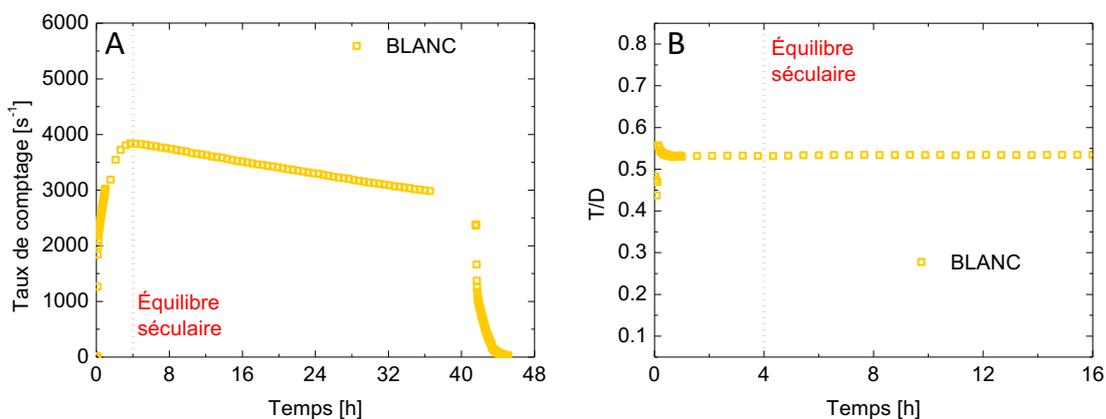


Figure IV-28. Suivi du taux de comptage (A) et valeur de T/D associé (B) en fonction du temps après une injection d'environ 10 kBq de ^{222}Rn dans une fiole de scintillation vide.

¹⁹² Mitev, K.; Cassette, P.; Georgiev, S.; Dimitrova, I.; Sabot, B.; Boshkova, T.; Tartès, I.; Pressyanov, D. *Appl. Radiat. Isot.* **2016**, *109*, 270–275.

La présence d'un taux de comptage en l'absence de scintillateur est cette fois due à deux contributions. La première, importante, est due à l'excitation de l'azote contenu dans l'air par les particules alpha et détectée par les photomultiplicateurs¹⁹³. C'est ce que l'on appelle la composante « alpha dans l'air ». La seconde contribution est l'effet Vavilov-Tcherenkov ayant pour origine les particules bêta issues de la désintégration du ²¹⁴Pb et ²¹⁴Bi, deux isotopes de la chaîne de décroissance du radon-222. Cette composante n'étant pas négligeable il faut la prendre en compte pour l'interprétation précise des mesures.

Dans notre système vide, c'est la combinaison de ces deux phénomènes qui génère un signal parasite correspondant à un taux de comptage d'environ 3800 s⁻¹ et au rendement élevé de $0,530 \pm 0,001$.

Pour la suite des tests en présence d'un scintillateur, nous recensons trois processus qui vont générer des photons :

- La composante de scintillation (isotrope, bon T/D),
- La composante « alpha dans l'air » (isotrope, bon T/D),
- La composante Tcherenkov (anisotrope, moins bon T/D).

Contrôle référence : microsphères de polystyrène

La Figure IV-29 présente le taux de comptage ainsi que le rendement T/D de microsphères scintillantes en présence d'une activité volumique de radon d'environ 70 Bq·cm⁻³. Lors de l'injection, on observe bien l'augmentation du taux de comptage jusqu'à l'équilibre séculaire.

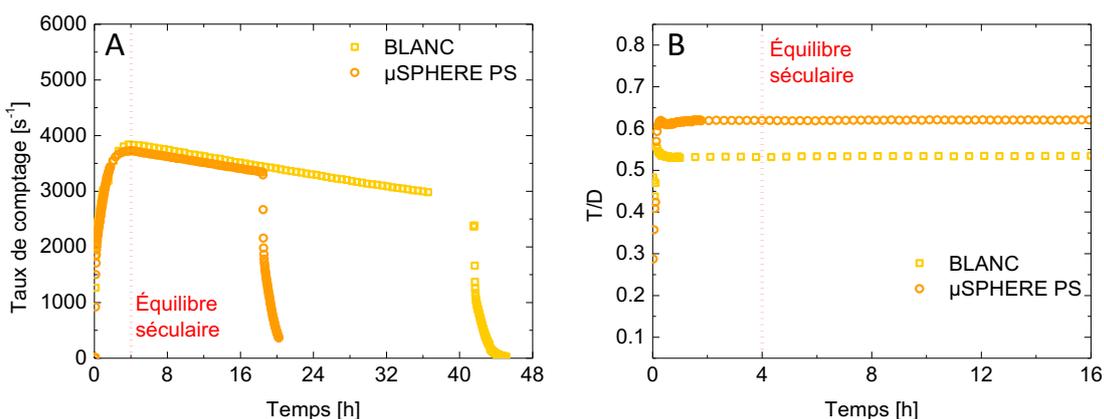


Figure IV-29. Suivi du taux de comptage (A) et valeur de T/D associée (B) en fonction du temps après une injection d'environ 10 kBq de ²²²Rn dans une fiole de scintillation contenant des microsphères de polystyrène scintillantes.

¹⁹³ Crompton, A. J.; Gamage, K. A. A.; Jenkins, A.; Taylor, C. J. *Sensors* **2018**, *18*, 1015.

La valeur du taux de comptage de 3750 s^{-1} est légèrement inférieure à celle en l'absence de scintillateur. Toutefois, cette observation est à mettre en opposition à une valeur de T/D de $0,612 \pm 0,002$ supérieure à celle du blanc. Attention, dans le cas du radon la valeur de T/D n'est pas à proprement parlé révélatrice d'une efficacité de détection car elle est dépendante de plusieurs descendants. Elle rend compte tout de même de la qualité du scintillateur. L'explication la plus probable consiste alors en une réabsorption des photons de scintillation par les microsphères de polystyrène. Cette réabsorption expliquerait alors la légère perte du taux de comptage pour une valeur de T/D pourtant supérieure.

Lors du rinçage, nous observons une chute du taux de comptage. Notons toutefois que Tarancón *et al.* ont été en mesure d'observer une absorption de ^{222}Rn dans leur microsphères de polystyrène. Cette tendance sera discutée plus loin dans le manuscrit.

Mesures

Nous nous sommes proposés de tester deux MOFs : l'UiO-NDC et le MOF-5(ADC). Les résultats des taux de comptage et des valeurs de T/D au cours du temps pour l'UiO-NDC suite à une injection d'environ 10 kBq de radon-222 sont représentés dans la Figure IV-30.

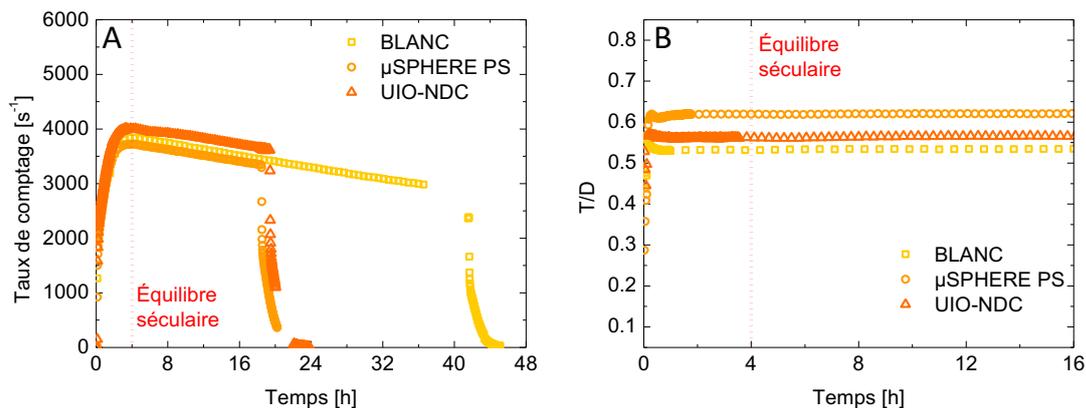


Figure IV-30. Suivi du taux de comptage (A) et valeur de T/D associé (B) en fonction du temps après une injection d'environ 10 kBq de ^{222}Rn dans une fiole de scintillation contenant de l'UiO-NDC.

Suite à l'injection de radon-222 on observe un taux de comptage de 4000 s^{-1} environ pour une valeur de T/D de $0,561 \pm 0,002$. On observe donc une sensible augmentation du taux de comptage par rapport aux microsphères pour une valeur de T/D pourtant moins élevée. Cette observation a également été faite dans le cas du ^{85}Kr .

Afin d'aller plus loin, nous nous sommes proposés, à la manière de Tarancón *et al.*¹⁸³ d'étudier notre scintillateur post exposition. Suite au rinçage nous avons récupéré notre fiole de scintillation, nous l'avons fermé hermétiquement et nous l'avons placé dans un dispositif de mesure par scintillation commerciale, un RackBeta 1219 LS pour réaliser une acquisition (Figure IV-31 A). Pour interpréter au mieux ce spectre, nous le comparons au spectre réalisé pour un scintillateur liquide commerciale (UGAB) en présence de radon (Figure IV-31 B).

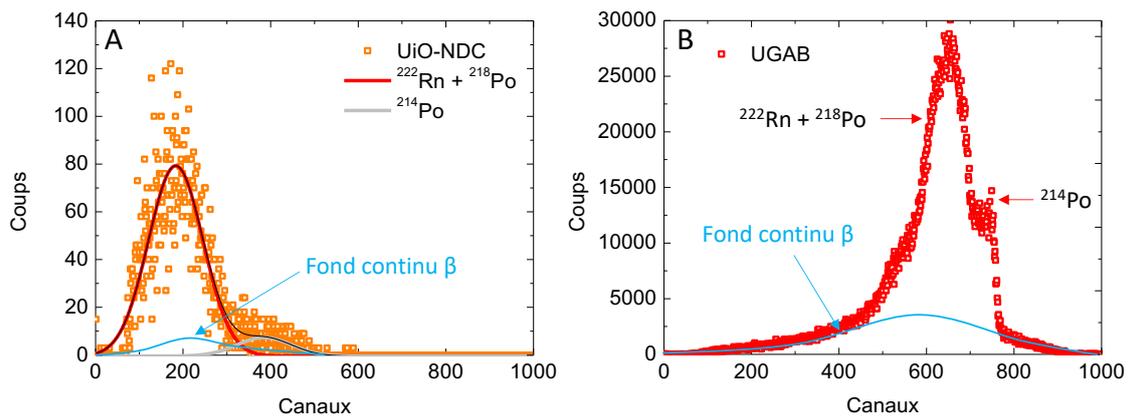


Figure IV-31. (A) Spectre réalisé à l'aide du RackBeta 1219 LS pour l'UiO-NDC post exposition. (B) Spectre réalisé à l'aide du RackBeta 1219 LS pour un scintillateur liquide, l'UGAB en présence de radon.

Le spectre révèle un nombre de coups faible mais néanmoins non négligeable. Nous observons un pic alpha à bas canaux (~ 200) qui est dû aux contributions convoluées du ^{222}Rn (5489 keV) et de son descendant le ^{210}Po (6002 keV). Ces pics sont convolués en raison de la faible résolution de notre détecteur. Il convient de préciser que le rendement lumineux du MOF est plus faible que celui du scintillateur liquide. Cela explique le large décalage dans les canaux. L'épaule aux alentours du canal 400 pourrait correspondre à la raie alpha du ^{214}Po (7686 keV) qu'il est possible d'observer très clairement pour l'UGAB. Notons toutefois qu'à la grande différence du scintillateur liquide où la mesure est réalisée en présence d'une source de radon, la mesure sur l'UiO-NDC a été réalisée a posteriori. Il s'agit donc ici d'une preuve expérimentale de l'absorption du radon par le MOF.

La Figure IV-32 présente le taux de comptage ainsi que la valeur de T/D pour le MOF-5(ADC) suite à une injection de 10 kBq de radon-222.

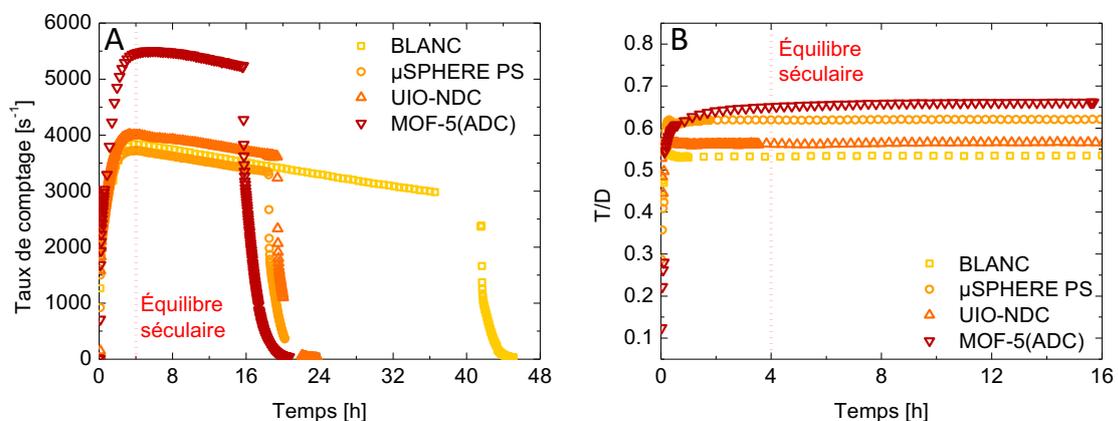


Figure IV-32. Suivi du taux de comptage (A) et valeur de T/D associée (B) en fonction du temps après une injection d'environ 10 kBq de ^{222}Rn dans une fiole de scintillation contenant du MOF-5(ADC).

Lorsque l'équilibre séculaire est atteint dans le système, le MOF-5(ADC) présente un taux de comptage de 5500 s^{-1} avec un rendement de $0,661 \pm 0,003$. Ces valeurs sont largement supérieures à celles du blanc et des autres matériaux. Toutefois il est particulièrement intéressant de comparer la cinétique du T/D avec les autres matériaux avant l'équilibre séculaire entre t_0 et t_{+4h} . Par rapport à l'UiO-NDC ou aux microsphère de polystyrène, le MOF-5(ADC) n'atteint pas sa valeur de T/D maximale lors de l'injection mais observe une augmentation progressive.

Il semble que la dynamique de T/D soit similaire à celle de l'équilibre séculaire (Figure IV-27) ce qui n'est pas le cas pour les autres matériaux. Le MOF-5 dopé à l'anthracène est en réalité un matériau aux performances de scintillation discutables. Nous pensons qu'il agit principalement comme d'un décaleur de longueur d'onde et que c'est l'excitation par l'effet Tcherenkov qui rend efficace le matériau. Cette hypothèse est confirmée expérimentalement. En effet, à t_0 il n'existe pas de descendant émetteur bêta donc pas de contribution Tcherenkov. Suite à l'injection, on remarque alors que la valeur de T/D augmente conjointement avec l'augmentation de l'activité des descendants bêta dans la chambre, et donc de l'augmentation de la contribution Tcherenkov associée. Nous sommes donc en présence d'un très bon émetteur de photon qui dépend de la dynamique de ce qui apparaît. Cela ne peut être que du Tcherenkov car l'alpha dans l'air est présent depuis t_0 .

Nous revoyons donc ici le cas du MOF-5 ADC. Ce MOF paraissait comme le meilleur candidat à la sortie des expériences krypton, mais déjà son fort taux de comptage était marqué par un faible rendement T/D après rinçage ($0,398 \pm 0,016$). Ceci était le premier indice, à corrélérer avec les observations contradictoires de très bonnes propriétés photophysiques et de mauvaise radioluminescence (chapitre II).

L'explication que nous avançons se base sur les connaissances des mécanismes fondamentaux de la scintillation. Dans le cas du scintillateur plastique {matrice + fluorophore} l'excitation provoquée par une particule (alpha ou bêta) va créer des zones d'ionisation qui vont s'étendre en zones d'excitation définies par la mobilité de l'exciton. Si un fluorophore se retrouve dans cette zone il va alors pouvoir générer des photons de scintillation par désexcitation. Dans le cas du MOF-5(ADC) nous pensons que la mobilité de l'exciton est restreinte du fait de la structure. Cette observation serait alors concordante avec les travaux récents de Poloni *et al.* sur la mobilité de l'exciton dans le MOF-5¹²⁹. Il en résulte un transfert vers l'anthracène beaucoup plus faible, d'autant plus qu'il n'est présent que toutes les 24 mailles (chapitre II), et la désexcitation va donc vraisemblablement se faire par des transferts non radiatifs.

Cependant l'anthracène et a priori le MOF-5(ADC) sont de très bons fluorophores. Ils vont donc convertir efficacement le rayonnement UV unidirectionnel issu du Tcherenkov en photons

autour de 420 nm de façon isotrope. Cette émission isotrope déclenche plus de mesure en coïncidence d'où un meilleur taux de comptages par rapport au Tcherenkov évalué dans le blanc. Nous avons donc ici un des rares matériaux avec d'excellentes propriétés optiques et photophysiques mais qui est un mauvais scintillateur.

Des travaux sont en cours pour évaluer cette composante pour chacun des MOFs scintillants. Nous avons quand même un indice avec l'écart entre le T/D en exposition et le T/D lors de la purge (Figure IV-26 E). En effet ce dernier augmente significativement dès qu'on purges le système. Cela signifie que les photons détectés viennent d'un phénomène plus efficace vis-à-vis de la technique RCTD, c'est-à-dire ici de la scintillation du système. Dans le cas du MOF-5(ADC) nous observons un écart minime, confirmant l'exception de ce MOF. Cela a quand même mis en évidence un aspect de la mesure gaz qui sera primordiale de prendre en compte dans le cadre d'une mesure où les bêta sont capables de provoquer un effet Tcherenkov (comme le ^{85}Kr et deux des descendants du ^{222}Rn).

Bilan des mesures radon

Les valeurs expérimentales relevées dans le cadre des mesures en présence de radon-222 sont répertoriées dans le Tableau IV-5.

Tableau IV-5. Récapitulatif des valeurs expérimentales relevées pour les MOFs en présence d'une activité volumique d'environ $70 \text{ Bq}\cdot\text{cm}^{-3}$ de radon-222.

	Taux de comptage maximal [s^{-1}]	Valeur de T/D
Blanc	~3800	$0,530 \pm 0,001$
Microsphères de polystyrène	~3700	$0,612 \pm 0,002$
UiO-NDC	~4000	$0,561 \pm 0,002$
MOF-5(ADC)	~5500	$0,661 \pm 0,003$

Nous avons tout d'abord évalué les contributions de l'azote dans l'air et de l'effet Tcherenkov généré par une activité de 10 kBq dans notre système composé d'une fiole de scintillation modifiée. L'acquisition a révélé un taux de comptage de 3800 s^{-1} pour un rendement de 0,53.

Nous avons ensuite réalisé une acquisition avec des microsphères de polystyrène scintillantes utilisées ici comme référence. Ce scintillateur a atteint un taux de comptage de 3700 s^{-1} pour un rendement de $0,612 \pm 0,002$ durant l'exposition au radon-222.

La mesure sur l'UiO-NDC a démontré un taux de comptage supérieur (4000 s^{-1}) aux microsphères de polystyrène pour un rendement toutefois inférieur ($0,561 \pm 0,002$). Une acquisition post exposition a été réalisée à l'aide d'un RackBeta 1219 LS. Les résultats ont révélé le caractère absorbant de l'UiO-NDC.

Enfin, les acquisitions réalisées sur le MOF-5(ADC) en présence du radon ont permis d'expliquer et unifier les résultats précédents sur les mesures de radioluminescence et les acquisitions en présence de krypton-85. Il se comporte plus comme un convertisseur de la luminescence Tcherenkov que comme un scintillateur. De nombreuses voies d'optimisation semblent envisageables pour améliorer les performances du matériau, comme l'augmentation du pourcentage d'anthracène inséré dans la structure par exemple.

Ces résultats ne sont que le début d'une étude plus poussée qui prendra essor en cette fin de thèse et qui n'a pas pu être intégrée à cette rédaction. Elle sera néanmoins poursuivie dans la thèse de S. Mauree.

3.2.3. Tritium

Les acquisitions avec le ^3H sont réalisées à conditions expérimentales de température et de pression (CETP) 21 (2) °C et 890 hPa. La fiole de gaz radioactif est remplie avec un étalon de tritium sous forme HT. La mesure est réalisée avec du N_2 en gaz porteur en raison de l'échange isotopique entre le ^3H et le ^1H présent dans l'humidité. Les vapeurs d'eau tritiée étant très contaminants pour la petite boucle de mesure nous avons fait le choix de ne pas mettre en danger la reproductibilité de la mesure et des expériences suivantes. Les activités injectées sur les différents échantillons oscillent entre 8 520 Bq et 8 910 Bq. Cette injection représente une activité volumique d'environ 65 Bq.cm^{-3} dans le circuit, soit un niveau en activité comparable aux expériences avec le krypton-85. Comme cette étude se fonde sur la comparaison des taux de comptage, tous les spectres sont corrigés par un facteur dépendant de l'activité injectée pour chaque échantillon afin de pouvoir être comparés de manière précise et cohérente. Les facteurs de correction apportés à chaque échantillon sont rapportés dans le Tableau IV-6. À ce jour deux MOFs ont été évalués en présence de tritium.

Tableau IV-6. Activité de ^3H injectée dans le circuit et correction associée aux taux de comptage.

Échantillon	Activité injectée [Bq]	Facteur de correction
MOF-205	8 910	1,122
MOF-5 ADC	8 520	1,173

Notons que la réalisation de blanc n'est pas nécessaire dans le cas du tritium. En effet, le seul signal parasite pourrait venir de l'effet Tcherenkov. Or ce dernier apparaît uniquement lorsque l'énergie de la particule bêta excède 360 keV dans le verre. Comme le tritium est un émetteur bêta pur et que son énergie maximale est de 18,59 keV, le seul signal qui intervient vient de l'interaction entre le gaz et le matériau scintillant.

La précision de l'instrumentation utilisée nous permet d'observer et d'interpréter les variations, même faibles. La Figure IV-33 présente le taux de comptage ainsi que le rendement

T/D du MOF-205 et du MOF-5(ADC) (au moment de la mesure, le MOF-5(ADC) nous semblait être le meilleur candidat) en présence d'une activité volumique de tritium d'environ $65 \text{ Bq}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Lors de l'injection on remarque un très léger saut du taux de comptage jusqu'à un palier aux alentours de $5,11 \pm 0,23 \text{ s}^{-1}$ pour le MOF-5(ADC) et de $6,02 \pm 0,31 \text{ s}^{-1}$ pour le MOF-205. Cette observation est à corrélérer avec une diminution légère du rendement T/D (d'environ 0,39 à 0,33) qui signifie que le taux de comptage est bien dû à l'interaction du tritium avec les MOFs. Le MOF-205 présente des résultats en taux de comptage meilleurs que le MOF-5(ADC) pour un rendement sensiblement similaire. Cette observation n'est toutefois pas surprenante au regard des explications apportées précédemment (§ 3.2.2) sur les performances du MOF-5(ADC).

Lors du rinçage on observe bien une chute significative du taux de comptage à $4,25 \pm 0,19 \text{ s}^{-1}$ pour le MOF-5(ADC) et à $4,65 \pm 0,24 \text{ s}^{-1}$ pour le MOF-205. Ceci est combiné à une valeur du rendement de détection T/D qui augmente lors du rinçage. Il s'agit d'un comportement très similaire au cas du krypton-85. Ces observations suggèrent une détection, certes très faible mais néanmoins non négligeable du tritium par un MOF. La valeur finale du taux de comptage semble être très légèrement supérieure à celle du blanc (quatre premiers points). Une des explications pourrait être l'échange isotopique entre le tritium et l'hydrogène des composants organiques du MOF.

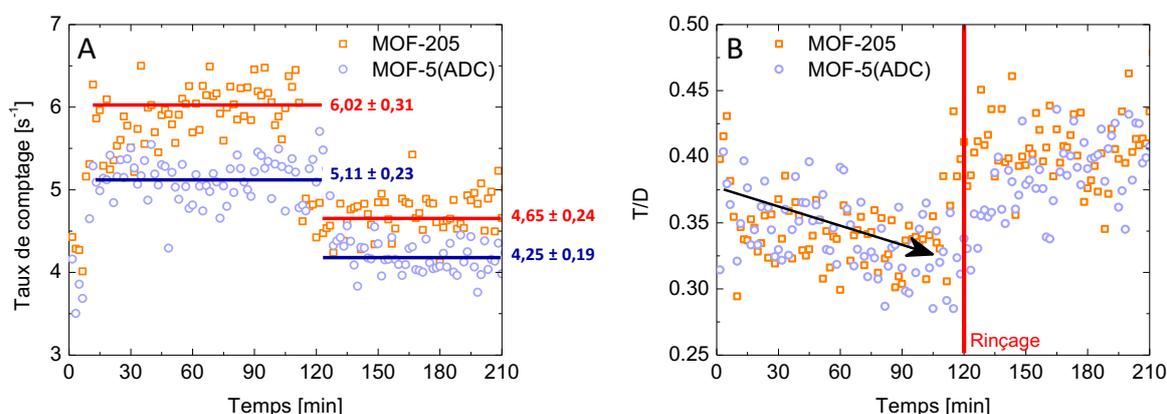


Figure IV-33. Taux de comptage en fonction du temps et valeur de T/D associée après injection d'environ 9 kBq de tritium sur le MOF-205 et le MOF-5(ADC).

3.2.4. Bilan général sur le protocole

Nous avons monté un système permettant la réalisation de mesures fiables et reproductibles en présence de radionucléides gazeux de notre choix. Des mesures en présence de krypton-85, de radon-222 et de tritium ont ainsi pu être effectuées.

Ce système est composé d'un circuit court unique permettant la réalisation de mesures rapides à des activités volumiques contrôlées. Concernant la méthode de détection, le choix du RCTD permet de nombreuses interprétations sur la qualité des détecteurs étudiés.

Les résultats en présence de krypton-85 ont montré un réel intérêt pour ce radionucléide car c'est un émetteur bêta de haute énergie et non contaminant. Les résultats en présence de radon-222 sont plus complexes d'interprétation mais ont par exemple mis en relief le fait que le MOF-5(ADC) est un mauvais scintillateur. De plus, la réalisation de mesures à l'aide d'un RackBeta est un bon moyen de vérifier le piégeage du radon dans le MOF et de déterminer un spectre en énergie associée. L'installation, unique en son genre, permet d'observer le comportement des MOFs en présence de gaz radioactifs en circulation. Le dispositif d'acquisition s'est révélé être fiable et sensible aux variations, même infimes. Malgré un spectre en énergie faible ($E_{\text{moy}} = 5,7 \text{ keV}$), des acquisitions ont été réalisées en présence de tritium gazeux.

Les résultats préliminaires, encourageants, ont mis en lumière pour la première fois la détection de tritium en ligne par des cristaux nanoporeux scintillants.

4. Limitations & améliorations à apporter

Cette étude a également permis de mettre en lumière les limitations d'un banc gaz pour la mesure de matériaux poreux scintillants. Dans cette optique, une part importante du travail a été d'optimiser ce banc pour interpréter au mieux les performances de scintillation. Si de nombreuses bases ont été posées durant ces travaux, il reste néanmoins des points cruciaux et limitants à optimiser.

Parmi eux, au niveau du dispositif, l'utilisation des fioles de scintillation avec un tube soudé a été le sujet de nombreuses réflexions. Nous avons été en mesure d'optimiser une première fois la géométrie avec pour conséquence une augmentation notable du rendement. Toutefois, dans leur forme actuelle, les fioles permettent de placer le scintillateur comme pur adsorbant mais donnent lieu à l'apparition de phénomènes parasites. Dans le cas du krypton-85 il s'agit d'un effet Tcherenkov non négligeable pour l'étude du taux de comptage, et dans le cas du Radon-222 d'une composante due à l'excitation de l'azote dans l'air. Dans les deux cas, ces phénomènes apportent une complexité supplémentaire à l'interprétation. Une réflexion a alors été menée autour de l'introduction de cartouches (à l'image de ce que présentent Tarancón *et al.*) permettant de faire passer les gaz à travers le matériaux poreux, limitant de ce fait la présence de verre et d'air responsables des effets parasites susnommés. De plus, la géométrie fiole est tributaire de la cinétique de diffusion des gaz dans le matériaux, l'introduction d'une géométrie cartouche permettra de limiter cet effet par une exposition dynamique des MOFs au gaz. Cette idée se confronte toutefois à plusieurs leviers techniques. Premièrement, la cartouche

doit être composée de verre et de filtres pour éviter la propagation des matériaux pulvérulents dans le circuit. Deuxièmement, cela nécessite de repenser le système RCTD au niveau du bouchon et du fond pour permettre de passer à travers avec des cartouches. Cette voie est à un stade avancé et n'aura pas pour vocation de remplacer le système actuel mais plutôt d'être complémentaire à ce dernier en apportant des d'informations supplémentaires sur les matériaux.



Figure IV-34. À gauche fiole de scintillation utilisée actuellement. À droite, cartouche permettant aux gaz de traverser l'échantillon.

La réalisation de blancs de haute précision constituera également une voie d'optimisation réalisable pour pallier et mieux comprendre ces phénomènes parasites. Ce cas vaut particulièrement pour le radon, pour lequel il faudra estimer précisément la part de phénomène Tcherenkov et celle due à l'excitation de l'azote par les alpha pour une activité donnée¹⁹⁴.

Au niveau du protocole expérimental, il paraît également primordial de pouvoir activer les MOFs préalablement à la mesure, à l'image d'une mesure d'adsorption N₂ pour pouvoir jouir de toute la surface spécifique possible. Un système permettant d'appliquer à la fois un vide primaire et une source de chaleur a été mis au point sur la fiole équipée du capuchon du micro-RCTD. Celui-ci devrait permettre d'améliorer considérablement les mesures. Le vide atteint étant de 10⁻⁶ hPa, la température atteinte est cependant limitée pour l'instant à 60 °C, un changement de matériau du capuchon du dispositif étant nécessaire pour atteindre un nouveau palier de température à 110 °C. Dans cette lignée, dans le dispositif final, nous imaginons qu'en modifiant la pression partielle et en faisant un suivi du taux de comptage il sera possible de retomber sur un isotherme révélateur de la porosité.

Par rapport au matériau, certaines limites ont pu être atteintes. Toutefois, la versatilité des MOFs rend les axes d'améliorations nombreux. Notamment, les rendements lumineux mis en jeu doivent être améliorés afin d'atteindre la détection de radionucléides de faible énergie tel que le tritium par exemple. Trois voies semblent possibles :

¹⁹⁴ Cette problématique est au centre d'une collaboration entre le LNHB et le PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt). Les résultats de cette étude amèneront une plus-value pour l'interprétation des futurs résultats.

- L'augmentation du rendement de scintillation par l'incorporation d'unités scintillantes plus performantes ;
- La réduction de la diffusion ;
- L'optimisation des longueurs d'ondes d'émission permettant d'éviter la réabsorption et *de facto* augmentant les performances de scintillation. Les matériaux présentant des temps de vie rapides, sans composante longue, seront même nécessaires pour des applications de métrologie (typiquement < 5 ns).

Certains matériaux ont montré une capacité à retenir les gaz radioactifs en leur sein. Cette propriété paraît particulièrement intéressante mais devra être explorée et optimisée. L'objectif final serait de pouvoir réunir au sein d'un même matériau des propriétés de sélectivité à l'image des MOFs capables de séparer xénon et krypton. Cette spécificité pourra être explorée avec l'introduction des cartouches discutée ci-dessus.

5. Conclusions & perspectives

Ce chapitre avait pour vocation de poser les premières bases concernant la caractérisation des propriétés de scintillation de MOFs en présence de gaz radioactifs. À cette fin, de nombreuses créations et optimisations ont eu lieu sur un équipement comprenant la génération de gaz radioactifs d'activité contrôlée ainsi qu'une instrumentation de mesure initialement adaptée à la scintillation liquide, et ici ajustée à l'étude de matériaux poreux pulvérulents.

Les résultats concernant l'IRMOF-9 sont innovants. Il s'agit de la preuve de concept indéniable de la combinaison des propriétés d'absorption et de scintillation au sein d'un même matériau. Outre le matériau en lui-même, c'est son incorporation dans un système capable de récupérer les photons issus de l'interaction avec un isotope radioactif gazeux qui le rend unique. Il est alors possible de faire le *distinguo* entre deux cas. Dans un premier cas, on se place dans un système dynamique et on propose de suivre l'incorporation de gaz radioactifs par la détection de photons issus du matériau en temps réel par taux de comptage. Dans un second cas, on se place dans un système stationnaire où le matériau est déjà imprégné de gaz radioactifs. Il suffit alors de le placer face à un détecteur de photons pour avoir un suivi du taux de comptage qui servira de jauge de l'activité radioactive. Ces résultats ont fait l'objet d'un dépôt de brevet.

Nous nous sommes alors proposés d'étudier les matériaux synthétisés au cours de ce manuscrit avec une méthode reproductible et optimisée en présence de différents gaz radioactifs dans l'air à des niveaux d'activité volumique comparables à ceux usuellement mesurés au LNHB (humidité et activité inférieure à 100 Bq.cm^{-3}). Les résultats très prometteurs appuient

cette idée d'un principe de caractérisation innovant. Il s'agit à notre connaissance d'une première mondiale concernant la détection et une publication est en cours de rédaction.

Il convient finalement d'insister sur l'innovation que représente ce banc gazeux et son système de mesure. Les interprétations, même si elles restent complexes, ne pourront être améliorées qu'avec le temps et la maîtrise des expériences. Les manipulations sont dépendantes de nombreuses données qui nécessite de prendre en compte de nombreux paramètres (pression, température, humidité, gaz porteur, vide, choix du radionucléide, activité volumique, choix du contenant, ...). Au-delà de présenter un protocole fiable, les problématiques levées au cours de ces travaux ont permis d'orienter les modifications sur le banc, qui historiquement était prévu pour de la mesure en scintillation liquide. Les modifications apportées permettront d'aller plus loin dans l'interprétation et dans la justesse des mesures.

Cette thématique reste néanmoins à ses prémisses et les voies d'optimisations ainsi que les applications semblent nombreuses. En outre, les premiers résultats ont permis au laboratoire d'intégrer un projet européen, SPARTE¹⁹⁵. Dans le cadre de ce projet, et dans la lignée des travaux présentés, Sharvane Mauree aura pour mission au cours de sa thèse de conduire la recherche sur l'optimisation des scintillateurs poreux. Une fois optimisés, ils devront tendre vers des réponses de scintillation rapide (< 5 ns), efficace et isotrope, de haute sensibilité permettant, au-delà de la détection, de mettre en place des méthodes métrologiques pour des faibles concentrations en gaz radioactif proches des niveaux usuellement rencontrés dans l'environnement.

¹⁹⁵ *Scintillating Porous Architectures for Radioactive gas detection*

CONCLUSION GENERALE

Cette thèse porte sur la détection de tritium en ligne par cristaux nanoporeux. Elle a été par la suite étendue à la détection de gaz radioactifs. La question générale posée était de savoir s'il était possible de réunir au sein d'un même matériau les propriétés de porosité et de fluorescence afin de réaliser une détection en temps réel.

Pour y répondre, l'enjeu était tout d'abord de comprendre l'interaction des rayonnements ionisants et les mécanismes qui amènent au phénomène de scintillation. Ces bases ont permis de montrer que l'énergie de la particule bêta du tritium est de trop faible énergie pour être détectée efficacement par des scintillateurs solides classiques. La raison principale est la trop faible surface d'interaction entre le détecteur et le gaz ionisant. La réponse apportée est de se tourner vers un nouveau type de scintillateur, volumique. La recherche bibliographique du chapitre I a mis en lumière une classe de matériaux qui semble particulièrement prometteuse : les polymères de coordinations poreux (*Metal organic Frameworks*, MOF). Ces matériaux présentent des surfaces spécifiques, à ce jour, inégalées et répondent ainsi à la problématique de la surface d'interaction. Plus encore, la construction de ces hybrides offre un véritable éventail de possibilités que l'on retrouve dans peu d'autres classes de matériaux. En outre ces matériaux sont connus pour leurs interactions avec les gaz. Ils cristallisent depuis quelques années un intérêt grandissant vis-à-vis du stockage d'hydrogène. Cette facette paraît particulièrement intéressante pour une application visant la détection du tritium. La recherche des propriétés d'adsorption et de stockage est un sujet connu et ciblé depuis de longues années alors que l'utilisation des MOFs comme détecteur en utilisant leurs propriétés de fluorescence devient, quant à elle, un domaine grandissant dans la communauté. Il existe ainsi quelques publications d'intérêts sur des MOFs scintillants. Toutefois, même si de tels matériaux sont référencés comme scintillateurs, leurs utilisations combinant à la fois leurs propriétés d'adsorption et de scintillation sont théorisées mais ne sont pas revendiquées dans la littérature.

Or, les grandes surfaces spécifiques et la capacité d'interaction efficace avec les gaz qu'offrent certains MOFs cristallisés suggèrent un véritable intérêt à créer des matériaux hybrides qui servent à la fois de préconcentrateur et de moyen de détection. C'est donc autour de ces matériaux que s'est construit, conjointement, le manuscrit de thèse et le début de la thématique des scintillateurs poreux dans le laboratoire.

Le chapitre II marque le début de la thématique des MOFs pour la détection de rayonnements ionisants au sein du LCAE. Il avait pour objectif de présenter de manière non exhaustive la synthèse d'un certain nombre de matériaux monocristallins prometteurs pour des applications de scintillation. L'objectif affiché était de pouvoir conclure sur les relations entre structures et propriétés photophysiques au sein de tels entités. L'analyse des propriétés photophysiques de ces matériaux hybrides a alors été investiguée de manière unique par l'étude des ligands à la fois sous leurs formes solide, libre en solution et incorporé dans un réseau hybride monocristallin. Il a ainsi été possible de remarquer de grandes disparités lorsqu'un même ligand est incorporé dans une structure basée sur des nœuds Zn_4O et des nœuds $Zr_6O_4(OH)_4$. En outre, cette étude a permis de mettre en exergue la double importance des SBUs : d'une part par leur façon de complexer le ligand et d'autre part par l'agencement des ligands dans l'espace qui en découle. Cette particularité n'est pas à négliger, surtout lorsque le ligand peut être assujéti à la formation d'excimères, comme cela peut être le cas avec des cycles aromatiques tels que le naphthalène ou l'anthracène, largement utilisés dans le cadre de la détection par scintillation. D'un point de vue structural, la stabilité de la liaison zinc – carboxylate vis-à-vis de l'humidité a mis en lumière l'apparition d'une nouvelle espèce luminescente pour le MOF-5. Cette tendance a également été observée pour l'IRMOF-9. Les fortes similitudes des propriétés photophysiques de ces deux matériaux ont permis d'attribuer cette nouvelle espèce luminescente à un transfert de charge. Ces résultats soulignent un peu plus l'importance de l'intégrité de la structure sur la photophysique finale du système, particulièrement pour les MOFs construits à base de nœuds Zn_4O . Les propriétés de scintillation des MOFs ont été évaluées et comparées à une référence organique connue. Les rendements de scintillation ont pu être estimés et discutés. Ce chapitre était également consacré à l'optimisation des propriétés de scintillation de ces matériaux. À ces fins nous avons opté pour une stratégie de dopage à l'anthracène du MOF-5 et de l'UiO-66. La mesure d'adsorption a mis en lumière des matériaux poreux et la mesure de photoluminescence. Cependant l'évaluation des propriétés de scintillation a montré deux matériaux peu enclin à la scintillation. Ce champ d'étude sera toutefois roablement exploré de manière plus intense après ces travaux de thèse tant les résultats semblent prometteurs. Finalement, ce chapitre a permis de mettre en exergue les relations entre structure et propriétés de photoluminescence. La sensibilité des MOFs aux rayons X couplé à leurs propriétés de porosité permet de justifier de leur utilisation dans des applications de détection de rayonnements ionisants. Une problématique majeure est alors soulevée, celle de la mise en forme.

Pour y répondre, le chapitre III porte uniquement sur l'évaluation des propriétés de scintillation. En s'appuyant sur les propriétés structurales du MOF-205 et après application de température et de pression, il a été possible de lui donner un facteur de forme cylindrique et de densifier remarquablement le matériau. Une pastille d'une épaisseur de 400 μm et d'une densité

de $1,55 \pm 0,08$ a été obtenue. Avec cette densification, des propriétés de transmission ont pu être relevées. L'étude photophysique a mis en lumière un matériau émettant à un maximum de 409 nm avec un temps de vie de 15 ns. En le comparant à une référence commerciale, le BC-404, un rendement de scintillation de 5500 ph.MeV^{-1} a été estimé. Ce rendement correspond à 37 % de l'anthracène, référence notable dans le milieu de la scintillation. Ces observations nous ont motivé à explorer les propriétés de scintillation en présence de sources ponctuelles émettrices alpha, bêta et/ou gamma. Il a ainsi été possible d'estimer les performances et les limites de ce scintillateur. Un fort *quenching* d'ionisation pour les particules alpha et un dépôt d'énergie partiel pour la source de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ont été relevés. Suite à l'augmentation notable de la densité, une sensibilité accrue aux gamma a été rendue possible et confirmée par simulation MCNP6.2. En outre, nous observons une convolution d'un front Compton et d'un pic d'absorption totale pour deux radionucléides gamma. Ceci aurait été impossible sans la densification du matériau. Corrélés à la simulation, les points expérimentaux alpha, bêta et gamma ont permis l'étalonnage de la chaîne de mesure composée du MOF-205 pastillé comme détecteur. Comme le détecteur présente une sensibilité aux rayonnement alpha, bêta et gamma et que l'existence d'états triplet a été démontrée dans les MOFs, nous nous sommes proposés d'explorer le caractère discriminant des MOFs par la méthode d'intégration de charge. Les discriminations alpha/bêta et alpha/gamma ont été réalisées avec une FOM de 0,55. Ces résultats soulignent donc l'existence d'annihilation triplet-triplet dans les MOFs. La discrimination neutron/gamma n'a pas été permise en raison de la taille de notre échantillon. Enfin, cette étude ouvre une nouvelle thématique de recherche. Premièrement, nous sommes conscients que les paramètres amenant à la densification sont encore inexploités et qu'une optimisation est possible. En travaillant d'une part sur la morphologie (taille de cristallites, granulométrie) et dans un second temps sur les paramètres physiques (pression, température, temps) les propriétés de transmission de la pastille devraient être améliorées. De ce fait, le rendement de luminescence de 79 % par rapport à l'anthracène devrait être atteignable. Deuxièmement, nous pensons que cette classe dérivée de MOF constitue une toute nouvelle famille de scintillateurs pleine d'opportunité. Par exemple, en utilisant la polyvalence unique des MOFs et en jouant sur leur composition avec des métaux lourds comme nœuds, nous pensons qu'il devrait être possible d'être plus sensibles à certaines ionisations et donc d'augmenter la réponse en énergie. L'objectif final est de se positionner comme un intermédiaire entre les scintillateurs organiques et inorganiques.

Finalement, le chapitre IV, présente un système permettant la caractérisation de matériaux poreux scintillant. Ce système est composé d'un banc de gaz unique permettant la génération d'atmosphères radioactives contrôlées. Concernant l'instrumentation de mesure nous nous sommes tournés vers l'utilisation d'une méthode classiquement utilisée pour la scintillation liquide et ici adaptée aux matériaux pulvérulents poreux. Les MOFs synthétisés au cours de ce

manuscrit ont été testés en présence de gaz radioactifs d'intérêt comme le ^{222}Rn , le ^{85}Kr ou le tritium. Il a été possible de suivre l'incorporation ainsi que la rétention de krypton, et ce, par un suivi du taux de comptage dans l'IRMOF-9. Il s'agit ici de la preuve expérimentale qu'il est possible d'utiliser des MOFs comme scintillateurs pour la détection en ligne de gaz radioactifs. Ces travaux innovants sont à l'origine d'un brevet co-écrit par le LCAE et le LNHB. Via l'optimisation du système, nous avons pu intercomparer différents matériaux de manière reproductible en présence de ^{222}Rn et de ^{85}Kr . Plus encore, ce moyen de caractérisation a permis d'approfondir nos connaissances sur la photophysique avec l'exemple des MOFs dopés qui se sont finalement révélés être des scintillateurs aux performances moyennes. Finalement, deux acquisitions en présence de tritium ont été réalisées et révèlent toutes les deux une détection en ligne.

De manière générale, les mesures ont permis de montrer une détection en ligne et par scintillation du gaz radioactifs étudiés qu'il s'agisse du radon-222, du krypton-85 ou bien du tritium.

Ces observations viennent donc répondre à la question générale de cette thèse. Toutefois bien que très encourageant, ces résultats n'effleurent que partiellement le sujet tant les voies d'optimisations semblent nombreuses, qu'il s'agisse du matériau, du système de détection ou bien des paramètres expérimentaux. Et c'est là que se situe le futur de cette thématique : être en mesure d'affiner et de construire par-dessus les bases posées, pour réaliser des mesures métrologiques. Il paraît évident que seule une étroite collaboration entre la chimie organique, la science des matériaux, la physique nucléaire et la métrologie pourra relever ce défi : il s'agit du projet européen SPARTE dans lequel cette thèse trouve écho.

En vertu des travaux présentés dans ce manuscrit, il semblerait que le MOF-205 soit le matériau le plus adapté à la détection car il présente les meilleures propriétés (adsorption, longueur d'onde d'émission, rendement de scintillation). Toutefois, la réalisation d'un scintillateur est dépendante de l'application visée ainsi que du rayonnement à détecter. Et dans ce contexte, les MOFs semblent particulièrement pertinent car ils profitent de leur grande diversité structurale. Concrètement, cela signifie que dans le cas du tritium par exemple, une détection acceptable passera par une modification ou une modulation des propriétés intrinsèques du MOF. Une voie d'optimisation peut être dès lors l'augmentation du rendement de scintillation. Dans ce sens des travaux sont en cours au sein du laboratoire sur la synthèse et l'incorporation d'un ligand scintillant prometteur : un acide carboxylique dérivé du carbazole.

REFERENCES

- 1 WHO Handbook on Indoor Radon, a Public Health Perspective; World Health Organization, 2009.
- 2 Sabot, B.; Rodrigues, M.; Pierre, S. *Appl. Radiat. Isot.* 2020, 155, 108934.
- 3 Bollhöfer, A.; Schlosser, C.; Schmid, S.; Konrad, M.; Purtschert, R.; Kraiss, R. J. *Environ. Radioact.* 2019, 205–206, 7–16.
- 4 Kersting, A.; Schlosser, C.; Bollhöfer, A.; Suckow, A. J. *Environ. Radioact.* 2020, 225, 1–7.
- 5 Ahlswede, J.; Hebel, S.; Ross, J. O.; Schoetter, R.; Kalinowski, M. B. *J. Environ. Radioact.* 2013, 115, 34–42.
- 6 ORANO. La Hague facilities for recycling used nuclear fuel www.orano.group/en/
- 7 Orano. Rapport d'information du site de La Hague; 2019.
- 8 Igarashi, Y.; Aoyama, M.; Nemoto, K.; Hirose, K.; Miyao, T.; Fushimi, K.; Suzuki, M.; Yasui, S.; Asai, Y.; Aoki, I.; Fujii, K.; Yamamoto, S.; Sartorius, H.; Weiss, W. J. *Environ. Monit.* 2001, 3 (6), 688–696.
- 9 Kalinowski, M. B.; Tuma, M. P. *J. Environ. Radioact.* 2009, 100 (1), 58–70.
- 10 Calmon, P.; Garnier-Laplace, J. Radionuclide fact sheet tritium and the environment; 2010.
- 11 ITER. Fusion Reactor <https://www.iter.org/fr/mach/tritiumbreeding>.
- 12 <http://www.lnhb.fr/donnees-nucleaires/module-lara/>
- 13 Schoeppner, M.; Glaser, A. J. *Environ. Radioact.* 2016, 162–163, 300–309.
- 14 Evans, R. D. *The Atomic Nucleus*; McGraw-Hill New York, 1955; Vol. 573–579.
- 15 Kenneth, S. K.; Halliday, D. *Introductory nuclear physics*, 2nd ed.; 1988.
- 16 Bethe, H. *Ann. Phys.* 1930, 397 (3), 325–400.

- 17 Segrè, E.; Staub, H.; Bethe, H. A.; Ashkin, J. *Experimental nuclear physics*, volume I; John Wiley & sons ; Chapman & Hall, 1953.
- 18 Knoll, G. F. *Radiation detection and measurement*, 4th ed.; 2010.
- 19 Wilson, C. T. R. *Proc. R. Soc. London* 1912, 87 (595), 277–292.
- 20 Bateman, H. *Proc. Camb. Philol. Soc.* 1910, 423–427.
- 21 Yamamoto, S.; Yamasoto, K.; Iida, T. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 1999, 46 (6 PART 2), 1929–1933.
- 22 Möre, H.; Hubbard, L. M. *Radiat. Prot. Dosimetry* 1997, 74 (1–2), 85–91.
- 23 Pressyanov, D.; Buysse, J.; Poffijn, A.; Meesen, G.; Van Deynse, A. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A* 2000, 447 (3), 619–621.
- 24 Pressyanov, D.; Buysse, J.; Van Deynse, A.; Poffijn, A.; Meesen, G. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A* 2001, 457 (3), 665–666.
- 25 Tommasino, L.; Tommasino, M. C.; Viola, P. *Radiat. Meas.* 2009, 44 (9–10), 719–723.
- 26 Tommasino, L.; Tommasino, M.; Espinosa, G. *Rev. Mex. Física* 2010, 56 (1), 1–4.
- 27 Pressyanov, D.; Buysse, J.; Poffijn, A.; Van Deynse, A.; Meesen, G. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 2004, 516 (1), 203–208.
- 28 Dimitrova, I.; Mitev, K.; Pressyanov, D.; Georgiev, S.; Boshkova, T. *Radiat. Meas.* 2011, 46 (1), 119–126.
- 29 Pressyanov, D.; Dimitrova, I.; Georgiev, S.; Hristova, E.; Mitev, K. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A* 2007, 574 (1), 202–204.
- 30 Mitev, K.; Dimitrova, I.; Zhivkova, V.; Georgiev, S.; Gerganov, G.; Pressyanov, D.; Boshkova, T. *Nucl. Instruments Methods Phys. A* 2012, 677, 31–40.
- 31 Mitev, K.; Georgiev, S.; Pressyanov, D.; Dimitrova, I.; Zhivkova, V.; Boshkova, T. *Radiat. Prot. Dosimetry* 2014, 160 (1–3), 188–191.
- 32 Mitev, K.; Zhivkova, V.; Pressyanov, D.; Georgiev, S.; Dimitrova, I.; Gerganov, G.; Boshkova, T. *Appl. Radiat. Isot.* 2014, 93, 87–95.
- 33 Saito, M.; Takata, S. *Radioisotopes* 1999, 48, 257–262.
- 34 Saito, M. *Radioisotopes* 2006, 55, 55–60.
- 35 Tarancón, A.; García, J. F.; Rauret, G. *Anal. Chim. Acta* 2007, 590 (2), 232–238.

- 36 Bagán, H.; Tarancón, A.; Rauret, G.; García, J. F. *Anal. Chim. Acta* 2010, 670 (1–2), 11–17.
- 37 Morishita, Y.; Di Fulvio, A.; Clarke, S. D.; Kearfott, K. J.; Pozzi, S. A. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A* 2019, 935, 207–213.
- 38 Bé, M. M.; Chisté, V.; Dulieu, C.; Kellett, M. A.; Mougeot, X.; Arinc, A.; Chechev, V. P.; Kuzmenko, N.; Kibedi, T.; Luca, A.; Nichols, A. *Table of Radionuclides*. Bureau International des Poids et Mesures; 2016.
- 39 Mitev, K.; Pressyanov, D.; Dimitrova, I.; Georgiev, S.; Boshkova, T.; Zhivkova, V. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A* 2009, 603 (3), 491–494.
- 40 Pandey, J. P. N.; Kumar, P.; Talole, G.; Ansari, A.; Gupta, V.; Ganesh, G.; Tripathi, R. *Radiat. Prot. Environ.* 2016, 39 (3), 128.
- 41 Huang, Y. J.; Guo, G. Y.; Chen, C. F.; Yang, L. T.; Shang-Guan, Z. H.; Sha, X. D.; Yao, J. L.; Hu, C. J. *Radioanal. Nucl. Chem.* 2020, 323 (1), 213–222.
- 42 Wilhelmová, L.; Dvořák, Z.; Tomášek, M.; Štukheil, K. *Appl. Radiat. Isot.* 1986, 37 (5), 429–432.
- 43 Gao, C.; Liu, S. Y.; Feng, J. D.; Hu, S. M.; Jiang, W.; Lu, Z. T.; Ritterbusch, F.; Wang, W. H.; Yang, G. M.; Zhao, L. U. *J. Environ. Radioact.* 2021, 233, 106604.
- 44 Pressyanov, D. S.; Mitev, K. K.; Stefanov, V. H. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A* 2004, 527 (3), 657–659.
- 45 Mitev, K.; Pressyanov, D.; Zhivkova, V. *IEEE Nucl. Sci. Symp. Conf. Rec.* 2009, 1363–1367.
- 46 Tanabe, T. *Tritium: Fuel of fusion reactors*; 2016.
- 47 Eyrolle, F.; Ducros, L.; Le Dizès, S.; Beaugelin-Seiller, K.; Charmasson, S.; Boyer, P.; Cossonnet, C. *J. Environ. Radioact.* 2018, 181, 128–137.
- 48 Fichet, P.; Bresson, F.; Leskinen, A.; Goutelard, F.; Ikonen, J.; Siitari-Kauppi, M. J. *Radioanal. Nucl. Chem.* 2012, 291 (3), 869–875.
- 49 Matsuyama, M.; Abe, S. *Fusion Eng. Des.* 2016, 109–111, 1569–1573.
- 50 Fichet, P.; Bultel, A.; Markelj, S.; Moreno, C. *Review of the different techniques to analyse tritium*; 2018.
- 51 Valeur, B. *Molecular Fluorescence : Principle and Applications*; 2001.
- 52 Buck, W. L. *IRE Trans. Nucl. Sci.* 1960, NS-7 (2–3), 11–16.

- 53 Birks, J. B. In *The Theory and Practice of Scintillation Counting*; 1964.
- 54 Tretyak, V. I. *Astropart. Phys.* 2010, 33 (1), 40–53.
- 55 Mataga, N.; Kaifu, Y.; Koizumi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1956, 29 (4), 465–470.
- 56 Hamel, M.; Sabot, B.; Dutsov, C.; Bertrand, G. H. V.; Mitev, K. J. *Lumin.* 2021, 235, 118021.
- 57 Jelley, E. E. *Nature* 1936, 138, 1009–1010.
- 58 Sinha, N.; Stegemann, L.; Tan, T. T. Y.; Doltsinis, N. L.; Strassert, C. A.; Hahn, F. E. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2017, 56 (10), 2785–2789.
- 59 Bauer, C. A.; Timofeeva, T. V.; Settersten, T. B.; Patterson, B. D.; Liu, V. H.; Simmons, B. A.; Allendorf, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129 (22), 7136–7144.
- 60 Kinoshita, Y.; Matsubara, I.; Higuchi, T.; Saito, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1959, 32 (11), 1221–1226.
- 61 Hoskins, B. F.; Robson, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111 (15), 5962–5964.
- 62 Li, H.; Eddaoudi, M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* 1999, 402 (6759), 276–279.
- 63 Férey, G. *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37 (1), 191–214.
- 64 Kitagawa, S.; Noro, S.; Mitsuru Kondo, K. S. *Angew. chem. Int. Ed* 2000, 39 (12), 2081–2084.
- 65 Cui, Y.; Li, B.; He, H.; Zhou, W.; Chen, B.; Qian, G. *Acc. Chem. Res.* 2016, 49 (3), 483–493.
- 66 Liu, C.; Li, F.; Lai-Peng, M.; Cheng, H. M. *Adv. Mater.* 2010, 22 (8), 28–62.
- 67 Indra, A.; Song, T.; Paik, U. *Adv. Mater.* 2018, 30 (39), 1–25.
- 68 Corma, A.; García, H.; Llabrés I Xamena, F. X. *Chem. Rev.* 2010, 110 (8), 4606–4655.
- 69 Kang, Y. S.; Lu, Y.; Chen, K.; Zhao, Y.; Wang, P.; Sun, W. Y. *Coord. Chem. Rev.* 2019, 378, 262–280.
- 70 Kreno, L. E.; Leong, K.; Farha, O. K.; Allendorf, M.; Van Duyne, R. P.; Hupp, J. T. *Chem. Rev.* 2012, 112 (2), 1105–1125.
- 71 Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P. *Chem. Rev.* 2012, 112, 1232–1268.
- 72 Li, J. R.; Sculley, J.; Zhou, H. C. *Chem. Rev.* 2012, 112 (2), 869–932.
- 73 Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B. *Chem. Rev.* 2012, 112 (2), 1126–1162.

- 74 Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Acc. Chem. Res.* 2001, 34 (4), 319–330.
- 75 Kalmutzki, M. J.; Hanikel, N.; Yaghi, O. M. *Sci. Adv.* 2018, 4 (10), 1–16.
- 76 Férey, C.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surblé, S.; Margiolaki, I. *Science* (80-.). 2005, 309 (5743), 2040–2042.
- 77 Lebedev, O. I.; Millange, F.; Serre, C.; Van Tendeloo, G.; Férey, G. *Chem. Mater.* 2005, 17 (26), 6525–6527.
- 78 Kaye, S. S.; Dailly, A.; Yaghi, O. M.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129 (46), 14176–14177.
- 79 Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130 (42), 13850–13851.
- 80 Dan-Hardi, M.; Serre, C.; Frot, T.; Rozes, L.; Maurin, G.; Sanchez, C.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131 (31), 10857–10859.
- 81 Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science*, 2002, 295, 469–472.
- 82 Devic, T.; David, O.; Valls, M.; Marrot, J.; Couty, F.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129 (42), 12614–12615.
- 83 Batten, stuart R.; Champness, N. R.; Chen, X.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O’Keeffe, M.; Paik Suh, M.; Reedijk, J. *Pure Appl. Chem.* 2013, 85 (8), 1715–1724.
- 84 Park, K. S.; Ni, Z.; Côté, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2006, 103 (27), 10186–10191.
- 85 Cubillas, P.; Anderson, M. W.; Attfield, M. P. *Chem. Eur. J.* 2012, 18 (48), 15406–15415.
- 86 Stock, N.; Biswas, S. *Chem. Rev.* 2012, 112 (2), 933–969.
- 87 Umemura, A.; Diring, S.; Furukawa, S.; Uehara, H.; Tsuruoka, T.; Kitagawa, S. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133 (39), 15506–15513.
- 88 Semrau, A. L.; Wannapaiboon, S.; Pujari, S. P.; Vervoorts, P.; Albada, B.; Zuilhof, H.; Fischer, R. A. *Cryst. Growth Des.* 2019, 19 (3), 1738–1747.

- 89 Düren, T.; Millange, F.; Férey, G.; Walton, K. S.; Snurr, R. Q. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111 (42), 15350–15356.
- 90 Rowsell, J. L. C.; Spencer, E. C.; Eckert, J.; Howard, J. A. K.; Yaghi, O. M. *Science* 2005, 309 (5739), 1350–1354.
- 91 Wu, J.; Kucukkal, M. U.; Clark, A. E. *Materials (Basel)*. 2016, 9 (7), 1–12.
- 92 Murray, L. J.; Dinc, M.; Long, J. R. *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38 (5), 1294–1314.
- 93 Goldsmith, J.; Wong-Foy, A. G.; Cafarella, M. J.; Siegel, D. J. *Chem. Mater.* 2013, 25 (16), 3373–3382.
- 94 Banerjee, D.; Simon, C. M.; Plonka, A. M.; Motkuri, R. K.; Liu, J.; Chen, X.; Smit, B.; Parise, J. B.; Haranczyk, M.; Thallapally, P. K. *Nat. Commun.* 2016, 7, 1–7.
- 95 Heine, J.; Müller-Buschbaum, K. *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42 (24), 9232–9242.
- 96 Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T. *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38 (5), 1330–1352.
- 97 Zhang, Y.; Yuan, S.; Day, G.; Wang, X.; Yang, X.; Zhou, H. C. *Coord. Chem. Rev.* 2018, 354, 28–45.
- 98 Cui, Y.; Chen, B.; Qian, G. *Coord. Chem. Rev.* 2014, 273–274, 76–86.
- 99 Qu, T. G.; Hao, X. M.; Wang, H.; Cui, X. G.; Chen, F.; Wu, Y. B.; Yang, D.; Zhang, M.; Guo, W. L. *Polyhedron* 2018, 156, 208–217.
- 100 Cepeda, J.; Rodríguez-diéguez, A. *CrystEngComm* 2016, 18, 8556–8573.
- 101 Huang, R. W.; Wei, Y. S.; Dong, X. Y.; Wu, X. H.; Du, C. X.; Zang, S. Q.; Mak, T. C. W. *Nat. Chem.* 2017, 9 (7), 689–697.
- 102 Ruan, B.; Liu, H. L.; Zhan, X. Q.; Ding, H.; Xie, L.; Tsai, F. C. *MATEC Web Conf.* 2018, 238, 1–6.
- 103 Doty, F. P.; Bauer, C. A.; Skulan, A. J.; Grant, P. G.; Allendorf, M. D. *Adv. Mater.* 2009, 21 (1), 95–101.
- 104 Perry IV, J. J.; Feng, P. L.; Meek, S. T.; Leong, K.; Doty, F. P.; Allendorf, M. D. *J. Mater. Chem.* 2012, 22 (20), 10235–10248.
- 105 Feng, P. L.; Branson, J. V.; Hattar, K.; Vizkelethy, G.; Allendorf, M. D.; Patrick Doty, F. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A* 2011, 652 (1), 295–298.
- 106 Meek, S.; Houk, R.; Doty, P.; Allendorf, M. *ECS Trans.* 2010, 28 (3), 137–143.

- 107 Mathis, S. R.; Golafale, S. T.; Bacsa, J.; Steiner, A.; Ingram, C. W.; Doty, F. P.; Auden, E.; Hattar, K. *Dalt. Trans.* 2017, 46 (2), 491–500.
- 108 Wang, J. J.; Hu, T. L.; Bu, X. H. *CrystEngComm* 2011, 13 (16), 5152–5161.
- 109 Chang, Z.; Zhang, A. S.; Hu, T. L.; Bu, X. H. *Cryst. Growth Des.* 2009, 9 (11), 4840–4846.
- 110 Mathis, S. R.; Golafale, S. T.; Solntsev, K. M.; Ingram, C. W. *Crystals* 2018, 8 (1), 1–15.
- 111 Ma, S.; Wang, X. Sen; Collier, C. D.; Manis, E. S.; Zhou, H. C. *Inorg. Chem.* 2007, 46 (21), 8499–8501.
- 112 Lan, G.; Ni, K.; Veroneau, S. S.; Luo, T.; You, E.; Lin, W. J. *Am. Chem. Soc.* 2019, 141 (17), 6859–6863.
- 113 Wang, C.; Volotskova, O.; Lu, K.; Ahmad, M.; Sun, C.; Xing, L.; Lin, W. J. *Am. Chem. Soc.* 2014, 136 (17), 6171–6174.
- 114 Perego, J.; Villa, I.; Pedrini, A.; Padovani, E. C.; Crapanzano, R.; Vedda, A.; Dujardin, C.; Bezuidenhout, C. X.; Bracco, S.; Sozzani, P. E.; Comotti, A.; Gironi, L.; Beretta, M.; Salomoni, M.; Kratochwil, N.; Gundacker, S.; Auffray, E.; Meinardi, F.; Monguzzi, A. *Nat. Photonics* 2021, 15, 393–400.
- 115 Berlman, I. B. *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*; 1965.
- 116 Wang, X.; Wang, Y.; Wang, Y.; Liu, H.; Zhang, Y.; Liu, W.; Wang, X.; Wang, S. *Chem. Commun.* 2019, 56 (2), 233–236.
- 117 Holl, I.; Lorenz, E.; Mageras, G. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 1988, 35 (1), 105–109.
- 118 <https://www.crystals.saint-gobain.com/sites/imdf.crystals.com/files/documents/csitl-and-na-material-data-sheet.pdf>
- 119 Andreo, J.; Priola, E.; Alberto, G.; Benzi, P.; Marabello, D.; Proserpio, D. M.; Lamberti, C.; Diana, E. J. *Am. Chem. Soc.* 2018, 140 (43), 14144–14149.
- 120 Bordiga, S.; Lamberti, C.; Ricchiardi, G.; Regli, L.; Bonino, F.; Damin, A.; Lillerud, K. P.; Bjorgen, M.; Zecchina, A. *Chem. Commun.* 2004, 10 (20), 2300–2301.
- 121 Tachikawa, T.; Choi, J. R.; Fujitsuka, M.; Majima, T. J. *Phys. Chem. C* 2008, 112, 14090–14101.
- 122 Feng, P. L.; Perry IV, J. J.; Nikodemski, S.; Jacobs, B. W.; Meek, S. T.; Allendorf, M. D. J. *Am. Chem. Soc.* 2010, 132 (44), 15487–15489.

- 123 Ji, M.; Lan, X.; Han, Z.; Hao, C.; Qiu, J. *Inorg. Chem.* 2012, 51 (22), 12389–12394.
- 124 Shustova, N. B.; Ong, T. C.; Cozzolino, A. F.; Michaelis, V. K.; Griffin, R. G.; Dincă, M. J. *Am. Chem. Soc.* 2012, 134 (36), 15061–15070.
- 125 Mondloch, J. E.; Karagiari, O.; Farha, O. K.; Hupp, J. T. *CrystEngComm* 2013, 15 (45), 9258–9264.
- 126 Francis, A. W. *J. Phys. Chem.* 1954, 58 (12), 1099–1114.
- 127 Hafizovic, J.; Bjørgen, M.; Olsbye, U.; Dietzel, P. D. C.; Bordiga, S.; Prestipino, C.; Lamberti, C.; Lillerud, K. P. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129 (12), 3612–3620.
- 128 Pham, H. Q.; Mai, T.; Pham-Tran, N. N.; Kawazoe, Y.; Mizuseki, H.; Nguyen-Manh, D. *J. Phys. Chem. C* 2014, 118 (9), 4567–4577.
- 129 Kshirsagar, A. R.; Blase, X.; Attacalite, C.; Poloni, R. *J. Phys. Chem. Lett.* 2021, 12 (16), 4045–4051.
- 130 Rathnayake, H.; Saha, S.; Dawood, S.; Loeffler, S.; Starobin, J. J. *J. Phys. Chem. Lett.* 2021, 12 (2), 884–891.
- 131 Taniguchi, M.; Lindsey, J. S. *Photochem. Photobiol.* 2018, 94 (2), 290–327.
- 132 Kossel, W. *Ann. Phys.* 1934, 21, 457–480.
- 133 Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* 2002, 295, 469–472.
- 134 Furst, M.; Kallmann, H. *Phys. Rev.* 1955, 97 (3), 583–587.
- 135 Furukawa, H.; Ko, N.; Go, Y. B.; Aratani, N.; Choi, S. B.; Choi, E.; Yazaydin, A. Ö.; Snurr, R. Q.; O’Keeffe, M.; Kim, J.; Yaghi, O. M. *Science* 2010, 329 (5990), 424–428.
- 136 Liu, X.; Fu, B.; Li, L.; Jian, Y. F.; Shu, S. *Acta Cryst.* 2019, 75, 277–282.
- 137 Eddaoudi, M.; Kim, J.; Keeffe, M. O.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124 (3), 2001–2002.
- 138 Zhang, W.; Huang, H.; Liu, D.; Yang, Q.; Xiao, Y.; Ma, Q.; Zhong, C. *Microporous Mesoporous Mater.* 2013, 171, 118–124.
- 139 Gutiérrez, M.; Sánchez, F.; Douhal, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016, 18 (7), 5112–5120.
- 140 East, A. L. L.; Lim, E. C. *J. Chem. Phys.* 2000, 113 (20), 8981–8994.
- 141 Huang, L.; Wang, H.; Chen, J.; Wang, Z.; Sun, J.; Zhao, D.; Yan, Y. *Microporous Mesoporous Mater.* 2003, 58 (2), 105–114.

- 142 De Mello, J. C.; Wittmann, H. F.; Friend, R. H. *Adv. Mater.* 1997, 9 (3), 230–232.
- 143 Ming, Y.; Kumar, N.; Siegel, D. J. *ACS Omega* 2017, 2, 4921–4928.
- 144 Villemot, V.; Hamel, M.; Pansu, R. B.; Leray, I.; Bertrand, G. H. V. *RSC Adv.* 2020, 10 (31), 18418–18422.
- 145 Perry IV, J. J.; Doty, P.; Feng, P. L.; Allendorf, M. D. *SORMA WEST*; 2012.
- 146 Perego, J.; Villa, I.; Pedrini, A.; Padovani, E. C.; Crapanzano, R.; Vedda, A.; Dujardin, C.; Bezuidenhout, C. X.; Bracco, S.; Sozzani, P. E.; Comotti, A.; Gironi, L.; Beretta, M.; Salomoni, M.; Kratochwil, N.; Gundacker, S.; Auffray, E.; Meinardi, F.; Monguzzi, A. *Nat. Photonics* 2021, 15, 393–400.
- 147 Birks, J. B. *The Theory and Practice of Scintillation Counting*. Elsevier, 1964.
- 148 Von Mises, R. J. *Appl. Math. Mech.* 1928, 8 (3), 161–185.
- 149 Zacharia, R.; Cossement, D.; Lafi, L.; Chahine, R. J. *Mater. Chem.* 2010, 20 (11), 2145–2151.
- 150 <https://www.crystals.saint-gobain.com/products/organic-scintillation-materials>
- 151 Moses, W. W.; Bizarri, G. A.; Williams, R. T.; Payne, S. A.; Vasil'Ev, A. N.; Singh, J.; Li, Q.; Grim, J. Q.; Choong, W. S. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2012, 59, 2038–2044.
- 152 Horrocks, D. L. *Rev. Sci. Instrum.* 1963, 34 (9), 1035–1040.
- 153 Yang, K.; Menge, P. R.; Ouspenski, V. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2017, 64 (8), 2406–2413.
- 154 Medishetty, R.; Zaręba, J. K.; Mayer, D.; Samoć, M.; Fischer, R. A. *Chem. Soc. Rev.* 2017, 46 (16), 4976–5004.
- 155 Doty, F. P.; Allendorf, M. D.; Feng, P. L. *Doped Luminescent Materials and Particle Discrimination using same*. US008853651B2, 2014.
- 156 Morishita, Y.; Di Fulvio, A.; Clarke, S. D.; Kearfott, K. J.; Pozzi, S. A. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 2019, 935, 207–213.
- 157 Blanc, P.; Hamel, M.; Dehé-Pittance, C.; Rocha, L.; Pansu, R. B.; Normand, S. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 2014, 750, 1–11.
- 158 Mitev, K. K. *Appl. Radiat. Isot.* 2016, 110, 236–243.

- 159 V. Villemot, N. Dufour, S. Mauree, B. Sabot, G. H. V. Bertrand, M. Hamel *Adv. Photonics. Res.*, 2021, DOI: 10.1002/adpr.202100259
- 160 Jameson, C. J.; Jameson, A. K.; Lim, H. M. *J. Chem. Phys.* 1996, 104 (4), 1709–1728.
- 161 Jalili, S.; Majidi, R. *Phys. E.* 2007, 39 (1), 166–170.
- 162 Vazhappilly, T.; Ghanty, T. K.; Jagatap, B. N. *J. Nucl. Mater.* 2017, 490, 174–180.
- 163 Hu, J.; Zhao, L.; Du, J.; Jiang, G. *Appl. Surf. Sci.* 2020, 504 (June 2019), 144326.
- 164 Deliere, L.; Coasne, B.; Topin, S.; Gréau, C.; Moulin, C.; Farrusseng, D. *Chem. - Eur. J.* 2016, 22 (28), 9660–9666.
- 165 Metal-Organic Framework Global Market Report 2021: COVID-19 Implications And Growth
- 166 Fernandez, C. A.; Liu, J.; Thallapally, P. K.; Strachan, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134 (22), 9046–9049.
- 167 Banerjee, D.; Cairns, A. J.; Liu, J.; Motkuri, R. K.; Nune, S. K.; Fernandez, C. A.; Krishna, R.; Strachan, D. M.; Thallapally, P. K. *Acc. Chem. Res.* 2015, 48 (2), 211–219.
- 168 Thallapally, P. K.; Grate, J. W.; Motkuri, R. K. *Chem. Commun.* 2012, 48 (3), 347–349.
- 169 Liu, J.; Thallapally, P. K.; Strachan, D. *Langmuir* 2012, 28 (31), 11584–11589.
- 170 Liu, J.; Strachan, D. M.; Thallapally, P. K. *Chem. Commun.* 2014, 50 (4), 466–468.
- 171 Leloire, M. *Étude de matériaux poreux de type Metal-Organic Framework pour le piégeage du ruthénium*, Université de Lille, 2021.
- 172 Leloire, M.; Dhainaut, J.; Devaux, P.; Leroy, O.; Desjonqueres, H.; Poirier, S.; Nerisson, P.; Cantrel, L.; Royer, S.; Loiseau, T.; Volkringer, C. *J. Hazard. Mater.* 2021, 416, 1–8.
- 173 Pressyanov, D.; Mitev, K.; Georgiev, S.; Dimitrova, I. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 2009, 598 (2), 620–627.
- 174 Pressyanov, D.; Mitev, K.; Dimitrova, I.; Georgiev, S. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 2011, 629 (1), 323–328.
- 175 Santiago, L. M.; Bagán, H.; Tarancón, A.; Garcia, J. F. *Appl. Radiat. Isot.* 2014, 93, 18–28.

- 176 Plastic scintillators; Hamel, M., Ed.; Springer Nature : Chemistry and Applications, 2021.
- 177 Tarancón, A.; Padró, A.; García, J. F.; Rauret, G. *Anal. Chim. Acta* 2005, 538 (1–2), 241–249.
- 178 Odziomek, M.; Chaput, F.; Dujardin, C.; Lerouge, F.; Cassette, P.; Sitarz, M.; Parola, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10 (38), 32304–32312.
- 179 Cassette, P.; Vatin, R. *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A* 1992, 312 (1–2), 95–99.
- 180 Pochwalski, K.; Broda, R.; Radoszewski, T. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part A* 1988, 39 (2), 165–172.
- 181 Broda, R. *Appl. Radiat. Isot.* 2003, 58 (5), 585–594.
- 182 Cassette, P. *Technique de l'ingénieur Méthode nucléaire d'analyse*. 2020.
- 183 Pelay, E.; Tarancón, A.; Mitev, K.; Dutsov, C.; Georgiev, S.; Tsankov, L.; García, J. F. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017, 314 (2), 637–649.
- 184 Jordanov, V.; Cassette, P.; Dutsov, C.; Mitev, K. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A* 2020, 954, 161202.
- 185 Dutsov, C.; Cassette, P.; Mitev, K.; Sabot, B. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A* 2021, 987, 164846.
- 186 Hamel, M.; Bertrand, G.; Sabot, B.; Villemot, V. *French Patent Application FR2008120*.
- 187 Cherenkov, P. *A. C. R. Acad. Sci. U.S.S.R* 1934, 8 (451).
- 188 Plastic scintillators; Chemistry and Applications; Hamel, M., Ed.; Springer Nature, Cham, 2021.
- 189 Tarancón, A.; García, J. F.; Rauret, G. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A* 2004, 516, 602–609.
- 190 Takasaki, K.; Kobayashi, H.; Suzuki, H.; Ushigome, S. K. *J. Nucl. Sci. Technol.* 2010, 47 (3), 255–261.
- 191 Sabot, B.; Pierre, S.; Cassette, P. *Appl. Radiat. Isot.* 2016, 118, 167–174.
- 192 Mitev, K.; Cassette, P.; Georgiev, S.; Dimitrova, I.; Sabot, B.; Boshkova, T.; Tartès, I.; Pressyanov, D. *Appl. Radiat. Isot.* 2016, 109, 270–275.
- 193 Crompton, A. J.; Gamage, K. A. A.; Jenkins, A.; Taylor, C. J. *Sensors* 2018, 18, 1015.

LISTE DES FIGURES

Figure I-1. Schéma de décroissance du ^{36}Cl et du ^{40}K et distribution en énergie de la particule β - associée.	10
Figure I-2. Représentation de la notion de portée. Il s'agit de la profondeur maximale atteinte par l'électron dans le matériau. Elle est à différencier de celle de parcours, qui correspond à la distance totale parcourue par la particule.	10
Figure I-3. Perte d'énergie totale des électrons avec les contributions du rayonnement de freinage et de collision dans le carbone. La figure a été obtenue avec le programme ESTAR du NIST.....	12
Figure I-4. (A) Traces générées par des particules alpha (en bas) et bêta (en haut) dans la première chambre à brouillard de Charles Wilson. (B) Pouvoir d'arrêt de l'air sur des alphas de 5,49 MeV.....	13
Figure I-5. Décroissance du Radon-222 vers le Polonium-218 et énergies associées.	14
Figure I-6. Chaîne de décroissance de ^{222}Rn	15
Figure I-7.Représentation de l'activité de ^{222}Rn et de ses descendants dans un volume fermé en fonction du temps.	15
Figure I-8. Schéma de désintégration de ^{85}Kr vers le ^{85}Rb	18
Figure I-9. Schéma de désintégration de ^3H vers ^3He	19
Figure I-10. Scintillateurs plastiques classiques du laboratoire sous excitation UV.....	21
Figure I-11. Exemple de systèmes conjugués. De gauche à droite : le benzène, le naphthalène et l'anthracène.	23
Figure I-12. Spectres d'émission du benzène (noir) du naphthalène (bleu) et de l'anthracène (rouge) dilués dans le cyclohexane.	23
Figure I-13. Diagramme de Frank-Condon des énergies potentielles d'une molécule aux états fondamental (S_0), Singulet (S_1) et triplet (T_1). Issu de B. Valeur.	25
Figure I-14. Diagramme de Perrin-Jablonski des états énergétiques.	26
Figure I-15. Transfert d'énergie radiatif entre deux fluorophores	30
Figure I-16. Transfert d'énergie non radiatif Forster et Dexter	31
Figure I-17. Excimère du pyrène.	32
Figure I-18. Agrégats de type H et de type J.	32
Figure I-19. Sel de tetraimidazole (gauche), sel de tetraimidazole complexé par l'argent (droite) et rendement quantique de fluorescence associé aux deux molécules.....	33
Figure I-20. Photo-isomérisation du stilbène à l'état excité.	33
Figure I-21. Représentation schématique d'un MOF composé de sous-unités inorganiques reliées entre elles par des ligands organiques.....	34
Figure I-22. Nombre de publications par années répondant à la recherche ' <i>Metal Organic Frameworks</i> ' ou 'MOF' sur le moteur de recherche Web of Science.	35
Figure I-23. De gauche à droite. Exemples de <i>Metal Organic Framework</i> (MOF), Matériaux de l'Institut Lavoisier (MIL) & <i>Porous Coordination Polymer</i> (PCP) associés respectivement à leur(s) inventeur(s).	35
Figure I-24. Tétramère de type $\mu_4\text{-oxo M}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6$: le $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6$	36
Figure I-25. Différents types de SBU, composés de métaux de transitions variés (Cu, Cr, Zn, Zr et Ti) et offrant des connectivités et des orientations différentes.	37
Figure I-26. Exemples de quelques ligands scintillants observés dans la littérature.....	38
Figure I-27. Exemple de différentes structures accessibles construites à partir du ligand H_2BDC	39

Figure I-28. Principe d'isoréticularité illustré de gauche à droite par IRMOF-1, IRMOF-8, IRMOF-10 et IRMOF-16.	40
Figure I-29. Interpénétration de deux réseaux. En haut l'IRMOF-16 devient l'IRMOF-15. En bas l'IRMOF-10 devient l'IRMOF-9.	40
Figure I-30. Table d'isoreticularité proposée par Kalmutzki <i>et al.</i>	41
Figure I-31. Stabilité des liaisons suivant le principe HSAB.	42
Figure I-32. Exemple de croissance en spirale pour le MOF -5 issu de Cubillas <i>et al.</i> ⁸⁵	44
Figure I-33. À gauche, surface spécifique en fonction de la densité et du diamètre en considérant une sphère. À droite, classement des matériaux poreux en fonction de leurs surfaces spécifiques (Langmuir).	45
Figure I-34. Différents sites d'adsorption	47
Figure I-35. Stockage volumétrique en fonction du stockage gravimétrique. Goldsmith <i>et al.</i>	48
Figure I-36. Différents mécanismes mis en jeu dans la luminescence des MOFs.	49
Figure I-37. Transitions électroniques classiquement rencontrées dans les MOFs.	51
Figure I-38. Structure de Zn ₄ O(SDC).	52
Figure I-39. À gauche, spectres d'excitation, d'émission et IBIL issus de Doty <i>et al.</i> ¹⁰³ À droite, spectres résolus en temps associés issus de Bauer <i>et al.</i>	53
Figure I-40. Exemples de quelques ligands scintillants observés dans la littérature.	54
Figure I-41. Fonctionnalisation ditopique (à gauche) et tétratopique (à droite) du <i>p</i> -terphényle et son incorporation dans une structure à base de Zn montrant la différence de topologie résultante	56
Figure I-42. À gauche, spectres d'excitation, d'émission et d'IBIL de 2 . À droite, spectre d'émission résolue en temps associé. Issu de Mathis <i>et al.</i>	57
Figure I-43. Sélectivité gazeuse du PCN-13. Issu de Mal <i>et al.</i>	58
Figure I-44. Spectre de radioluminescence (excitation X) suite à l'incorporation de deux isomères du naphthalène (1,4-NDC et 2,6-NDC) dans une structure plomb. Issu de Wanf <i>et al.</i>	59
Figure I-45. À gauche, structure du Zr-MOF et du Hf-MOF et explication de l'interaction avec un rayonnement X. À droite, mesure de radioluminescence. Issu de Wang <i>et al.</i> ¹¹³	60
Figure I-46. (A) Zr-DPA encapsulé à 0,5 %m dans du PDMS. (B) Spectres de cathodoluminescence (excitation X) (C) Histogramme réalisé en présence d'une source de ⁶⁰ Co.	61
Figure I-47. Suivi de l'intensité relative par rapport à la dose reçue (haut) et suivi de l'extinction en fonction de la quantité d'humidité (bas).	62
Figure I-48. Schéma explicatif de l'autoluminescence dans le MOF induite par la désintégration α du ²³² Th.	63
Figure II-1. Schéma explicatif de l'activation (gauche) et diagramme ternaire théorique (droite).	72
Figure II-2. Appareil Toussimi Sandri PVT permettant l'activation par CO ₂ supercritique.	74
Figure II-3. Monocristal d'un MOF dans un capillaire en quartz fixé sur un porte échantillon (gauche) et à un angle de 15° par rapport à une source d'excitation (droite).	75
Figure II-4. Porte échantillon pour réaliser les mesures de RL et de TCSPC sous irradiation X (ILM).	76
Figure II-5. Synthèse et structure du MOF-5 (IRMOF-1).	78
Figure II-6. Photographie de monocristaux millimétriques de MOF-5. L'échelle blanche représente 10 mm.	78
Figure II-7. Diffractogramme simulé du MOF-5 d'après les données de la diffraction monocristalline.	79
Figure II-8. Analyse thermogravimétrique (ATG) du MOF-5 après activation sous flux d'Ar à 5 °C.min ⁻¹	79
Figure II-9. Isotherme d'adsorption N ₂ du MOF-5 activé (A). Modèle BET (B) et estimation DFT (C).	79

Figure II-10. Spectres d'absorption (pointillé), d'émission (ligne pleine) (A et C) et déclin de fluorescence (B et D) du H ₂ BDC sous sa forme solide (A et B) et libre en solution dans du DMF à 10 ⁻⁵ M (C et D). Les déclin sont ajustés par une fonction mono exponentielle.....	80
Figure II-11. Spectres d'émission de H ₂ BDC (pointillés noir) et d'un monocristal de MOF-5 (ligne pleine rouge), respectivement dissous (10 ⁻⁵ M) et immergé, dans du DMF (A), DCM (B) et DMSO (C). L'excitation est fixée à 300 nm.....	81
Figure II-12. Déclin de fluorescence de H ₂ BDC (noir) dilué à 10 ⁻⁵ M et du MOF-5 (rouge) immergé dans du DMF (A) et du DMSO (B).	82
Figure II-13. Comparaison des spectres d'excitation (pointillé) et d'émission (ligne pleine) pour un MOF-5 activé (rouge) et un H ₂ BDC solide (noir).	83
Figure II-14. Diagramme de Perrin Jablonski appliqué au H ₂ BDC solide et au MOF-5 activé.	84
Figure II-15. Déclin de fluorescence du MOF-5 activé (noir) et de H ₂ BDC sous sa forme solide (bleu) et dilué à 10 ⁻⁵ M dans du DMF (rouge).	85
Figure II-16. Spectres d'émission et rendement quantique associés de molécules fluorescentes aromatiques diluées dans du cyclohexane ¹³¹	86
Figure II-17. Synthèse et structure de l'IRMOF-10.....	86
Figure II-18. À gauche, diagramme théorique de solubilité. À droite, courbe de solubilité du BDPC dans le DMF en fonction de la température. Les flèches représentent les variations de températures et de concentrations estimées pour l'échantillon durant la synthèse selon un modèle classique de nucléation/croissance.	87
Figure II-19. Polycristal d'IRMOF-9 sous lumière visible (gauche) et sous lumière UV (droite). La barre représente 10 mm.....	88
Figure II-20. À gauche, diffractogramme X de notre échantillon comparé aux diffractogrammes X simulés à partir de monocristaux d'IRMOF-9 et IRMOF-10. À droite, principe d'interpénétration de l'IRMOF-16 et de l'IRMOF-10.	89
Figure II-21. Spectres d'absorption (pointillé), d'émission (ligne pleine) (A et C) et déclin de fluorescence (B et D) du BPDC sous sa forme solide (A et B) et libre en solution dans du DMF à 10 ⁻⁵ M (C et D). Le déclin de fluorescence du BPDC solide est ajusté par une fonction biexponentielle.	90
Figure II-22. Spectres d'excitation (A , C et E) et d'émission (B , D et F) d'un monocristal d'IRMOF-9 (A), d'un monocristal écrasé et séché à l'aide d'un tissu (C et D) et du solvant après synthèse (E et F).	91
Figure II-23. (A) Spectres d'excitation (pointillé) et d'émission (trait plein) de l'IRMOF-9 dans du DMF (bleu) et de l'IRMOF-9 activé (noir). (B) Déclin de fluorescence associés.	92
Figure II-24. Synthèse et structure du MOF-205.....	94
Figure II-25. Photo de monocristaux de MOF-205 sous lumière visible (gauche et milieu) et sous excitation UV (droite).	94
Figure II-26. Spectres (A et C) d'absorption (pointillé), d'émission (ligne pleine) et déclin de fluorescence (B et D) du 2,6-NDC sous sa forme solide (A et B) et libre en solution dans du DMF à 10 ⁻⁵ M (C et D). Les déclin sont ajustés par une fonction mono ou bi exponentielle.....	95
Figure II-27. (A et C) Spectre d'absorption (pointillé) et d'émission (ligne pleine) du H ₃ BTB sous sa forme solide (A) et libre en solution dans du DMF à 10 ⁻⁵ M (C). (B et D) Déclin de fluorescence associé ajusté par une fonction mono ou bi exponentielle.	95
Figure II-28. (A) Spectre d'émission du MOF-205 dans du DMF (ligne pleine) et activé (pointillé). (B) Déclin de fluorescence associé ajusté par une fonction bi exponentielle.	96
Figure II-29. Acide 5,5-(anthracène-9,10-diyl)diisophthalique (DPATC).....	97
Figure II-30. Synthèse et structure du PCN-14-Zn dérivé.....	98
Figure II-31. Photo de monocristaux de PCN-14-Zn-Dérivé. La taille moyenne des monocristaux est de l'ordre de 1 mm.	98

Figure II-32. (A et C) Spectre d'absorption (pointillé) et d'émission (ligne pleine) du H ₄ TPTC sous sa forme solide (A) et libre en solution dans du DMF (C) à 10 ⁻⁵ M. (B et D) Déclins de fluorescence associés ajustés par une fonction mono ou bi exponentielle.....	99
Figure II-33. À gauche, spectre d'absorption (pointillé) et d'émission (ligne pleine) du PCN-14-Zn-dérivé activé. À droite, déclin de fluorescence associé ajusté par une fonction bi exponentielle.....	99
Figure II-34. Synthèse et structure de l'UiO-NDC.....	101
Figure II-35. À gauche, spectre d'absorption et d'émission de l'UiO-NDC activé. À droite, déclin de fluorescence associé ajusté par une fonction bi exponentielle. La longueur d'onde d'excitation est de 274 nm.....	101
Figure II-36. Diffractogramme X simulé de monocristaux de MOF-5 (noir). Et diffractogramme X sur poudre de MOF-5 à différents stades d'hydratation (bleu).	103
Figure II-37. Modèle BET pour le MOF-5 activé (noir) et un MOF-5 partiellement hydraté (bleu) issu d'un isotherme d'adsorption N ₂	103
Figure II-38. (A) Spectres d'émission du MOF-5 dans du DMF (noir), partiellement hydraté dans du DMF (rouge) et complètement hydraté (bleu). (B) Déclins de fluorescence associés. Les longueurs d'onde d'observation sont fixées à 350 nm pour le MOF-5 pur, à 350 et 450 nm pour le MOF partiellement hydraté et à 450 nm pour le MOF entièrement hydraté.	104
Figure II-39. (A) Spectres d'émission dans le temps du MOF-5 enregistrés sur 90 min. (B) Intensité de fluorescence normalisée en fonction du temps pour le MOF-5. (C) Spectres d'émissions dans le temps du MOF-5 normalisés par la surface.	106
Figure II-40. IRMOF-9 préservé de l'hydratation en atmosphère inerte (gauche) et IRMOF-9 hydraté (droite) sous une excitation de 365 nm.	106
Figure II-41. Spectre d'excitation de l'IRMOF-9 hydraté (A) et spectre d'émission normalisé en fonction de la longueur d'onde d'excitation (B).....	107
Figure II-42. (A) Spectres d'émission dans le temps de l'IRMOF-9 enregistré sur 90 min. (B) Spectres d'émission dans le temps de l'IRMOF-9 normalisés par la surface.....	108
Figure II-43. (A) Spectres d'excitation et d'émission de l'IRMOF-9 hydraté. (B) Déclin de fluorescence associé lors d'une excitation à 274 nm. (C) Calcul du rendement quantique de fluorescence suivant deux méthodes.....	109
Figure II-44. Spectres d'émission du MOF-5 hydraté et de l'IRMOF-9 hydraté et déclins de fluorescence associés. La longueur d'onde d'excitation est de 274 nm.	110
Figure II-45. Processus d'insertion de l'eau. À gauche, structure du MOF-5 avec 4 molécules d'eau physiquement adsorbés à proximité du cluster Zn ₄ O. Au milieu, transition intermédiaire. À droite, structure du MOF-5 dégradée. La liaison Zn-O est cassée et une molécule d'eau s'insère. Les atomes d'oxygène de l'eau sont représentés en violet pour les distinguer des atomes d'oxygène du cluster. Les lignes en pointillées connectant les atomes d'hydrogène et d'oxygène correspondent à des liaisons hydrogènes ¹⁴³	111
Figure II-46. Schéma explicatif du changement de mécanisme de fluorescence lors de l'hydratation du MOF-5 (IRMOF-1) et de l'IRMOF-9.	112
Figure II-47. (A) Spectres de radioluminescence. (B) Rendement de scintillation relatif estimé par rapport à l'anthracène en calculant l'aire sous les courbes de A.	113
Figure II-48. Structures cristallines schématiques du MOF-205 et de l'UiO-NDC.....	114
Figure II-49. Spectres (A et C) d'absorption (pointillé), d'émission (ligne pleine) et déclins de fluorescence (B et D) du 9,10-ADC sous sa forme solide (A et B) et libre en solution dans du 9,10-ADC à 10 ⁻⁵ M dans le DMF (C et D). Les déclins sont ajustés par une fonction mono ou bi exponentielle.....	116
Figure II-50. Synthèse et structure du MOF-5(ADC).	116
Figure II-51. MOF-5 (gauche) et MOF-5(ADC) (droite) sous excitation UV de 365 nm.....	117
Figure II-52. Diffractogramme X du MOF-5(ADC).....	118

Figure II-53. Isothermes d'adsorption N ₂ pour le MOF-5(ADC) et l'UiO-66(ADC).....	118
Figure II-54. Spectres (A et C) d'absorption (pointillé), d'émission (ligne pleine) et déclin de fluorescence (B et D) du MOF-5(ADC) (A et B) et de l'UiO-66(ADC) (C et D). Les déclin sont ajustés par une fonction mono ou bi exponentielle. La longueur d'onde d'excitation est de 274 nm.....	119
Figure III-1. MOF encapsulé dans une matrice de polystyrène (45 % volume) par Perry IV <i>et al.</i> (gauche) et 0,5 % massique de MOF dans une matrice PDMS par Perego <i>et al.</i> (droite).	126
Figure III-2. Synthèse et structure du MOF-205.....	127
Figure III-3. Diffractogramme rayons X du MOF-205.....	128
Figure III-4. A gauche et au milieu, monocristaux de MOF-205 millimétriques. A droite, monocristaux sous excitation UV de 365 nm.....	129
Figure III-5. Analyse thermogravimétrique du MOF-205 sous Ar avec une rampe de 5 °C.min ⁻¹	130
Figure III-6. (A) Dispositif de pressage sous pression et température Eurolab®. (B) Poudre de MOF-205 sous 15 t à température ambiante pendant 20 min (C) Poudre de MOF-205 sous 15 t à 100 °C pendant 20 min.	131
Figure III-7. Mesure en transmission de la pastille de MOF-205.....	131
Figure III-8. (A) Diffractogramme rayons X du MOF-177 simulé à partir des données cristallographiques de Furukawa <i>et al.</i> (B) Diffractogrammes rayons X en fonction de la densité issue de Zacharia <i>et al.</i> (C) Structure du MOF-177.	132
Figure III-9. Pastille sous lumière visible (gauche) sous excitation UV en réflexion (milieu) et sous excitation UV en transmission (droite).	132
Figure III-10. Spectre d'émission du MOF-205 dans le DMF (pointillé), activé (pointillé large) et une fois pastillé (ligne continue).	133
Figure III-11. Déclin de luminescence du 2,6-NDC dilué dans du DMF à 10 ⁻⁴ M (cercle rouge) et sous sa forme solide (triangle renversé bleu), du MOF-205 activé (carré noir) et pastillé (triangle violet). Les déclin sont obtenus suite à une excitation de 309 nm et observés à la longueur d'émission maximale du composé considéré. Les ajustements sont réalisés par une mono ou bi-exponentielle.	134
Figure III-12. (A) Spectres normalisés au maximum de photoluminescence (PL, carré bleu), radioluminescence (RL, cercle rouge) et de cathodoluminescence (CL, triangle noir) du MOF-205 pastillé. (B) Spectres normalisés à 450 nm de photoluminescence (PL, carré bleu), radioluminescence (RL, cercle rouge) et de cathodoluminescence (CL, triangle noir) du MOF-205 pastillé.....	135
Figure III-13. Spectres de radioluminescence du BC-404 (carré noir) et du MOF-205 (cercle rouge) réalisés avec les mêmes paramètres expérimentaux en présence d'un émetteur bêta ⁹⁰ Sr/ ⁹⁰ Y comme source d'excitation.	136
Figure III-14. Représentation linéaire (gauche) et logarithmique (droite) des déclin de photoluminescence du MOF-205 pastillé sous excitation X (noir) et sous excitation de 274 nm (bleu). La longueur d'onde d'observation est de 420 nm. Les ajustements bi-exponentiels associés sont représentés.	137
Figure III-15. Schéma expérimental pour les mesures de scintillation à un photomultiplicateur.....	139
Figure III-16. Schéma expérimental pour les mesures de scintillation en coïncidence à deux photomultiplicateurs.....	139
Figure III-17. Configurations à un photomultiplicateur (PMT) (gauche) et en coïncidence (droite) pour les simulations MCNP6.2. Légende des couleurs : en rouge, le scintillateur (MOF-205 pastillé ou BC-404). En bleu, la fenêtre du PMT. En vert, l'anneau de la source métallique. En jaune, l'armature du PMT. En rose, l'air.....	140
Figure III-18. (A) Efficacité de détection simulée en fonction de l'énergie d'un alpha de ²⁴⁴ Cm pour le BC-404 (noir) et le MOF-205 (rouge). (B) Histogramme de scintillation du BC-404 (noir), du MOF-205 [400 μm] d'épaisseur (rouge), du MOF-205 [800 μm] d'épaisseur (bleu) et d'une référence composée d'un mélange de 2,6-NDC et de H ₃ BTB (rose) en présence d'une source de ²⁴⁴ Cm.....	142

Figure III-19. Photo de MOF-205 pastillé (gauche) et du BC-404 (droite).	143
Figure III-20. (A) Efficacité de détection simulée en fonction de l'énergie d'un bêta de ^{60}Co pour le BC-404 (noir) et le MOF-205 (rouge). (B) Histogramme de scintillation du BC-404 (noir), du MOF-205 pastillé (rouge) et d'une référence composée d'un mélange de 2,6-NDC et de H ₃ BTB (rose) en présence d'une source de ^{60}Co .	144
Figure III-21. (A) Efficacité de détection simulée en fonction de l'énergie d'un bêta de ^{36}Cl pour le BC-404 (noir) et le MOF-205 (rouge). (B) Histogramme de scintillation du BC-404 (noir), du MOF-205 pastillé (rouge) en présence d'une source de ^{36}Cl .	145
Figure III-22. (A) Efficacité de détection simulée en fonction de l'énergie d'un bêta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ pour le BC-404 (noir) et le MOF-205 (rouge). (B) Histogramme de scintillation du BC-404 (noir), du MOF-205 pastillé (rouge) en présence d'une source bêta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.	146
Figure III-23. (A) Efficacité de détection simulée en fonction de l'énergie d'un gamma d' ^{241}Am pour le BC-404 (noir) et le MOF-205 (rouge). (B) Histogramme de scintillation du BC-404 (noir), du MOF-205 pastillé (rouge) en présence d'une source d' ^{241}Am .	150
Figure III-24. Histogramme du taux de comptage en fonction de la charge de l'impulsion effectué en coïncidence du BC-404 (noir) et du MOF-205 (rouge) en présence d'une source d' ^{241}Am .	151
Figure III-25. (A) Efficacité de détection simulée en fonction de l'énergie d'un gamma de ^{133}Ba pour le BC-404 (noir) et le MOF-205 (rouge). (B) Histogramme de scintillation du BC-404 (noir), du MOF-205 pastillé (rouge) et acquisition d'un bruit de fond (bleu) en présence d'une source de ^{133}Ba .	152
Figure III-26. Histogramme du taux de comptage en fonction de la charge de l'impulsion effectué en coïncidence du BC-404 (noir) et du MOF-205 (rouge) en présence d'une source de ^{133}Ba .	152
Figure III-27. Énergie maximum en canaux en fonction de l'énergie maximale déposée simulée par radionucléide pour le BC-404 (noir) et le MOF-205 (rouge).	153
Figure III-28. Spectre bidimensionnel du MOF-205 pastillé en présence d'une source alpha de ^{244}Cm (A) et d'une source bêta de ^{36}Cl (B). Spectre de discrimination α/β du MOF-205 pastillé (C).	156
Figure III-29. Projection du spectre de discrimination α/β du MOF-205 sous forme de pastille sur l'entièreté du spectre (A) et sur la tranche d'énergie $0,6 \text{ MeV} \pm 10 \%$ (B).	157
Figure III-30. Spectre bidimensionnel du BC-404 en présence d'une source alpha de ^{244}Cm (A) et d'une source bêta de ^{36}Cl (B). Spectre de discrimination α/β du BC-404 pastillé (C).	158
Figure III-31. Spectre bidimensionnel du MOF-205 pastillé en présence d'une source alpha de ^{244}Cm (A) et d'une source gamma de ^{133}Ba (B). Spectre de discrimination α/γ du MOF-205 pastillé (C).	159
Figure III-32. Projection du spectre de discrimination α/γ du MOF-205 pastillé.	159
Figure IV-1. (A et B) microsphères scintillantes de polystyrène. (C) microsphères scintillantes poreuses.	165
Figure IV-2. Aérogels à différents taux de dopage de YAG:Ce issu de Dujardin <i>et al.</i> ¹⁷⁸	166
Figure IV-3. Photographie de l'ensemble de l'installation montrant les deux chambres ; (a) production d'air et de gaz radioactifs, (b) volume de référence certifié (V_{ref}), (c) chambre de 125 L équipée d'une grande porte permettant de placer des dispositifs à l'intérieur pour les gaz non contaminants, (d) chambre de 42 L utilisée pour les gaz contaminants.	167
Figure IV-4. Exemple de production d'atmosphère de gaz radioactifs en flux ouvert.	168
Figure IV-5. À gauche, représentation schématique du circuit court. À droite, cliché du système, description détaillée ci-après.	168
Figure IV-6. Cliché du système pour les radionucléides krypton et radon (devant) et celui pour la détection de tritium (derrière).	169
Figure IV-7. Représentation schématique du principe de la mesure en coïncidence.	170
Figure IV-8. Vue éclatée du dispositif micro-RCTD contenant une fiole de scintillation de 20 mL.	172

Figure IV-9. A gauche, bouchon du système RCTD permettant la circulation de gaz dans une fiole de scintillation. Au milieu, fiole de scintillation modifiée pour permettre l'ajout de scintillateur poreux. A droite, intégralité du système avant d'être mis dans la chambre de l'instrument de mesure.....	173
Figure IV-10. Fiole de scintillation utilisée sous lumière visible et sous UV (gauche). Fiole de scintillation insérée dans le dispositif de mesure (droite).....	173
Figure IV-11. Désintégration du tritium.....	174
Figure IV-12. Désintégration du krypton-85.....	174
Figure IV-13. Chaîne de désintégration du Radon-222.....	175
Figure IV-14. Suivi par taux de comptage (haut), du taux de comptage corrigé du rendement (milieu) et du rendement T/D (bas) en fonction du temps pendant exposition (gauche) et après rinçage (droite) de l'IRMOF-9 après une injection correspondant à environ $45 \text{ Bq}\cdot\text{cm}^{-3}$ de ^{85}Kr	176
Figure IV-15. (A) Suivi du taux de comptage corrigé par le rendement en fonction du temps pour deux séries de mesure l'IRMOF-9 hydraté. (B) Valeur du rendement T/D en fonction du temps associé...177	177
Figure IV-16. (A) Suivi du taux de comptage pour l'IRMOF-9 hydraté corrigé du rendement (orange) et activité enregistrée dans la chambre de mélange de 125 L par le détecteur AlphaE (bleu). (B) Valeur de T/D associée en fonction du temps.....	178
Figure IV-17. Taux de comptage corrigé du rendement (haut) et rendement associé (bas) en fonction du temps suivant différentes étapes d'injection (pointillés rouge) de ^{222}Rn et de rinçage à l'air sec (pointillés bleus) pour l'UiO-NDC.....	180
Figure IV-18. Somme logique des coïncidences double (A) et valeur du rendement T/D associé (B) en fonction du temps pour une fiole de scintillation vide en présence de 10 kBq de ^{85}Kr	183
Figure IV-19. À gauche cliché pris au microscope à balayage électronique (MEB) des microsphères de polystyrène (cliché fourni par l'Université de Sofia, Bulgarie). À droite microsphères de polystyrène dans la fiole de scintillation.....	185
Figure IV-20. Suivi du taux de comptage (A et B) et valeur du rendement T/D (C et D) en fonction du temps lors de l'injection de 10 kBq de ^{85}Kr (A et C) et du rinçage à l'air sec (B et D) pour les microsphères de polystyrène.....	185
Figure IV-21. Suivi du taux de comptage (A et B) et valeur du rendement T/D (C et D) en fonction du temps lors de l'injection de 10 kBq de ^{85}Kr (A et C) et du rinçage à l'air sec (B et D) pour l'UiO-66 et le MOF-5.....	187
Figure IV-22. Valeurs du rendement pendant le rinçage de l'UiO-66 et du MOF-5. Les lignes sont données uniquement à titre indicatif.....	188
Figure IV-23. Suivi du taux de comptage (A et B) et valeur du rendement T/D (C et D) en fonction du temps lors de l'injection de 10 kBq de ^{85}Kr (A et C) et du rinçage à l'air sec (B et D) pour l'UiO-NDC, l'IRMOF-9 et le MOF-205.....	189
Figure IV-24. Isotherme d'adsorption de N_2 du MOF-205 et courbe BET associée.....	190
Figure IV-25. Suivi du taux de comptage (A et B) et valeur du rendement T/D (C et D) en fonction du temps lors de l'injection de 10 kBq de ^{85}Kr (A et C) et du rinçage à l'air sec (B et D) pour l'UiO-66(ADC) et le MOF-5(ADC).....	191
Figure IV-26. Taux de comptage en fonction du temps lors de l'exposition (A) et du rinçage (B). Valeur du rendement T/D lors de l'exposition (C) et du rinçage (D). Différence de la valeur du rendement T/D durant l'exposition et pendant le rinçage (E). Taux de comptage normalisée en fonction du temps (F).....	193
Figure IV-27. Représentation de l'activité en ^{222}Rn et de ses descendants dans un volume fermé en fonction du temps.....	196
Figure IV-28. Suivi du taux de comptage (A) et valeur de T/D associé (B) en fonction du temps après une injection d'environ 10 kBq de ^{222}Rn dans une fiole de scintillation vide.....	196

Figure IV-29. Suivi du taux de comptage (A) et valeur de T/D associée (B) en fonction du temps après une injection d'environ 10 kBq de ^{222}Rn dans une fiole de scintillation contenant des microsphères de polystyrène scintillantes.	197
Figure IV-30. Suivi du taux de comptage (A) et valeur de T/D associé (B) en fonction du temps après une injection d'environ 10 kBq de ^{222}Rn dans une fiole de scintillation contenant de l'UiO-NDC.	198
Figure IV-31. (A) Spectre réalisé à l'aide du RackBeta 1219 LS pour l'UiO-NDC post exposition. (B) Spectre réalisé à l'aide du RackBeta 1219 LS pour un scintillateur liquide, l'UGAB en présence de radon.	199
Figure IV-32. Suivi du taux de comptage (A) et valeur de T/D associée (B) en fonction du temps après une injection d'environ 10 kBq de ^{222}Rn dans une fiole de scintillation contenant du MOF-5(ADC).	199
Figure IV-33. Taux de comptage en fonction du temps et valeur de T/D associée après injection d'environ 9 kBq de tritium sur le MOF-205 et le MOF-5(ADC).	203
Figure IV-34. À gauche fiole de scintillation utilisée actuellement. À droite, cartouche permettant aux gaz de traverser l'échantillon.	205

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1. Mécanisme et temps de vies associés.....	25
Tableau I-2. Mécanisme de conversion et de desexcitation et temps associés pour une molécule organique.....	27
Tableau I-3. Propriétés des MOFs consultés à partir du ligand H ₂ BDC et représentés dans la Figure I-27.	39
Tableau I-4. Énergie de liaison.....	42
Tableau I-5. Comparaison des rendements de scintillation par rapport à l'anthracène.....	54
Tableau I-6. Récapitulatif des travaux de Doty, Feng et Allendorf sur les MOFs scintillants.	55
Tableau I-7. Récapitulatif des travaux de Mathis <i>et al.</i> sur l'anthracène.	57
Tableau I-8. Valeur expérimentales correspondant à la Figure I-44.	59
Tableau II-1. Différentes attributions expérimentales de la fluorescence du MOF-5 dans la littérature.	69
Tableau II-2. Réactifs utilisés pour les synthèses.	71
Tableau II-3. Température d'ébullition et tension capillaire des solvants couramment utilisés pour l'activation.....	73
Tableau II-4. Paramètres expérimentaux pour la synthèse de monocristaux de MOF-5 millimétriques.	78
Tableau II-5. Longueur d'onde d'émission maximum et déclin de fluorescence de H ₂ BDC sous sa forme solide et dilué à 10 ⁻⁵ M dans du DMF.....	80
Tableau II-6. Maximum du spectre d'émission de H ₂ BDC et du MOF-5, respectivement dilué (10 ⁻⁵ M) et immergé dans du DMF, DCM et DMSO.....	81
Tableau II-7. Déclins de fluorescence ajustés du MOF-5 activé et de H ₂ BDC sous sa forme solide et dilué à 10 ⁻⁵ M dans du DMF.	85
Tableau II-8. Paramètres expérimentaux pour la synthèse de monocristaux de l'IRMOF-9 millimétriques.....	88
Tableau II-9. Longueur d'onde d'émission maximum et déclin de fluorescence de BPDC sous sa forme solide et dilué à 10 ⁻⁵ M dans du DMF.....	90
Tableau II-10. Longueur d'onde d'émission et déclins de fluorescence ajustés de l'IRMOF-9 dans du DMF et de l'IRMOF-9 activé.....	92
Tableau II-11. Paramètres expérimentaux permettant la synthèse de MOF-205 millimétrique.....	94
Tableau II-12. Longueurs d'onde d'émission maximum et déclins de fluorescence ajustés pour le 2,6-NDC et le H ₃ BTB sous leur forme solide et dilué à 10 ⁻⁵ M dans du DMF et pour le MOF-205.....	96
Tableau II-13. Paramètres expérimentaux pour la synthèse de monocristaux millimétriques de PCN-14-Zn dérivé.	98
Tableau II-14. Longueurs d'onde d'émission maximum et déclins de fluorescence ajustés pour le TPTC sous sa forme solide et dilué à 10 ⁻⁵ M dans du DMF et pour le PCN-14-Zn dérivé.	99
Tableau II-15. Paramètres expérimentaux pour la synthèse de l'UiO-NDC.	101
Tableau II-16. Longueur d'onde d'émission maximum et déclins de fluorescence ajustés pour le 2,6-NDC sous sa forme solide et dilué à 10 ⁻⁵ M dans du DMF ainsi que pour l'UiO-NDC.....	102
Tableau II-17. Déclins de fluorescence ajustés.....	105
Tableau II-18. Longueurs d'onde d'émission, largeur à mi-hauteur et temps de vie du MOF-5 hydraté et de l'IRMOF-9 hydraté.....	110

Tableau II-19. Longueur d'émission en fonction d'une excitation UV et RX, rendement de scintillation absolu par rapport à l'anthracène et estimation du rendement de scintillation en ph.MeV^{-1} pour les MOFs et les ligands considérés.	113
Tableau II-20. Paramètres expérimentaux concernant le dopage du MOF-5	117
Tableau II-21. Paramètres expérimentaux permettant l'obtention de monocristaux de MOF-5(ADC).	117
Tableau II-22. Paramètres expérimentaux pour la synthèse d'UiO-66(ADC).....	118
Tableau II-23. Longueur d'onde d'émission maximum et déclin de fluorescence ajustés pour le 9,10-ADC sous sa forme solide et dilué à 10^{-5} M dans du DMF et pour le MOF-5(ADC).	119
Tableau III-1. Propriétés photophysiques du MOF-205.....	128
Tableau III-2. Conditions expérimentales permettant la synthèse de monocristaux de MOF-205	129
Tableau III-3. Longueur d'onde d'émission et largeur à mi-hauteur du MOF-205 activé et pastillé. .	133
Tableau III-4. Déclins de fluorescence du 2,6-NDC dilué (10^{-4} M dans du DMF) et solide, du MOF-205 activé et du MOF-205 pastillé.	134
Tableau III-5. Rendements de scintillation par rapport à l'anthracène et estimation du rendement de scintillation en ph.MeV^{-1} du BC-404, du MOF-205 et du MOF-205 pastillé.	137
Tableau III-6. Déclin de fluorescence du MOF-205 pastillé sous excitation X et UV.	138
Tableau III-7. Paramètres temporels pour les acquisitions en fonction du scintillateur.....	140
Tableau III-8. Comparatif final BC-404/MOF-205 pastillé.	161
Tableau IV-1. Efficacité de détection et limite de détection pour les microsphères de plastiques scintillantes dans des effluents radioactifs liquides sur une mesure de 30 min.	166
Tableau IV-2. Activité injectée de krypton-85 dans le circuit et correction associée aux taux de comptages.....	183
Tableau IV-3. Récapitulatif des valeurs expérimentales relevées pour les MOFs en présence d'une activité volumique d'environ $70 \text{ Bq}\cdot\text{cm}^{-3}$ de krypton-85.....	192
Tableau IV-4. Activité de Rn-222 injectée dans le circuit et correction associée aux taux de comptage.	195
Tableau IV-5. Récapitulatif des valeurs expérimentales relevées pour les MOFs en présence d'une activité volumique d'environ $70 \text{ Bq}\cdot\text{cm}^{-3}$ de radon-222.	201
Tableau IV-6. Activité de ^3H injectée dans le circuit et correction associée aux taux de comptage....	202

ANNEXES

1. Dispositifs expérimentaux

1.1. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique qui permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température. Ces variations de masses sont dues à la désorption de molécules ou à la décomposition de l'échantillon.

Environ 10 mg d'échantillon sont analysé sous un flux d'argon à l'aide d'un appareil Perkin Elmer TGA4000. La mesure se fait de la température ambiante jusqu'à 600 °C avec une rampe de 5 °C.mn⁻¹.

1.2. Adsorption de gaz

L'une des propriétés les plus importantes des MOFs est la porosité. L'analyse des isothermes d'adsorption-désorption est largement utilisée pour déterminer leur surface, le volume des pores et la distribution de la taille des pores. L'isotherme est le tracé du volume adsorbé à la pression standard par rapport à la pression d'équilibre correspondante (P/P_0) à une température constante. Les mesures d'adsorption de gaz ont été réalisées en partenariat avec Thu-hoa Tran-Thi et Charles Rivron (CEA/NIMBE).

Il existe six types d'isothermes de physisorption. L'isotherme réversible de type I est donnée par les matériaux microporeux dans lesquels l'augmentation rapide à basse pression correspond à une adsorption monocouche, suivie d'un plateau en raison du remplissage des micropores. Les isothermes réversibles de type II et III sont les formes classiquement attendues avec des adsorbants non poreux ou macroporeux. Les isothermes de type IV et V sont caractéristiques de l'adsorption multicouche consistant en une condensation capillaire sur des matériaux mésoporeux. L'isotherme de type V est un isotherme peu commun, apparenté à l'isotherme de type III dans la mesure où l'interaction adsorbant-adsorbat est faible. L'isotherme de type VI est typique d'une adsorption multicouche par étapes sur une surface uniforme non poreuse.

Les échantillons ont été dégazés sous vide pendant 3 heures à 100 °C. Les isothermes d'adsorption-désorption ont ensuite été enregistrées à 77 K avec un appareil Micrometrics ASAP 2010 en utilisant N₂ comme adsorbant. La surface spécifique et le diamètre des pores

ont été déduits de ces mesures en utilisant les méthodes de Brunauer-Emmet-Teller (BET)¹⁹⁶ et d'analyse des micropores (MP). La surface des micropores a été déterminée par la méthode t-plot.

La surface spécifique est déterminée à l'aide du modèle BET :

$$\frac{P/P_0}{n(1 - P/P_0)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c - 1}{n_m c} \times \frac{P}{P_0}$$

Où n est la quantité adsorbée à la pression relative P/P_0 , n_m est la capacité monocouche et c est une constante liée de manière exponentielle à l'énergie d'adsorption dans la première couche adsorbée.

L'équation BET donne une relation linéaire entre $\frac{P/P_0}{n(1-P/P_0)}$ et $\frac{P}{P_0}$. Les valeurs de n_m et c sont calculées à partir de l'interception de $\frac{1}{n_m c}$ et de la pente $\frac{c-1}{n_m c}$.

La surface spécifique peut alors être déterminée par l'équation

$$A = n_m \alpha_m N_A$$

Où α_m correspond à l'air occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide recouvert d'une couche monomoléculaire et N_A à la constante d'Avogadro. Dans le cas d'une mesure réalisée par adsorption de diazote à 77K :

$$\alpha_m = 0,162 \text{ nm}^2$$

1.3. Diffraction de rayons X

1.3.1. Sur poudre

Les mesures de diffraction X ont été réalisées en partenariat avec Nathalie Herlin et Vincent Mertens (CEA/NIMBE). Les échantillons monocristallins ont été délicatement écrasés sur un porte-échantillon. Les données ont été recueillies sur un diffractomètre de Bragg Brentano (Siemens D5000) équipé d'une source de rayons X Cu K α fonctionnant à 40 kV et 40 mA. Les données de diffraction ont été collectées dans une géométrie θ - 2θ sur une plage 2θ de 3° - 50° avec un pas de $0,03^\circ$ et une acquisition de 5 secondes.

¹⁹⁶ Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.

1.3.2. Monocristal

La résolution structurale a été faite uniquement pour le MOF-5 en partenariat avec Pierre Thuery (CEA/IRAMIS). Le monocristal a été analysé à 220 K pour éviter que le DMF ne passe en phase solide est altère la mesure. Un spécimen translucide et incolore, de dimensions 0,124 mm x 0,137 mm x 0,152 mm, a été utilisé pour l'analyse cristallographique aux rayons X. Les données d'intensité des rayons X ont été mesurées ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Un total de 939 images a été collecté. Le temps d'exposition total était de 2,61 heures. Les images ont été intégrées avec le logiciel Bruker SAINT.

Données expérimentales affinées issus de la diffraction de rayons X monocristal

Chemical formula	$C_{24}H_{12}O_{13}Zn_4$	
Formula weight	769.82 g/mol	
Temperature	220(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.124 x 0.137 x 0.152 mm	
Crystal habit	translucent colourless parallelepiped	
Crystal system	cubic	
Space group	F m -3 m	
Unit cell dimensions	a = 25.8107(9) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 25.8107(9) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 25.8107(9) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	17194.9(18) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	0.595 g/cm ³	
Absorption coefficient	1.123 mm ⁻¹	
F(000)	3040	
Theta range for data collection	2.23 to 25.63°	
Index ranges	-29<=h<=31, -31<=k<=31, -31<=l<=31	
Reflections collected	64578	
Independent reflections	878 [R(int) = 0.1669]	
Coverage of independent reflections	99.7%	
Absorption correction	Multi-Scan	
Max. and min. transmission	0.7471 and 0.6052	
Structure solution technique	direct methods	
Structure solution program	SHELXT 2014/5 (Sheldrick, 2014)	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Refinement program	SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Function minimized	$\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$	
Data / restraints / parameters	878 / 0 / 25	
Goodness-of-fit on F²	1.119	
Final R indices	596 data; I > 2 σ (I)	R1 = 0.0619, wR2 = 0.1692
	all data	R1 = 0.0883, wR2 = 0.1831
Weighting scheme	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.1021P)^2 + 46.1761P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	
Largest diff. peak and hole	0.556 and -0.338 eÅ ⁻³	
R.M.S. deviation from mean	0.067 eÅ ⁻³	

2. Valorisation scientifique

2.1. Articles

- « *Unravelling the true MOF-5 Luminescence* »

Vincent Villemot, Matthieu Hamel, Robert B. Pansu, Isabelle Leray, Guillaume H. V. Bertrand
RSC Adv., **2020**, 10, 18418-18422 DOI : 10.1039/d0ra02509g

- « *From sintering to particle discrimination: New opportunities in Metal-Organic Frameworks scintillators* »

Vincent Villemot, Nicolas Dufour, Sharvane Mauree, Benoît Sabot, Guillaume H. V. Bertrand
Adv. Pho. Res., **2021**, DOI : 10.1002/adpr.202100259

- « *Preparation and characterization of cross-linked plastic scintillators* »

Olivia Klitting, Fabien Sguerra, Guillaume H. V. Bertrand, Vincent Villemot, Matthieu Hamel
Polymer, **2021**, 213, 123214 DOI : 10.1016/j.polymer.2020.123214

2.2. Brevet

- « *Procédé de contrôle du stockage et de l'activité radioactive d'un gaz adsorbé par un matériau poreux, installation associée, matériau poreux hydraté et son procédé de préparation* »

Vincent Villemot, Mathieu Hamel, Benoît Sabot, Guillaume H. V. Bertrand
French Patent Application FR2008120

2.3. Conférence Internationale

- « *Breakthrough in Gas Detection: Highlighting the Role of Scintillating Metal-Organic Frameworks* »

Vincent Villemot, Guillaume H.V. Bertrand, Matthieu Hamel, Sharvane Mauree, Benoît Sabot
2020 IEEE Nuclear Science Symposium & Medical Imaging Conference, Yokohama, Japon,
13-23 octobre 2021.



Unravelling the true MOF-5 luminescence†

 Cite this: *RSC Adv.*, 2020, **10**, 18418

 Vincent Villemot,^a Matthieu Hamel,^a Robert B. Pansu,^b Isabelle Leray^b and Guillaume H. V. Bertrand^{a*}

Highly pure millimeter-sized MOF-5 single crystals were synthesized and characterized. Photoluminescence (PL) spectroscopy and time-correlated single photon counting (TCSPC) demonstrate a solvent-guest dependency of MOF-5 emission and its ligand-centred nature. These results allow measuring the true MOF-5 luminescence free of solvent at a wavelength of 355 nm, a significantly lower wavelength than previously published. MOF-5 emission was also evaluated with different solvents and various degrees of water intake, explaining previously published observations. Comparison between lifetimes shows the fluorophore stabilization within the frameworks and demonstrates the progressive influence of the Zn₄O subunits on the fluorescence during hydration. Overall, this work highlights the necessity to obtain phase-pure material, especially when moisture sensitivity can play a role, before ascribing electronic transitions. This study is a rigorous new take on the iconic MOF-5 and on its photoluminescence properties.

 Received 18th March 2020
 Accepted 3rd May 2020

DOI: 10.1039/d0ra02509g

rsc.li/rsc-advances

Metal–organic frameworks (MOFs) are crystalline hybrid materials, composed of metal clusters that are linked by organic ligands. Due to their unique topology, these materials offer promising applications such as separation, catalysis, drug delivery or gas storage among others.¹ While many contributions have demonstrated the use of MOFs as luminescent sensors their photophysical properties still draw attention after many years.^{2–6} Indeed, due to their hybrid nature, photoluminescence (PL) can arise from various sites: metallic nodes, organic linkers or interaction between both of them such as MLCT, LMCT, LLCT and MMCT (M: metal, L: ligand, and CT: charge transfer). Due to their near thermodynamic density of defect,⁷ the luminescence of these are negligible in crystalline phase. Furthermore, molecules trapped in the porosity can also emit, influence or induce luminescence, giving an additional complexity to photophysical comprehension.⁸ The present work demonstrates the influence of frameworks (especially the one based on Zn₄O subunits) on linker PL and attests the necessity to obtain pure phase material to conclude on mechanisms leading to MOF luminescence. The well know MOF-5 (: IRMOF-1) was the subject of numerous studies during the past two decades.^{9–12} However, to the best of our knowledge there is no report on a ligand centered (LC) emission. Moreover, there is still no consensus on MOF-5 emission, with reported fluorescence between 390 nm^{11,12} and 525 nm^{9,10} and different assigned transitions. Thus, we chose MOF-5 as a case study to explain

how coherently interpret photophysical properties of MOFs based on Zn₄O subunits, and conclude on the luminescence of this iconic MOF. MOF-5 luminescence was first studied by Bordiga *et al.*, with a reported maximum of emission centred at 525 nm. They assigned this emission as a charge transfer from benzene dicarboxylic acid to the Zn₄O₁₃ metal clusters.⁹ Later, Tachikawa *et al.* studied MOF-5 nanoparticles luminescence and found that the responsible transition for the green emission was similar to that of ZnO quantum dots (QDs). Therefore, they attributed the emission to MOF-trapped ZnO nanoparticles instead of MOF.¹⁰ Allendorf and co-workers were the first team to recognize the discrepancy between published results and underlined the presence of impurities within the frameworks. They synthesized MOF-5 with different processes, generating more or less pure materials and studied their PL properties. They were able to reproduce previous results from Bordiga and Tachikawa on frameworks including ZnO impurities. Above all, they highlighted the misunderstanding of previous reports which interpret emissions from impurities due to poor preparation. MOF-5 emission was then ascribed to a transition occurring at 397 nm upon excitation at 345 nm.¹¹ A 395 nm emission would imply a strong electronic interaction between the benzene-1,4-dicarboxylic acid (H₂BDC) ligand and the Zn cluster. Recent DFT studies compare geometry and IR spectra between electronically excited state and ground state of MOF-5.¹² These investigations reveal the rigidity of Zn₄O₁₃ clusters compared to non-rigid BDC²⁻ ligands which leads to similar calculated emission band for MOF-5 and free H₂BDC. Results were quite similar with Allendorf's work and their interpretation suggests that the luminescence was carried out by LLCT mechanism with little contribution of the metallic cluster.

^aCEA, LIST, Laboratoire Capteurs et Architectures Électroniques, F-91191, Gif-sur-Yvette Cedex, France. E-mail: guillaume.bertrand@cea.fr

^bENS Paris Saclay, UMR CNRS 8531, F-94235, Cachan, France

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/d0ra02509g



Motivated by both experimental and theoretical reports lacking of consistency,⁶ the following work goal is to reproduce, explain and unify previous results. Hence this study focuses on obtaining highly pure phase material before studying PL properties and to ascribe a mechanism to MOF-5 emission. We were thus able to observe a UV emission from MOF-5 single crystals, and the PL dependence with solvents and water molecules which slowly diffuse within the crystal and collapse its structure.

As discussed above, poor preparation may be responsible for misunderstanding of PL properties requiring the synthesis of pure phase material.¹¹ A focus was made in our laboratory to obtain large millimeter-sized MOF-5 single crystals in a reproducible manner with high purity. They were synthesized (see ESI†) from zinc nitrate hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and benzene-1,4-dicarboxylic acid (H_2BDC) in *N,N*-diethylformamide (DEF) using a solvothermal procedure which was slightly different from the one reported by Yaghi *et al.*^{13,14} Colorless, large single crystals were immediately preserved from moisture inside a N_2 glovebox and washed with anhydrous solvents to avoid any framework decomposition as we will see below. The purity was assessed by several structural characterizations: X-ray diffraction, thermal and infrared analyses (ESI†). Fig. 1 represents powder X-ray diffraction (PXRD) data. Refinement on single crystal X-ray data permits to calculate the associated PXRD pattern (black) that is in perfect agreement with previous reports on MOF-5.^{15,16} Following activation, thermogravimetric analysis (TGA) demonstrated characteristic thermal decomposition of the frameworks with three distinct regions assigned to H_2O /solvent desorption and structural decomposition of the framework.¹⁶ More importantly, the weight loss of our sample upon decomposition into ZnO is 58% which perfectly fits the theoretical calculated weight loss of original MOF-5, 57.7% (ESI, Fig. S1†) indicating that there is no remaining ZnO or other guest impurities in our crystals. Raman and BET analysis were also performed and show results in

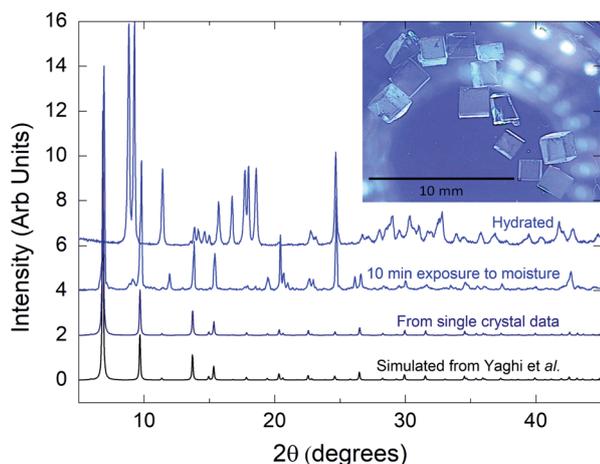


Fig. 1 Powder X-ray diffraction data. Intensities are normalized to the maximum. The pattern for MOF-5 was calculated from single crystal structural data (see ESI†). Inset is a picture of single crystals.

complete agreement with previous reports (ESI, Fig. S2 and S3†).

Photoluminescence investigations were performed (Fig. 2) on a pure single crystal soaked in different solvents and compared to the H_2BDC building unit dissolved in these same solvents. Reasons to collect PL data on MOF full of solvent was motivated by the observations of strong solvent effect on the H_2BDC fluorescence. Results show indeed different maximum wavelengths for MOF-5 from one solvent to another. When impregnated with DMF or DMSO, the framework exhibits a maximum of emission at 342 or 363 nm, respectively. The smaller solvatochromic shift observed in DMF comes with a reduced broadening of the band that is observed in DMF for the free ligand and the MOF.²⁻¹⁷ MOF emission shows a 5 nm bathochromic shift compared to the ligand for DMF. These observations are substantially the same for MOF-5 in DMSO, which has the same spectrum profile than H_2BDC , with the difference that framework emission presents a hypsochromic shift of 4 nm. It is well known that the dipole moment of the

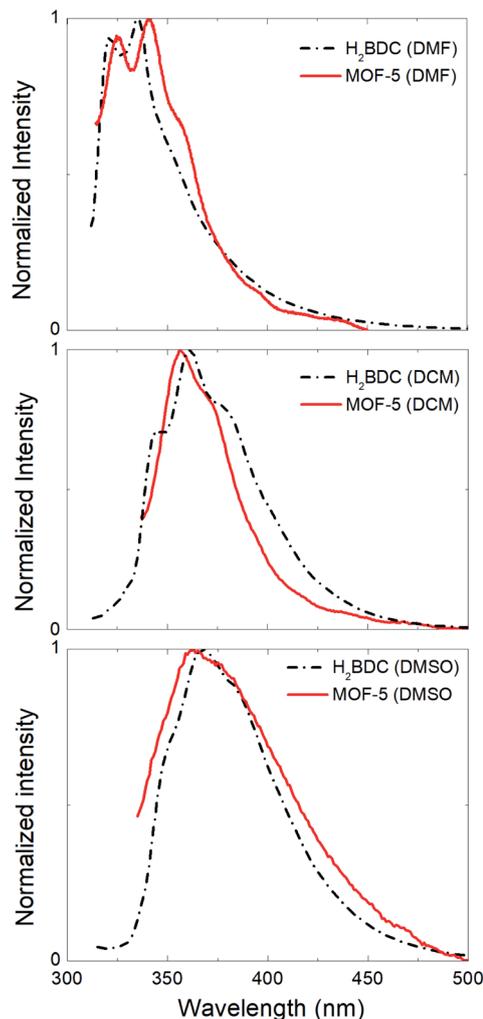


Fig. 2 Steady-state emission spectra for H_2BDC (dashed) and MOF-5 (solid), respectively dissolved and soaked, in DMF (top), DCM/ CH_2Cl_2 (middle) and DMSO (bottom) under 300 nm excitation.



solvent, size of the solute molecules and their interaction with the solvent play a major role on the system's global fluorescence. The solvatochromism is due to the difference in the solvation of the excited state with respect to the ground state. It has been described as a stabilization of the electric dipole of both states with the dielectric constant and refractive index of the solvent.¹⁸ This phenomenon is also visible for highly pure single crystals. The impact of the solvent on MOF-5 structure is negligible¹⁹ compared to other breathing MOF, we discarded this hypothesis as a reason of the solvatochromism. Our interpretation is that the solvent behaviour within the framework is similar to its bulk. Solvent molecules can enter into the pores and form a solvation environment similar to a solution one. One can note here that we are treating the absorbed molecules as a solvation shell from the point of view of the BDC linker. Chemi- and physi-sorption interaction are similar in both cases, balancing hydrogen bonding and van der Waals forces. In case of DMF, DMSO and later water, we think H-bond between the MOF surface and the molecules, as well as between molecules themselves, are the predominant factor of molecules immobilisation inside a pore. As shown in Fig. 2, the similarity in wavelengths and vibronic structure points towards luminescence in MOF-5 arising from a single excited state S_1 which is similar to the H_2BDC in solution and thus, suggests a ligand-centred emission only. Decay time measurements allow us to confirm our hypothesis, revealing a monoexponential decay, characteristic of a single photophysical process, and the same lifetime for frameworks and free linker in both solvents (ESI, Fig. S4 and S5†).

To remove the effect of the solvent and investigate only MOF-5 fluorescence, solvent molecules were removed from porosity with extreme care as the framework can collapse due to capillary forces while activating.²⁰ The resulting PLE and PL spectra (black) are shown in Fig. 3, revealing excitation and emission maxima at 313 nm and 358 nm, respectively. The symmetry of the excitation and emission coupled with vibronic structure suggest that the transition occurs from a single excited state S_1 to the fundamental state S_0 as seen above. However, and compared to Fig. 2, we can notice a broadening of the emission

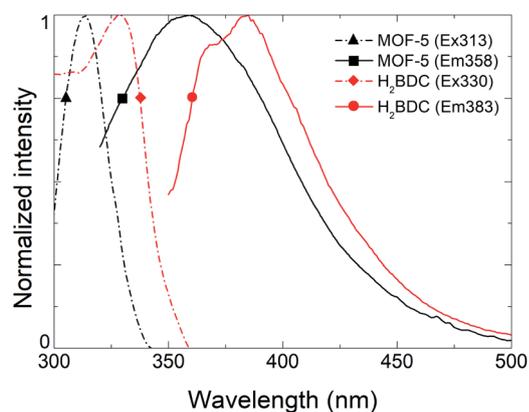


Fig. 3 Comparison of excitation (dashed) and emission (solid) spectra for an activated MOF-5 (black) and solid H_2BDC (blue).

which we attribute to a partial collapse of the framework. We assume that the shift to shorter wavelengths of both emission and excitation maxima compared to H_2BDC are the consequence of an increase of the band gap due to stabilization of linker within the framework and the absence of adsorbed molecules. Indeed, the decrease of the Stokes shift confirms this idea as the thermal states are getting closer to the fundamental and excited states (ESI, Fig. S7†). Moreover, a recent report²¹ on MOF-5 study by DFT shows the electronic band structure of cubic frameworks based on Zn_4O units and finds that its band gap should be located in the 3.56–3.46 eV range, corresponding to an emission between 348 nm and 358 nm, which is consistent with our observation. Time-correlated Single Photon Counting (TCSPC) measurements were performed on solid sample and demonstrate that evacuated MOF-5 lifetime at 355 nm is comparable with benzenecarboxylic disodic salt (Na_2BDC) with a heavier fast components. This fast component is closer to the solubilized H_2BDC than the solid state confirming the idea that the framework stabilizes the fluorophore in the same way a solvation shell would. (ESI, Fig. S8†).

The above observation contrasts with previous reports on MOF-5 photoluminescence. However, this is not surprising regarding the architecture of this type of framework. The secondary building unit (SBU), composed of Zn^{II} is, as well as Cd^{II} , favorable to have a luminescence carried out by linkers only. The reason resides in the d^{10} configuration of these ions. The absence of potential d–d transitions allows only luminescence from ligand.²² The SBU is not spectator so far as it varies the length of the ligand and so on the distribution of π -electron responsible of fluorescence.

As luminescence is carried out by the ligand only and dependent on the surroundings, we assume that any degradation affecting the structure will impact the associated PL spectra. As already observed in many contributions, MOF-5 is moisture sensitive.^{13,23,24} In Fig. 1, only 10 min moisture exposure results in the appearance of a new crystalline phase and longer exposure results in the appearance of a new emitting species which was never ascribed but nonetheless already observed.¹⁶ Allendorf and co-workers were one of the first to highlight the presence of a 445 nm emitting species.¹¹ Despite no explanation, this phenomenon can be explained by water adsorption and insertion into the frameworks, involving the Zn_4O SBU in the fluorescence process. As studied by Siegel and co-worker water adsorption and insertion in MOF-5 behaves in two steps. First stage consists of adsorption of H_2O molecules close to $Zn-O$ clusters. Then the second stage consists in water insertion *via* breaking of $Zn-O$ bonds²³ as shown in Fig. 4a. Fig. 4b shows different PL spectra of a MOF-5 crystal soaked in DMF and exposed to moisture. We can observe a rapid shift of the framework trident shaped emission from 342 nm to 365 nm and the apparition of a broad emission band centred at 445 nm. Then the crystal was evacuated from DMF and left several days in open air, leading to the observation of a pure 445 nm centred emission. Our interpretation, based on Siegel's work, is that the first shift is due to the adsorption of water and insertion in the carboxylate–zinc bond, bringing electron density toward the



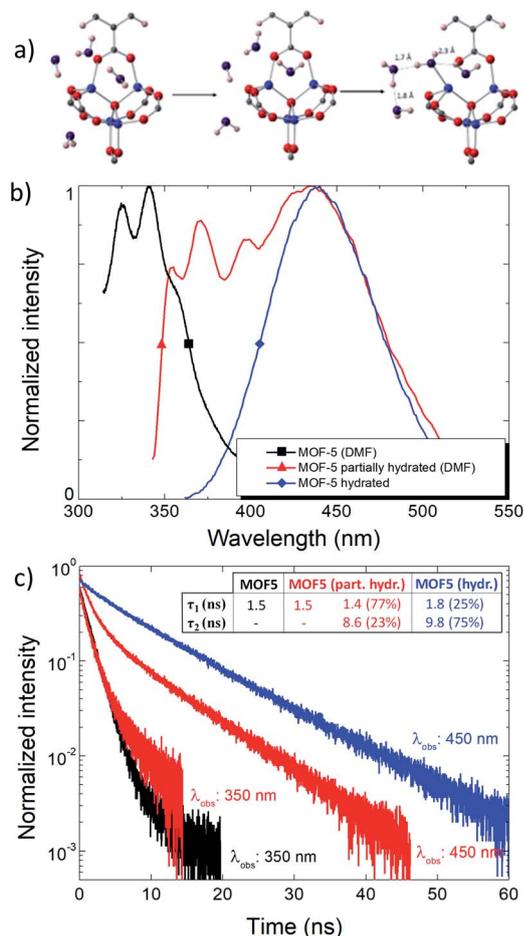


Fig. 4 (a) Adsorption and insertion of water in MOF. Print with permission from Siegel *et al.* from ref. 23 (b) PL emission data and (c) decay time of pure single crystal impregnated with DMF (black), partially hydrated single crystal impregnated with DMF (red) and fully hydrated (blue) fitting see ESI, Fig. S6.†

carboxylic group, resulting on shortening of bandgap. This could explain the displacement of fluorescence maximum towards longer wavelengths and emission broadening by molecular motion. The structure then collapses (totally or partially) due to the cleavage of Zn–O bonds (ESI, Fig. S3†). This collapse is also observed by gas adsorption analysis, with a decrease of the specific area from $2400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ to $1800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. At this point a complex of terephthalate– H_2O –zinc most probably creates the luminescence emitting at 445 nm. Our hypothesis is also based on TCSPC measurement (Fig. 4c). Decay times of partially hydrated MOF-5 (red) taken at 350 and 450 nm show a large discrepancy indicating at least two different emissive species. One has a very close resemblance to the fully hydrated MOF-5 (blue) emitting at 445 nm, whereas the faster component could be attributed to the crystalline MOF emitting at 345 nm. The loss of vibronic structure at 445 nm, due to hydration, attests from a luminescence mechanism that becomes different than a ligand centred emission and thus results in an elongation of lifetime and interpretation as a probable MLCT or LMCT transition.

In order to confirm this idea, Fig. 5 represents the degradation of MOF-5 by moisture exposure monitored by PL. The spectra show two distinct new emissions, the first one is assigned to the hydrated frameworks luminescence and the second one is assigned to a framework decomposition product, at 365 nm and 445 nm respectively. The general trend is that both emission intensities increase as well as water concentrates within the framework. Comparing normalized intensities highlights that the maximum of emission shifts from 355 nm to 365 nm before the framework decomposes, giving thus the awaited final 445 nm emission. The surface normalized intensity (ESI, Fig. S9†) shows an isobestic point at 410 nm confirming the transformation from one luminescent species to another one.

To conclude, millimetric MOF-5 single crystals have been successfully synthesized by solvothermal path. Structural characterizations were carried out showing highly pure phase materials in good agreement with literature precedents. Hence photophysical investigations using PL and decay time allow demonstrating that fluorescence in MOF-5 is ligand centred and therefore has a solvent guest dependent behavior. If free from solvent, the maximum emission occurs at 355 nm. This experimental value are in excellent agreement with excited states energy calculated by previous DFT studies. We also show that the integrity of the framework plays a major role in the resulting fluorescence. Indeed, hydration and structure collapse causes the broadening of the fluorescence and Zn₄O/BDC bond

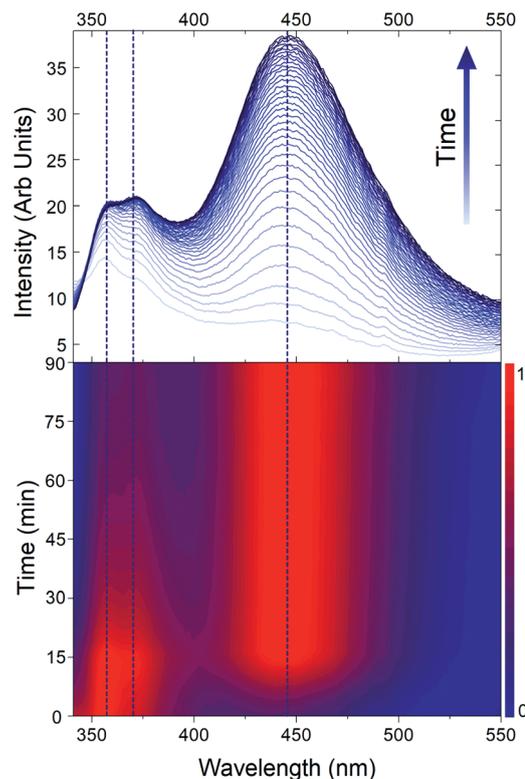


Fig. 5 Emission spectra of MOF-5 during time (top) and associate normalized intensity (bottom). Dashed lines represents different contributions.



cleavage by water promotes two new luminescent species with different emission wavelengths and longer lifetime than the original crystalline MOF. These observations tend to be similar for the isoreticular series with same topology as MOF-5 and will be explored. We expect that these results, which are an extension to the works already done on MOF-5, will have utility in comprehension on luminescent mechanisms involved in MOFs composed of Zn₄O building blocks.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The authors are indebted to the grant given by the CEA for V. V. The authors are also very grateful to Dr M. D. Allendorf for the fruitful discussions and review on this manuscript, to Dr T.-H. Tran-Thi and C. Rivron for assistance with surface area measurements and to Dr P. Thuery and Dr S. Coste for X-ray diffraction measurements.

Notes and references

- 1 P. Silva, S. M. F. Vilela, J. P. C. Tomé and F. A. Almeida Paz, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 6774–6803.
- 2 M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta and R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1330–1352.
- 3 Y. Cui, Y. Yue, G. Qian and B. Chen, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1126–1162.
- 4 R. B. Lin, S. Y. Liu, J. W. Ye, X. Y. Li and J. P. Zhang, *Adv. Sci.*, 2016, **3**, 1–20.
- 5 W. P. Lustig, S. Mukherjee, N. D. Rudd, A. V. Desai, J. Li and S. K. Ghosh, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 3242–3285.
- 6 L. Wilbraham, F. X. Coudert and I. Ciofini, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 25176–25182.
- 7 T. D. Bennett, A. K. Cheetham, A. H. Fuchs and F. X. Coudert, *Nat. Chem.*, 2016, **9**, 11–16.
- 8 N. B. Shustova, T.-C. Ong, A. F. Cozzolino, V. K. Michaelis, R. G. Griffin and M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 15061–15070.
- 9 S. Bordiga, C. Lamberti, G. Ricchiardi, L. Regli, F. Bonino, A. Damin, K. P. Lillerud, M. Bjørgen and A. Zecchina, *Chem. Commun.*, 2004, **10**, 2300–2301.
- 10 T. Tachikawa, J. R. Choi, M. Fujitsuka and T. Majima, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 14090–14101.
- 11 P. L. Feng, J. J. Perry Iv, S. Nikodemski, B. W. Jacobs, S. T. Meek and M. D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 15487–15489.
- 12 M. Ji, X. Lan, Z. Han, C. Hao and J. Qiu, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 12389–12394.
- 13 S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 14176–14177.
- 14 O. Shekhah, H. Wang, D. Zacher, R. A. Fischer and C. Wöll, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 5038–5041.
- 15 H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature*, 1999, **402**, 276–279.
- 16 J. Hafizovic, M. Bjørgen, U. Olsbye, P. D. C. Dietzel, S. Bordiga, C. Prestipino, C. Lamberti and K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 3612–3620.
- 17 H. Laguitton-Pasquier, R. Pansu, J. P. Chauvet, A. Collet, J. Faure and R. Lapouyade, *Chem. Phys.*, 1996, **212**, 437–455.
- 18 N. Mataga, Y. Kaifu and M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1956, **29**, 465–470.
- 19 W. G. Shim, K. J. Hwang, J. T. Chung, Y. S. Baek, S. J. Yoo, S. C. Kim, H. Moon and J. W. Lee, *Adv. Powder Technol.*, 2012, **23**, 615–619.
- 20 J. E. Mondloch, O. Karagiari, O. K. Farha and J. T. Hupp, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 9258–9264.
- 21 H. Q. Pham and T. Mai, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 4567–4577.
- 22 J. Cepeda and A. Rodríguez-diéguez, *CrystEngComm*, 2016, **18**, 8556–8573.
- 23 Y. Ming, N. Kumar and D. J. Siegel, *Omega*, 2017, **2**, 4921–4928.
- 24 J. A. Greathouse and M. D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 10678–10679.



From Sintering to Particle Discrimination: New Opportunities in Metal–Organic Frameworks Scintillators

Vincent Villemot,* Nicolas Dufour, Sharvane Mauree, Benoît Sabot, Guillaume H. V. Bertrand, and Matthieu Hamel*

The characterization of a scintillating metal organic framework (MOF) is not straightforward, mainly due to the small size and low density of the material. In this context, we present herein a generic method to give an easy access to the determination of a key parameter in the scintillation field, namely the light output. To reach this, MOF-205 was first synthesized as millimetric-size single crystals then sintered under pressure and temperature conditions to afford a pellet. The density was increased by 300% while maintaining optical properties on par with scintillation application. The as-prepared scintillator was then characterized in terms of photoluminescence (PL; UV-excited emission spectrum, time-correlated single photon counting) and radioluminescence (RL) spectroscopy (beta-excited emission spectrum, alpha, beta and gamma pulse height spectra, alpha/beta and alpha/gamma discrimination). Results were compared with commercial BC-404 plastic scintillator performances as well as supported by MCNP6.2 simulation.

1. Introduction

Methods to detect, qualify, and quantify ionizing radiations were introduced soon after the discovery of radioactivity by Henri Becquerel, in 1896. Currently, numerous applications benefit from this field, ranging from nuclear activities, research in high-energy physics, astronomy, homeland security, and medicine. Various disintegrations can occur and are the unchanging signature of a given radionuclide, the most common and probable leading to the emission of alpha or beta particles often followed by de-emissions producing X- and/or gamma rays. These ionizing radiations can be detected with scintillators, which are materials that are efficient to produce light when exposed to such radiations. This specific class of photoluminescent materials is divided into two main categories, namely inorganic and organic scintillators.^[1] The former subclass appeared as early as 1895 (barium tetracyanoplatinate(II) $\text{BaPt}(\text{CN})_4$)^[2].

V. Villemot, N. Dufour, S. Mauree, B. Sabot, G. H. V. Bertrand, M. Hamel
Université Paris Saclay, CEA, List
F-91120 Palaiseau, France
E-mail: vincent.villemot@cea.fr; matthieu.hamel@cea.fr

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/adpr.202100259>.

© 2021 The Authors. Advanced Photonics Research published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

DOI: 10.1002/adpr.202100259

The later was pioneered when the use of naphthalene was first reported in 1947.^[3] Since these seminal publications, many efforts have been carried out in the two chemistry worlds for the quest of the “best” scintillator. However, both have pros and cons and currently no photoluminescent material represents the Holy Grail that could fulfil all requirement in terms of radiation detection (among others: detection efficiency against production cost). In this context, scientists have considered taking advantages from both worlds, hence leading to a various range of scintillators such as sol–gel, hybrid materials, or nanoparticles-loaded plastics.^[4] Most particularly, composite scintillators stand out as they can bypass a lot of limitations.

The core idea is to take a known efficient scintillator, mainly an organic or inorganic single crystal, and embed them into a matrix of suitable polymer. This will give access to what can be described as a polycrystalline scintillator. As single crystals are often hard to produce in large scale or are not very stable toward ambient condition (mechanical weakness, humidity, and temperature dependency), this technology affords a way to combine large quantity of efficient scintillator and stability-aimed encapsulation.

Metal organic frameworks (MOFs) are a class of hybrid materials.^[5] Under their crystalline form, they have found great interest to many researchers in a wide variety of fields because of their great versatility.^[6] They are constructed of inorganic nodes linked with each other by organic ligands. Therefore, the modification of one or both bricks allows modifying the final properties, the only limitation being thus the creativity of the scientist. Allendorf et al. were the first to highlight the possibility to use MOFs as potent scintillators. They observed decent light outputs (up to 22% of anthracene, $\approx 3\,300\text{ ph}\cdot\text{MeV}^{-1}$) by switching traditional organic linkers for a dicarboxylated *trans*-stilbene, an already known and efficient scintillating molecule.^[7] Thanks to the aforementioned high degree of versatility of MOF construction, some researchers, again using ligands based on scintillating molecules, have also assembled frameworks based on traditional inorganic bricks and heavier metals to increase the stopping power of X-rays. For example, Wang et al. have synthesized two different 9,10-di(*para*-carboxyphenyl)anthracene (DPA)-based MOFs,^[8] where one was connected to Zr nodes whereas the other to Hf nodes. As the two materials have different X-ray cross sections, it was possible to show a qualitative

increased sensitivity for Hf-MOF. More recently, several relevant publications referred to developments in the detection of MOF-based radiation detectors. These inputs mainly concern MOFs that are sensitive to X-rays and demonstrate the use of these materials for various applications, but mostly for X-rays.^[9]

Recently, new contributions have emerged involving MOFs as scintillators, having in mind their use in medical applications such as time of flight positron emission tomography (TOF-PET) detectors.^[10] Perego et al. have embedded the DPA-based Zr-MOF (previously synthesized by Wang et al.^[8]) inside two polymeric matrices: poly(dimethylsiloxane) (PDMS) and poly(methyl methacrylate) (PMMA). As MOFs can be hard to synthesize in large crystals, difficult to scale up and tricky to handle, composite materials seem to be the go-to solution to test them as scintillators. However, several limitations are foreseen with the incorporation of a MOF inside a matrix, and in general to the characterization of MOFs as scintillators. Despite efforts by chemists to synthesize MOF nanocrystals, these are subject to strong light scattering already at a low percentage of incorporation in the polymer matrix, which can lead to turbidity observed at loadings as low as 0.5 wt%. This is mainly caused by the incorrect matching between the matrix and MOFs refractive index, which lead to light scattering. This effect coupled to the numerous interfaces between the matrix and the embedded MOF can thus lead to strong deviation from the optimal light collection. These cumulated factors are altering the global optical properties and lead to a moderate scintillating material (6% the light output of anthracene, which is $\approx 1000 \text{ ph-MeV}^{-1}$). Other literature from this field generally describes analytical methods that have to be adapted to small-size and low-density MOF materials, for example with ion beam-induced luminescence^[7] (IBIL) or small X-ray tubes.^[8] These experiments require high-dose delivery^[8,10] or tedious characterization in liquid suspension.^[8] Such techniques are useful but developing a universal characterization method for scintillating MOFs the closest to their final use, which means confronted to the presence of radionuclides and without form factor (e.g., single crystals dispersed in a liquid) would be of great value for the scientific community, and that was the core idea at the root of this study.

To overcome these issues, this work presents two major contributions leading to scintillating materials made from MOFs. The first concerns the densification by sintering until translucent media are reached.^[11] The second concerns the nearly transparent pellet entirely composed by a luminescent MOF, and its use as scintillator. This application becomes particularly natural and of practical use to determine one of the scintillator key parameter: the light output. Experimental results, validated by particle radiation transport simulations performed with the Monte Carlo N-Particle MCNP6.2 code^[12] allowed for the first time to characterize a MOF under alpha, beta, and gamma excitation, and to observe a light output that can compete with a commercial plastic scintillator (BC-404, Saint-Gobain Crystals and Detectors).^[13] Furthermore, the hybrid nature of our sintered MOF was put in the perspective of classical inorganic and organic crystal scintillation. Those fields are known to demonstrate good particle discrimination by pulse shape discrimination (PSD). This approach was applied to our materials and unprecedented alpha/electron discrimination with scintillating MOFs has been reached, confirming precedent hints from Allendorf et al.^[14]

2. Results and Discussion

As demonstrated in many contributions, MOF synthesis is tricky and requires attention as an impurity can have a large impact on its final photophysical properties.^[15] As a case study, we chose a MOF where the secondary building unit is Zn_4O , linked to two different organic linkers: 1,3,5-tris(4-carboxyphenyl)benzene (H_3BTB) and 2,6-naphthalene dicarboxylate (2,6-NDC), and is MOF-205 or DUT-6.^[14a,16] It was selected as a potent candidate thanks to its photoluminescent properties that comply with standard plastic scintillators: fast decay time and emission wavelength centered around 420 nm. These interesting features are carried by the naphthalene moiety, which is a well-known molecule in the scintillation field^[17a] and an already used ligand in X-ray scintillating MOFs.^[17b,c] The second reason is that this framework presents a cubic lattice structure, which is compliant with sintering application, a key in densification. Theoretically, under uniaxial pressure planes of cubic structures should move isotropically and finally result in a material densification, a result that would be less easy to achieve with non-cubic lattices,^[11] or anisotropic collapses. Here, we propose a densification of MOF under two external stimuli: pressure and temperature. This has already been demonstrated by Zacharia et al. only under the action of pressure for MOF-177, a MOF that is similar to MOF-205.^[18] This trend remains marginal as the purpose of synthesizing MOF is, classically, to use their porosity properties, which is not compatible with densification.

Thus, MOF-205 was synthesized to obtain large, pure, millimeter-sized crystals (inset of Figure 1A), was sintered and fully characterized (Figure S1–S5, Supporting Information). The PXRD pattern agrees well with the simulation of the single crystal structural data (Figure S1, Supporting Information). As heat can promote the plastic displacement leading to densification, temperature limits should be defined to prevent any parasitic degradation of the (photo)physical properties. Thus, thermal decomposition behavior was investigated to characterize its thermal stability. As shown in Figure S2, Supporting Information, thermogravimetric analysis (TGA) shows two characteristic weight losses. The first continuous weight loss of 9.9% in the temperature range from 30 to 350 °C corresponds to the desorption of guest molecules. The second drastic loss of 66.4% occurring at 450 °C corresponds to the decomposition of the frameworks to ZnO and organic byproduct. From this analysis, we decided to constrain the sintering to an operating window between 30 and 200 °C to avoid any deterioration of the MOF during this process. Thus, activated powder of MOF-205 was pressed under 15 tons in a 13 mm diameter dye at 100 °C for 20 min, corresponding to a pressure of 1.1 GPa. The resulting pellet (inset of Figure 1B) presented a thickness of $400 \pm 20 \mu\text{m}$ and a mass of 82 mg. Considering the pellet as a perfect cylinder, a density of 1.56 ± 0.08 was calculated, which represents a remarkable increase of 300% compared with its original density of 0.38.^[16] Furthermore, the resulting pellet displayed promising photophysical properties. Main spectral characteristics were obtained from either UV photoluminescence (PL) or ionizing radiation such as radioluminescence (RL) with an $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ beta source or cathodoluminescence (CL) with an X-ray excitation. The results are shown in Figure 1A–D and discussed in the following sections.

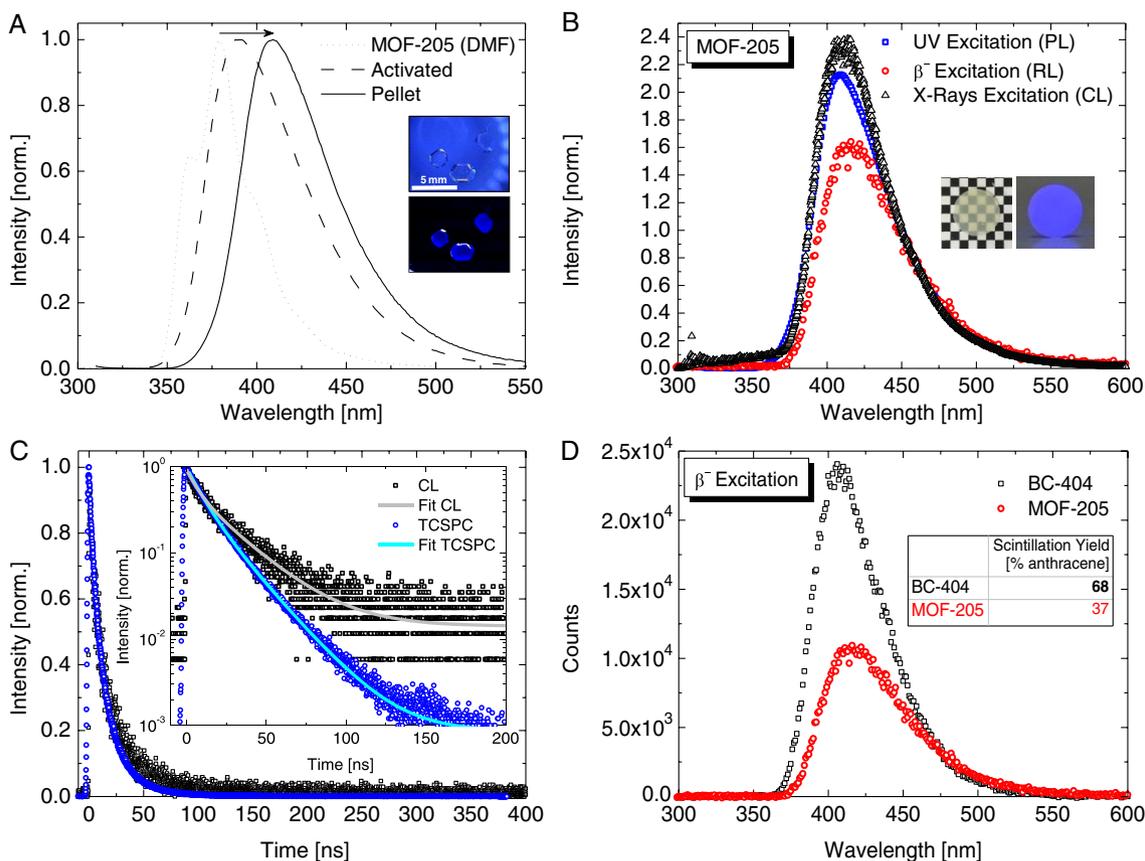


Figure 1. Structural and photophysical properties of sintered MOF-205. A) PL spectra of MOF-205 in DMF (dotted line), activated (dashed line), and pellet (solid line). Inset are pictures of millimetric single crystals under visible light and under 365 nm excitation light. B) Steady-state PL, RL, and CL spectra of sintered MOF-205. Inset are pictures of pellet under visible light and under 365 nm excitation light (excitation source was placed behind the pellet). C) Time-correlated single photon counting (TCSPC) of sintered MOF-205 after 274 nm excitation (blue) and X-rays excitation (black). Decay values are the result of a biexponential fitting with a $R^2 = 0.99$. D) RL spectra of BC-404 and MOF-205 (both are \varnothing 13 mm and thickness 400 μm). Area integration allows recovering the scintillation efficiency values.

At the origin of our composite scintillator, MOF-205 in *N,N*-dimethylformamide (DMF) presents an emission of 380 nm with characteristic vibronic structure of linker in its dilute form (Figure 1A). This is characteristic of a ligand-centered emission. As already mentioned in many publications, frameworks are likely to be dependent on their environment, guest molecules, or impurities trapped inside their porosity. Fluorescence is especially sensitive to external stimuli when it arises from the linker only as is the case for MOF-5 for example.^[19] Hence, upon activation, the material loses its fine structure and shows a Gaussian-type emission centered at higher wavelengths ($\lambda_{\text{em}} = 394$ nm). Then after pressing, the pellet shows a slightly different steady state PL as the fluorescence maximum undergoes a shift to 409 nm (Figure 1B). This wavelength increase could be explained by larger π overlaps between the ligands due to the densification of the material and the reduction of the ligands distance to each other. Thus, the energy gap would be reduced and would result in a bathochromic shift at the image of the ligand in its solid form ($\lambda_{\text{em}} = 452$ nm) (Figure S3, Supporting Information). This assumption is confirmed by a comparison of the time-resolved fluorescence spectra. Under the effect of pressure and temperature, the material therefore tends to amorphize and favors a

spatial rearrangement of the ligands which leads to emission at a higher wavelength. This is confirmed as the pellet shows no X-ray diffraction. This trend was also demonstrated by Zacharia et al. for a similar MOF.^[18] However, we assume that this structural change remains minor as the average lifetime is only slightly changed compared with pure activated MOF-205 single crystal (Figure S4, Supporting Information). These results collectively show that MOF-205 as a single crystal or sintered as a pellet has the same photophysical behavior. Sintered pellets are hence a good pseudo-sample to judge the scintillation response of a MOF. Pellets are also more practical to use and starting from this point, we are considering the pellets as scintillating materials in their own rights.

RL and CL, contrary to PL, allow the investigation of excited states by ionization with radionuclides. As known, the ionization process is quite different from PL as ionization can lead to several changes in the electronic and molecular structure of matter, thus expectable discrepancies in emission wavelength or/and in lifetime. Figure 1B compares normalized PL, RL, and CL state spectra. As RL and CL/PL are recorded in transmission and front face, respectively, it is possible to notice several changes in the shape of the Gaussian-type emission. This is mainly due

to reabsorption and diffusion occurring within the pellet. However, as traditional scintillation measurements are usually carried out in transmission, the RL experiment is closer to the application measurement method. Figure 1C shows the time-correlated single photon counting (TCSPC) of sintered MOF-205 after 274 nm excitation (blue) and X-rays excitation (black). It is interesting to note that under X-rays excitation the pellet shows a fast and slow component in similar magnitudes as under UV excitation. However, the weights of each component are different. Thus, the average lifetime increases from 14.8 to 17.8 ns (Figure S5, Supporting Information).

To highlight the use of sintered pellet of MOF-205, RL measurements were carried out with a well-known reference in the scintillation field, namely BC-404 (Saint-Gobain Crystals and Detectors) with same size and shape: a cylinder with 13 mm diameter and 400 μm thickness. Both materials can thus be compared, provided that the experimental set up is identical as well. This is shown in RL experiments shown in Figure 1D. As the area under the curve corresponds to the amount of emitted photons, it is possible to estimate a scintillation efficiency by a rule of thumb. MOF-205 emits 55% of what the BC-404 is capable. In other words, this means that MOF-205 has a light output of 37% compared with anthracene, as the BC-404 is 68% according to its datasheet.^[12] Considering that anthracene is $\approx 15\,000\text{ ph}\cdot\text{MeV}^{-1}$, the light output of the sintered MOF-205 is thus around $5500\text{ ph}\cdot\text{MeV}^{-1}$. The aforementioned results validate the concept of a sintered MOF-205 as an intrinsic scintillator and places it in the top list of MOF-based scintillators as far as light output is concerned (and when such data expressed in $\text{ph}\cdot\text{MeV}^{-1}$ are available in the literature). Ultimately, MOF-205 in its powder form

was also tested under the same RL conditions. The resulting spectrum was two orders of magnitude below what was obtained with the sintered MOF-205.

As the pellets are quite thin, the use of alpha-emitting source is obvious in terms of characterization with radionuclides. Alpha emitters have a short penetration distance in matter, and therefore ionize the pellet by depositing all their energy as shown by simulation (inset of Figure 2A). For instance, the alpha emitter ^{244}Cm presents two characteristics energy lines at 5.804 MeV (76.7%) and 5.762 MeV (23.3%).^[20] With this energy, alpha particles from ^{244}Cm are fully stopped within 400 μm of both scintillators, as it was confirmed by MCNP6.2 simulation. The maximum interaction depth was simulated at 37 and 45 μm for MOF-205 and BC-404, respectively. We explain this interaction depth difference from the MOF-205 higher density. Due to the detector's resolution and small energy difference between the two alpha rays, it is expected that a single Gaussian-like spectra would be observed. In addition, considering large ionization quenching that are classically encountered with alpha emitters in plastic scintillators (12% of total energy), we expect to see the full absorption peak of the ^{244}Cm alphas around 560 keV.^[21] Results in Figure 2A show that both BC-404 and MOF-205 present a full absorption of ^{244}Cm at channels 18 500 and 6500, respectively. However, the light output of the latter was quantified and estimated at 57% the one of BC-404, hence the Gaussian mean value should be expected at higher channel value ($\approx 10\,000$ channels). One hypothesis is the loss of photons due to scattering in the MOFs, which is not as transparent as BC-404 plastic scintillator. This was verified by measuring a pellet twice the width. The blue curve of an 800 μm thin MOF-205

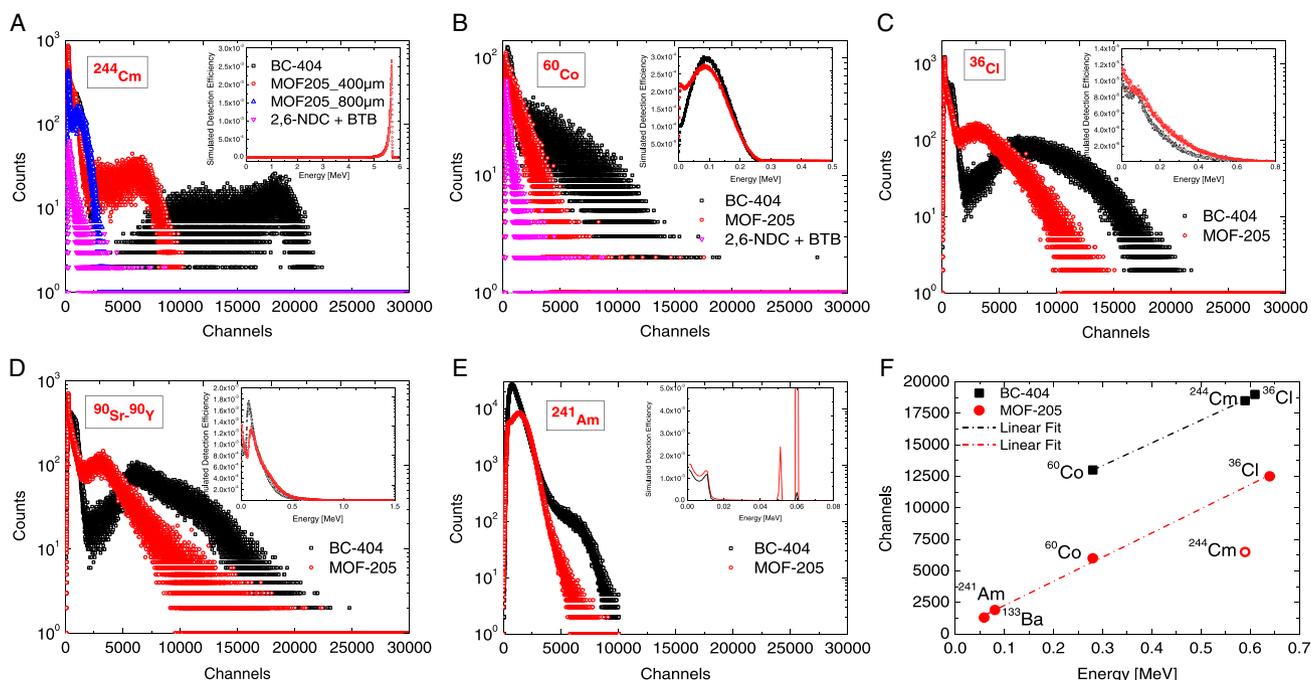


Figure 2. Comparison between scintillation performances of MOF-205 and BC-404. Histogram of scintillation data for BC-404 (black), MOF-205_400 μm (red), MOF-205_800 μm (blue) and 2,6-NDC/BTB in stoichiometric quantity (pink) in presence of A) ^{244}Cm , B) ^{60}Co , C) ^{36}Cl , and D) ^{90}Sr - ^{90}Y . E) ^{241}Am pulse coincidence spectra. Inset in each graph represents the simulated pulse height spectrum. F) Channel position of the scintillators' response versus impinging energy.

pellet in Figure 2A shows that the Gaussian peak is very close to the photomultiplier tube noise, thus highlighting the importance of transparency. This is combined with the higher stopping power of MOF-205 as was mentioned earlier, thus leading to an even more localized interaction (ionization quenching), magnifying the light loss by self-quenching and increasing the pathway for photon transport within this material. To confirm this hypothesis, beta acquisitions were carried out.

Beta emission spectra are continuous and beta particles present deeper tracks in the matter than alpha particles, resulting in full or partial energy deposition in the detector, depending of the incident energy. Three beta radionuclides were used in this study with their main emission as follows: ^{60}Co ($E_{\beta}^{\text{mean}} = 95 \text{ keV}$, $E_{\beta}^{\text{max}} = 317 \text{ keV}$), ^{36}Cl ($E_{\beta}^{\text{mean}} = 316 \text{ keV}$, $E_{\beta}^{\text{max}} = 709 \text{ keV}$) and $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ($E_{\beta}^{\text{mean}} = 196 \text{ keV}$, $E_{\beta}^{\text{max}} = 546 \text{ keV}$ for ^{90}Sr , $E_{\beta}^{\text{mean}} = 927 \text{ keV}$, $E_{\beta}^{\text{max}} = 2279 \text{ keV}$ for ^{90}Y).^[20] Experimental beta acquisitions for both BC-404 and MOF-205 are represented in Figure 2 with their respective simulated detection efficiency. MCNP6.2 simulation stops at the particle–matter interaction and energy deposition, so does not simulate any luminescence phenomenon nor any light propagation. Therefore, similar simulation spectra may lead to different experimental spectra, with discrepancies originating from light generation and propagation. As shown, going from low-energy emitter ^{60}Co to a higher energy emitter ^{36}Cl led to an increasing response in channels, thus in deposited energy. However, comparing ^{36}Cl spectrum with a much higher energy emitter such as $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, no important change of the spectrum was noticed. This is not surprising considering the high-energy ^{90}Y beta particles compared to the size of the pellet. Simulated detection efficiency (inset of Figure 2D) confirms that the generation of less photons comes therefore from a partial energy deposition within the pellet, as both energy deposition spectra are similar in shape and intensity.

Moving on to gamma detection possibility, and knowing that the geometry of our scintillators is not ideal for such detection (which requires large detector volume in general), several scintillation spectra were recorded using low-energy gamma emitters such as ^{241}Am ($E_{\gamma} = 59.5 \text{ keV}$ [36.9%], Figure 2E) and ^{133}Ba ($E_{\gamma} = 81 \text{ keV}$ [33.3%] and 356 keV [62.0%], Figure S6, Supporting Information), and compared with simulation. To avoid the possible ^{241}Am alpha interaction, a thin layer of paper was placed between the source and the detector. Simulation shows (inset of Figure 2E) a noticeable 59.5 keV full absorption peak (PE) that is observable only for MOF-205 due to its higher density than BC-404. Experimentally, this was partially confirmed as BC-404 and MOF-205 spectra showed scintillation response discrepancies. BC-404 is composed of a Compton edge (CE), whereas MOF-205 is composed of a unique Gaussian-type spectrum. We expect that it is a convolution of CE and PE with the corresponding maximum attributed to the 59 keV gamma ray. As the considered energy is low and therefore near to the background noise, we used a coincidence assembly to go deeper in our interpretation. Comparison between forms of both spectra (Figure S7, Supporting Information) also shows discrepancy. The fact that there are two patterns for MOF-205 is in agreement with our aforementioned explanation. So far, the best explanation is that due to the poor resolution of our measurement chain, it is not possible to correctly separate the Compton edge from the PE.

Instead, we have a convolution of both corresponding distributions. This trend was also observed for ^{133}Ba (Figure S8, Supporting Information). Contrary to the ^{241}Am configuration, it is possible to distinguish two contributions. We hypothesized a probable 356 keV full absorption peak but it was difficult to investigate and no formal conclusion was drawn even after 10 million pulses recorded. We estimate that the first visible maximum around channels 1900 corresponds to the 81 keV full absorption peak. By comparing the channels between ^{241}Am and ^{133}Ba , these contributions seem to correspond to the two emitted gamma at 81 and 356 keV confirming the above hypothesis. To the best of our knowledge, the observation of PE in MOF was never achieved yet and we believe that this was possible in this study due to increased densification.

Considering both simulation and experimental data, it was possible to establish a calibration curve by making a parallel with ^{244}Cm alpha spectrum, ^{60}Co and ^{36}Cl beta emitters and gamma emitter such as ^{241}Am and ^{133}Ba . To do so, an energy deposition endpoint for beta distributions was read as the mean value between the first value that reaches zero and the last. For the specific alpha emitter ^{244}Cm , the point was read as the average mean value of the peak. For ^{241}Am and ^{133}Ba gamma emitters, the point was considered only for MOF-205 as it presents a full absorption peak and it was read at the maximum of the curve endorsed by simulation. Figure 2F shows the channels versus the corresponding simulated maximum energy deposition for BC-404 and sintered MOF-205. For BC-404, it is possible to say with confidence that our model fits well as the trend curve passes through the three points with an R^2 factor of 0.9998. This furthers confirms our beta endpoint determination method, which has sufficient precision for an energy calibration curve. Regarding MOF-205 the model looks consistent with the exception of ^{244}Cm . This confirms the previous hypothesis that the self-quenching for alpha ionization is more important in the MOF than within the BC-404, which means that the output energy is lower than would be perceived at 560 keV. It is also important to note that the trend is linear, even at low energy. However, it is well known that both organic and inorganic scintillator are not linear with the incident energy, this effect appearing below 100 keV.^[22] This observation remains far beyond the scope of this study as the MOF scintillation is still a new field and requires further exploration to draw consistent conclusions.

Having explored the scintillation performances of the sintered MOF-205, we tried to challenge the material up a bit with the study of its potential particle discrimination properties. In particular, alpha/beta and alpha/gamma discrimination were evaluated. It is noteworthy that such properties are not straightforward for all-purpose scintillators and have never been studied in MOF scintillation to the best of our knowledge, even if it was hinted by previous results.^[14] This discrimination is related to higher ionization densities within the material when the incoming particle becomes heavier. This leads to a denser population of excited states, causing increased proximity of triplet states.^[23] With two neighboring triplet states, annihilation may occur, thus leading to delayed fluorescence paving the way to discrimination between particles of different dE/dx .^[24] MOFs belong to the class of supramolecules that are keen to carry out triplet–triplet

annihilation,^[25] thus particle discrimination should be effective if properly recorded.

As mentioned, two case studies were carried out with the same BC-404 and MOF-205 pellets. First is the alpha/beta discrimination, second is the alpha/gamma discrimination. Due to the small size of the MOF-205 scintillator compared with our 2.5 cm diameter sources, experiments were carried out sequentially, that is to say alpha then beta or gamma spectra. **Figure 3**, top shows the bidimensional spectra of ²⁴⁴Cm (left), ³⁶Cl (center), and their addition (right). Since the tail of alpha-related pulses is slightly longer than beta- or gamma-related pulses, the integration of the delayed charge over the total charge allows sorting the nature of the excitation that led to scintillation. Such pellet configuration is favorable for this discrimination as the scintillator is intrinsically poorly sensitive to gamma rays and alpha emitters see the full absorption of their energy within the material. But

still and as expected, alpha/gamma discrimination using a gamma-emitting ¹³³Ba source was also possible (Figure 3, middle). As a visual comparison, alpha/beta discrimination of BC-404 was less pronounced (Figure 3, bottom), with the two lobes being tilted with a positive slope for an unknown reason. BC-400, a close equivalent to BC-404 was found to display moderate α/β discrimination as well.^[26] In addition, a noticeable figure of merit (FOM) of 0.55 was calculated over the full spectrum for both α/β and α/γ discrimination (Figure S9, Supporting Information). Comparing the FOM for various PSD-capable scintillators is not straightforward as numerous parameters may influence this value. This FOM 0.55 is encouraging, especially in alpha/beta discrimination where FOM values are usually lower than those observed in fast neutron/gamma discrimination. Two examples can be provided, a commercial EJ-299-33 coupled to a silicon photomultiplier displayed an

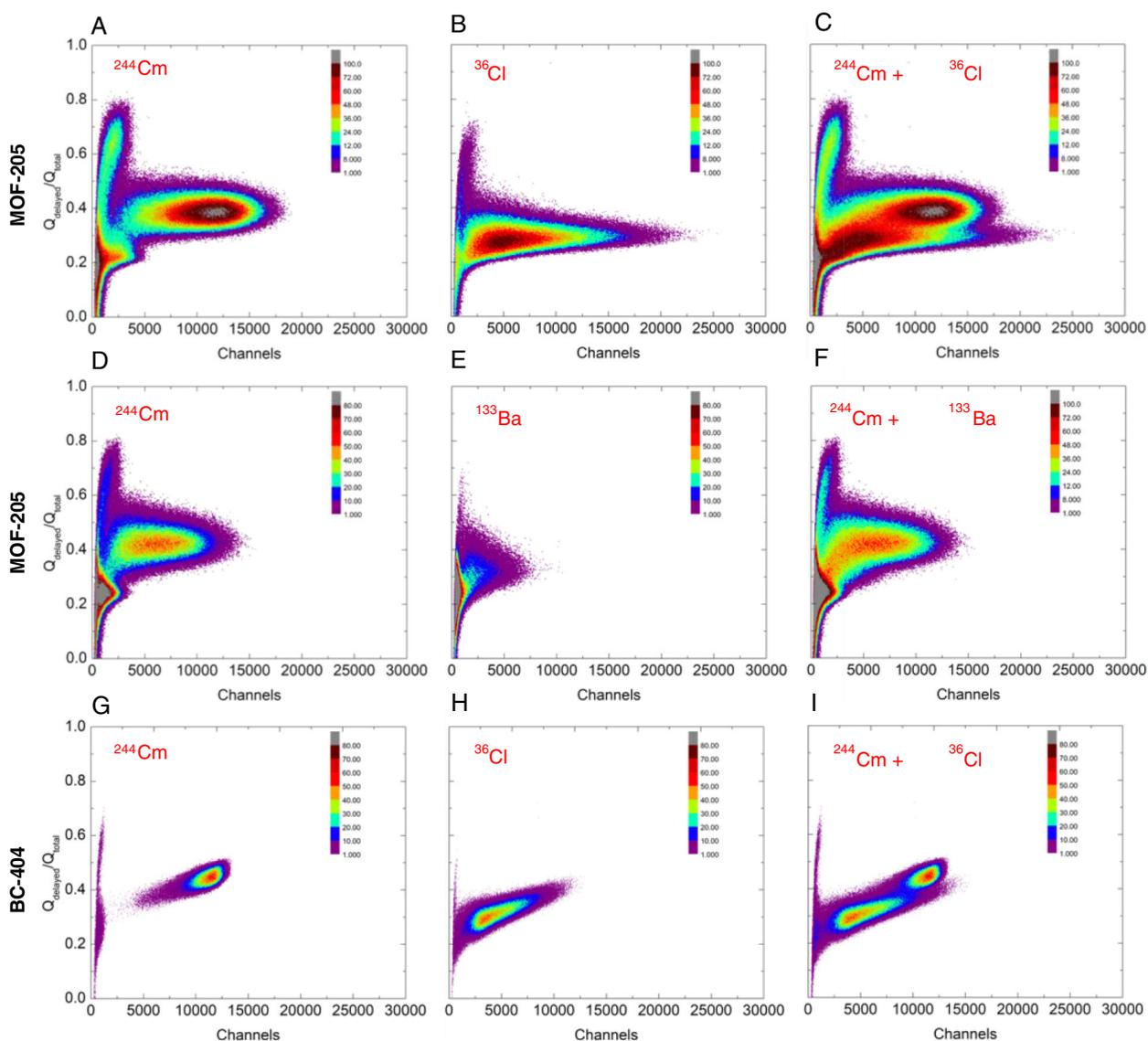


Figure 3. Pulse shape discrimination spectra for various configurations. Left: ²⁴⁴Cm. Center: ³⁶Cl or ¹³³Ba. Right: superposition of the two precedent spectra. Note that, the two ²⁴⁴Cm spectra for MOF-205 are not identical due to differences in the positioning of the source against the scintillator. See Supporting Information for full details.

FOM value of 0.56^[27] (²⁴¹Am + ⁹⁰Sr/⁹⁰Y), and a lab-made scintillator prepared by some of us which displayed an outstanding FOM value of 1.61 when exposed to ²²²Rn.^[28] Ultimately, fast neutron/gamma discrimination with MOF-205 was also tested, but the results were harsh to interpret, mainly due to the small size of the material. This neutron/gamma discrimination property was already evidenced for MOF-205 dispersed in polystyrene matrix.^[14b,c]

3. Conclusion

In conclusion, an important advancement in scintillating MOFs characterization is presented here. Thanks to sintering process, the access to a key parameter such as the light output is now straightforward if one uses the most appropriate radionuclide (which means alpha or beta emitters) as the excitation. Here, we recommend the use of ⁶⁰Co or ³⁶Cl as beta source, as their energy is fully absorbed by the material and the stopping range is not too elevated. Thus, a 400 μm-thick MOF-205 pellet displayed interesting scintillation properties, an emission wavelength of 409 nm, a mean decay time of 14.3 ns and a scintillation yield 37% the one of anthracene. Alpha, beta, and gamma experimental spectra were supported by MCNP6.2 calculations. Our sintered MOF was not fully transparent but the as-prepared pellet was prepared exclusively from MOF-205, as this was our main goal. Pellets potentially prepared with diluted MOF-205 with cubic powder of the same refractive index would lead to materials with better transparency. Further studies will thus extend to mixture of compounds, as well as the evaluation of the rad-hard properties and the stability to humidity of these pellets, two key-parameters for MOF scintillators. It is the first time that alpha/beta and alpha/gamma discrimination is qualitatively acknowledged for a MOF. Finally, this study opens a new and exciting research topic. First, we guess that sintered transparent MOFs, achieved for the first time in this work, will be an ongoing and explored field in the next years for optical application mainly. Second, this derivative class of metal organic frameworks constitutes a brand new class of scintillator full of opportunities. For instance, using the unique versatility of MOFs and by playing on the composition with heavy metal as nodes and on sintering parameters, we guess that it should be possible to be more sensitive to some ionization and therefore increase the energy response. The goal is to be positioned between organic and inorganic scintillators as a new class of hybrid materials. We hope that this report will be a tremendous input in the field as it brings two new concept relative to the already rich area of MOF: sintering and scintillation discrimination.

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

The authors thank Pr. Christophe Dujardin for X-ray TCSPC measurement. This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement

no. 899293. This document reflects only the authors' view and the Commission is not responsible for any use that may be made or the information it contains.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are openly available in Zenodo at <https://doi.org/10.5281/zenodo.5517530>.

Keywords

densification, discrimination, MCNP, metal organic frameworks, photoluminescence, radioluminescence, scintillators

Received: August 24, 2021

Revised: September 8, 2021

Published online:

- [1] a) C. Dujardin, M. Hamel, in *Plastic Scintillators: Chemistry and Applications* (Ed: M. Hamel), Springer-Nature, Cham, **2021**, pp. 3–33; b) G. H. V. Bertrand, M. Hamel, F. Sguerra, *Chem. – Eur. J.* **2014**, *20*, 15660.
- [2] W. C. Röntgen, *Science* **1896**, *3*, 227.
- [3] I. Broser, H. Kallmann, *Z. Naturforsch.* **1947**, *2a*, 642.
- [4] a) M. Koshimizu, *Funct. Mater. Lett.* **2020**, *13*, 2030003; b) M. Koshimizu, in *Plastic Scintillators: Chemistry and Applications* (Ed: M. Hamel), Springer-Nature, Cham, **2021**, pp. 201–222.
- [5] a) O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705; b) G. Ferey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191.
- [6] a) L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. D. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105; b) W. P. Lustig, S. Mukherjee, N. D. Rudd, A. V. Desai, J. Li, S. K. Ghosh, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3242.
- [7] a) C. A. Bauer, T. V. Timofeeva, T. B. Settersten, B. D. Patterson, V. H. Liu, B. A. Simmons, M. D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7136; b) F. P. Doty, C. A. Bauer, A. J. Skulan, P. G. Grant, M. D. Allendorf, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 95; c) P. L. Feng, J. V. Branson, K. Hattar, G. Vizkelethy, M. D. Allendorf, F. P. Doty, *Nucl. Instr. Methods A* **2011**, *652*, 295; d) S. R. Mathis III, S. T. Golafale, J. Bacsá, A. Steiner, C. W. Ingram, F. P. Doty, E. Auden, K. Hattar, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 491; e) S. R. Mathis II, S. T. Golafale, K. M. Solntsev, C. W. Ingram, *Crystals* **2018**, *8*, 53.
- [8] C. Wang, O. Volotskova, K. Lu, M. Ahmad, C. Sun, L. Xing, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 6171.
- [9] a) Y. Wang, X. Yin, W. Liu, J. Xie, J. Chen, M. A. Silver, D. Sheng, L. Chen, J. Diwu, N. Liu, Z. Chai, T. E. Albrecht-Schmitt, S. Wang, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 8009; b) Y. Wang, X. Liu, X. Li, F. Zhai, S. Yan, N. Liu, Z. Chai, Y. Xu, X. Ouyang, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8030; c) C. Liang, S. Zhang, L. Cheng, J. Xie, F. Zhai, Y. He, Y. Wang, Z. Chai, S. Wang, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 11954; d) H. Liu, H. Qin, N. Shen, S. Yan, Y. Wang, X. Yin, X. Chen, C. Zhang, X. Dai, R. Zhou, X. Ouyang, Z. Chai, S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15209.

- [10] J. Perego, I. Villa, A. Pedrini, E. C. Padovani, R. Crapanzano, A. Vedda, C. Dujardin, C. X. Bezuidenhout, S. Bracco, P. E. Sozzani, A. Comotti, L. Gironi, M. Beretta, M. Salomoni, N. Kratochwil, S. Gundacker, E. Auffray, F. Meinardi, A. Monguzzi, *Nat. Photonics* **2021**, *15*, 393.
- [11] S. Grasso, M. Biesuz, L. Zoli, G. Taveri, A. I. Duff, D. Ke, A. Jiang, M. J. Reece, *Adv. Appl. Ceram.* **2020**, *119*, 115.
- [12] C. J. Werner, J. S. Bull, C. J. Solomon, F. B. Brown, G. W. Mckinney, M. E. Rising, D. A. Dixon, R. L. Martz, H. G. Hughes, L. J. Cox, A. J. Zukaitis, J. C. Armstrong, R. A. Forster, L. Casswell, *MCNP Version 6.2 Release Notes*, <https://doi.org/http://doi.org/10.2172/1419730>.
- [13] Saint-Gobain, Solid Plastic and Liquid Scintillation Materials, **2021**, <https://www.crystals.saint-gobain.com/products/organic-scintillation-materials> (accessed: July, 2021).
- [14] J. J. Perry IV, P. L. Feng, S. T. Meek, K. Leong, F. P. Doty, M. D. Allendorf, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10235; b) F. P. Doty, M. D. Allendorf, P. L. Feng, PCT Patent Application WO2011/060085; c) J. J. Perry IV, P. L. Feng, S. T. Meek, K. Leong, F. P. Doty, M. D. Allendorf, presented at SORMA West, Ann Harbour, **2012**.
- [15] P. L. Feng, J. J. Perry IV, S. Nikodemski, B. W. Jacobs, S. T. Meek, M. D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15487.
- [16] H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science* **2010**, *329*, 424.
- [17] a) M. Fust, H. Kallmann, *Phys. Rev.* **1955**, *97*, 583; b) J. Lu, X-H. Zhao, B. Bai, F-K. Zheng, G-C. Guo, *J. Mater. Chem. C*, **2019**, *7*, 11099;
- c) J. Lu, X-H. Xin, Y-J. Lin, S-H. Wang, J-G. Xu, F-K. Zheng, G-C. Guo, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 1722.
- [18] R. Zacharia, D. Cossement, L. Lafı, R. Chahine, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2145.
- [19] a) V. Villemot, M. Hamel, R. B. Pansu, I. Leray, G. H. V. Bertrand, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 18418; b) A. R. Kshirsagar, X. Blase, C. Attacalite, R. Poloni, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 4045.
- [20] M.-M. Bé, V. Chisté, C. Dulieu, M. A. Kellett, X. Mougeot, A. Arinc, V. P. Chechev, N. K. Kuzmenko, T. Kibédi, A. Luca, A. L. Nichols, Monographie BIPM-5: Table of Radionucléides. Bureau International des Poids et Mesures, **2016**, ISBN 978-92- 822-2264-5.
- [21] V. I. Tretyak, *Astropart. Phys.* **2010**, *33*, 40.
- [22] W. W. Moses, G. A. Bizarri, R. T. Williams, S. A. Payne, A. N. Vasil'ev, J. Singh, Q. Li, J. Q. Grim, W.-S. Choong, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **2012**, *59*, 2038.
- [23] G. H. V. Bertrand, M. Hamel, S. Normand, F. Sguerra, *Nucl. Instr. Methods A* **2015**, *776*, 114.
- [24] D. L. Horrocks, *Rev. Sci. Instrum.* **1963**, *34*, 1035.
- [25] R. Medishetty, J. K. Zareba, D. Mayer, M. Samoć, R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 4976.
- [26] K. Mitev, C. Dutsov, S. Georgiev, L. Tsankov, T. Boshkova, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **2017**, *64*, 1592.
- [27] Y. Morishita, A. Di Fulvio, S. D. Clarke, K. J. Kearfott, S. A. Pozzi, *Nucl. Instr. Methods A* **2019**, *935*, 207.
- [28] K. Mitev, P. Cassette, in *Plastic Scintillators: Chemistry and Applications* (Ed.: M. Hamel), Springer Nature, Cham, **2021**, p. 385.

Description

Titre de l'invention : Procédé de contrôle du stockage et de l'activité radioactive d'un gaz adsorbé par un matériau poreux, installation associée, matériau poreux hydraté et son procédé de préparation

Domaine technique

- [0001] La présente invention se rapporte à un procédé permettant de contrôler non seulement le stockage d'un gaz radioactif au sein d'un matériau poreux mais également la mesure d'activité du gaz radioactif stocké au sein de ce matériau poreux.
- [0002] Dans le cadre de la présente invention, le gaz radioactif est plus particulièrement stocké au sein du matériau poreux par adsorption de ce gaz radioactif par le matériau poreux.
- [0003] La présente invention se rapporte également à une installation permettant de contrôler le stockage et l'activité radioactive d'un gaz radioactif, ce gaz radioactif étant adsorbé par un matériau poreux. Cette installation est plus particulièrement adaptée à la mise en œuvre du procédé de contrôle du stockage et de l'activité radioactive mentionné ci-dessus.
- [0004] La présente invention se rapporte encore à un matériau poreux particulier ainsi qu'à son procédé de préparation. Ce matériau poreux particulier est tout à fait adapté à la mise en œuvre du procédé de contrôle du stockage et de l'activité radioactive du gaz radioactif adsorbé par celui-ci.

État de la technique antérieure

- [0005] Parmi les nombreux matériaux poreux qui existent, ceux qui se caractérisent par une porosité et une surface spécifique élevées sont capables d'adsorber, voire de stocker, les gaz.
- [0006] Depuis une vingtaine d'années, une classe émergente de nouveaux matériaux poreux présentant ces propriétés de porosité a vu le jour. Il s'agit des réseaux métallo-organiques qui sont couramment désignés par les termes "MOF" et "MOFs" correspondant à l'acronyme de la terminologie anglo-saxonne "metal organic framework(s)".
- [0007] Ces matériaux poreux sont formés de sous-unités inorganiques liées entre elles par des ligands organiques via des interactions iono-covalentes fortes, définissant une structure cristallisée. Composées d'un ou plusieurs cations métalliques, les sous-unités inorganiques jouent le rôle de nœuds de réticulation. Le nombre de sites de coordination et leur orientation relative définissent la géométrie de la structure. Pour le choix des ligands organiques, il est possible de profiter de tout ce qu'offre la chimie organique, à la condition que les ligands organiques possèdent au moins deux

fonctions complexantes pouvant interagir avec les sous-unités inorganiques.

- [0008] La nature hybride organique-inorganique confère à ces matériaux poreux de nombreuses propriétés qui sont modifiables et modulables en fonction du choix des sous-unités inorganiques et des ligands organiques. Une des raisons de l'essor des MOFs est leur capacité à adsorber, à stocker et même à adsorber sélectivement tout type de gaz.
- [0009] Pour contrôler l'activité radioactive de gaz radioactifs adsorbés par des MOFs, le document US 7,985,868 B1 rapporte la synthèse de deux matériaux poreux de type MOF présentant des propriétés de scintillation par la présence de ligands organiques scintillants. Le premier matériau poreux se caractérise par une surface spécifique intéressante de l'ordre de $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ mais par un faible rendement de scintillation qui est de 9 % par rapport à l'anthracène, ce qui représente 1500 ph/MeV. Le second matériau poreux se caractérise par un meilleur rendement de scintillation, en l'espèce de 22 % par rapport à l'anthracène, ce qui représente environ 3600 ph/MeV, mais sa surface spécifique n'est pas rapportée car probablement mauvaise.
- [0010] Or, dans le cas d'un suivi spectroscopique de gaz radioactif, un rendement de scintillation de 1500 ph/MeV est une valeur bloquante pour la détection de certains types de gaz, notamment ceux dont l'émission radioactive est énergétiquement faible (inférieure à 50 keV).
- [0011] Le but de la présente invention est donc de pallier les limitations des matériaux poreux décrits dans le document US 7,985,868 B1 et de proposer un procédé qui permette de contrôler l'activité radioactive des gaz radioactifs adsorbés dans un matériau poreux de type MOF ou de ses dérivés et ce, quel que soit le type de gaz radioactifs adsorbés par ce matériau poreux.
- [0012] Un autre but de l'invention est de proposer que ce procédé permette également de contrôler le stockage de ces mêmes gaz radioactifs au sein de ces matériaux poreux de type MOF ou leurs dérivés.

Exposé de l'invention

- [0013] Ces buts ainsi que d'autres encore sont atteints, en premier lieu, par un procédé de contrôle du stockage et de l'activité radioactive d'un gaz radioactif adsorbé par un matériau poreux présentant des propriétés de scintillation.
- [0014] Le procédé de contrôle du stockage et de l'activité radioactive selon l'invention comprend les étapes suivantes :
- (a) la mise en place du matériau poreux dans une enceinte,
 - (b) la circulation du gaz radioactif dans l'enceinte, moyennant quoi le gaz radioactif est adsorbé par le matériau poreux,
 - (c) le suivi de l'adsorption du gaz radioactif par le matériau poreux par suivi de la

scintillation du matériau poreux, jusqu'à un niveau d'adsorption, ce niveau d'adsorption correspondant avantageusement à la saturation en gaz radioactif adsorbé par le matériau poreux,

(d) l'interruption de la circulation du gaz radioactif dans l'enceinte lorsque le niveau d'adsorption est atteint,

[0015] (e) la mise sous vide de l'enceinte, et

(f) le suivi de l'activité radioactive du gaz radioactif adsorbé par le matériau poreux à l'issue de l'étape (c) par suivi de la scintillation du matériau poreux,

[0016] le matériau poreux comprenant des réseaux métallo-organiques formés de sous-unités inorganiques liées entre elles par des ligands organiques, les sous-unités inorganiques étant constituées par Zn_4O et les ligands organiques étant choisis parmi l'acide téréphtalique, l'acide 2,6-naphtalènedioïque, l'acide 1,6-biphényldioïque, l'acide 1,8-terphényldioïque, l'acide 9,10-anthracènedioïque, l'acide 2,7-pyrènedioïque, l'acide 9,10-di(para-benzoïque)-anthracène, l'acide 2,5-bis-(para-benzoïque)-1,3,4-oxadiazole, un dérivé dicarboxylique du 2,5-diphényloxazole, un dérivé dicarboxylique du 1,4-bis(5-phényloxazol-2-yl) et un dérivé dicarboxylique du carbazole.

[0017] Par "dérivé dicarboxylique" du 2,5-diphényloxazole, du 1,4-bis(5-phényloxazol-2-yl) ou du carbazole, on entend respectivement tous les isomères de position des deux fonctions acide de l'acide dicarboxylique du 2,5-diphényloxazole, du 1,4-bis(5-phényloxazol-2-yl) ou du carbazole.

[0018] Ainsi, grâce à la mise en œuvre du matériau poreux particulier de type MOF qui vient d'être décrit, le procédé selon l'invention permet non seulement de suivre l'adsorption par ce matériau poreux des gaz radioactifs et, partant, leur stockage au sein de ce matériau poreux, mais également de suivre l'activité radioactive de ces gaz radioactifs adsorbés et stockés au sein de ce matériau poreux en réalisant la détection en ligne des rayonnements ionisants issus de ces gaz radioactifs. En particulier, ce suivi de l'activité des gaz radioactifs adsorbés permet de s'assurer que ces gaz radioactifs restent bien piégés au sein de la structure du matériau poreux. Ces suivis d'adsorption, de stockage et d'activité radioactive sont assurés par un suivi de la scintillation du matériau poreux.

[0019] Comme indiqué ci-dessus, le matériau poreux mis en œuvre dans le procédé selon l'invention comprend des réseaux métallo-organiques formés de sous-unités inorganiques liées entre elles par des ligands organiques, les sous-unités inorganiques étant constituées par Zn_4O et les ligands organiques étant choisis parmi

- l'acide téréphtalique,
- l'acide 2,6-naphtalènedioïque (ou acide naphtalène-2,6-dicarboxylique),
- l'acide 1,6-biphényldioïque (ou acide biphényl-2,6-dicarboxylique),
- l'acide 9,10-anthracènedioïque (ou acide anthracène-9,10-dicarboxylique),

- l'acide 2,7-pyrènedioïque (ou acide pyrène-2,7-dicarboxylique),
- l'acide 1,8-terphényldioïque (ou acide terphényl-1,4-dicarboxylique),
- l'acide 9,10-di(para-benzoïque)-anthracène (A),
- l'acide 2,5-bis-(para-benzoïque)-1,3,4-oxadiazole (B),
- un dérivé dicarboxylique du 2,5-diphényloxazole (C),
- un dérivé dicarboxylique du 1,4-bis(5-phényloxazol-2-yl) (D), et
- un dérivé dicarboxylique du carbazole (E).

[0020] Le matériau poreux mis en œuvre dans le procédé selon l'invention se caractérise par des propriétés physicochimiques ainsi que photophysiques particulières. Ce matériau poreux présente notamment les propriétés suivantes :

- une surface spécifique BET comprise entre 50 m²/g et 6000 m²/g et, avantageusement, comprise entre 500 m²/g et 6000 m²/g,
- une longueur d'onde d'émission λ_{em} comprise entre 300 nm et 500 nm et, avantageusement, comprise entre 380 nm et 500 nm,
- un rendement quantique de fluorescence ϕ tel que $\phi \geq 0,2$ et, avantageusement, tel que $\phi \geq 0,5$,
- un déclin de fluorescence τ compris entre 1 ns et 1 μ s, et
- un rendement de scintillation LY supérieur ou égal à 3000 ph/MeV et, avantageusement, compris entre 4000 ph/MeV et 20000 ph/MeV.

[0021] Dans une variante du procédé selon l'invention, le matériau poreux mis en œuvre dans le procédé selon l'invention est constitué par des réseaux métallo-organiques formés de sous-unités inorganiques liées entre elles par des ligands organiques, les sous-unités inorganiques étant constituées par Zn₄O et les ligands organiques étant choisis parmi l'acide téréphtalique, l'acide 2,6-naphtalènedioïque, l'acide 1,6-biphényldioïque, l'acide 1,8-terphényldioïque, l'acide 9,10-anthracènedioïque, l'acide 2,7-pyrènedioïque, l'acide 9,10-di(para-benzoïque)-anthracène, l'acide 2,5-bis-1,3,4-oxadiazole, un dérivé dicarboxylique du 2,5-diphényloxazole, un dérivé dicarboxylique du 1,4-bis(5-phényloxazol-2-yl) et un dérivé dicarboxylique du carbazole.

[0022] Lorsque les ligands organiques formant les réseaux métallo-organiques du matériau poreux sont constitués par l'acide téréphtalique, les réseaux métallo-organiques sont avantageusement des MOFs connus sous l'acronyme IRMOF-1 ou MOF-5.

[0023] Lorsque les ligands organiques sont constitués par l'acide 2,6-naphtalènedioïque, les réseaux métallo-organiques sont avantageusement des MOFs connus sous l'acronyme d'IRMOF-8.

[0024] Lorsque les ligands organiques sont constitués par l'acide 1,6-biphényldioïque, les réseaux métallo-organiques sont avantageusement choisis parmi les MOFs connus sous les acronymes IRMOF-9 et IRMOF-10, ces deux MOFs se caractérisant par deux

structures différentes du fait de la concaténation.

- [0025] Lorsque les ligands organiques sont constitués par l'acide 2,7-pyrènedioïque, les réseaux métallo-organiques sont avantageusement des MOFs connus sous l'acronyme d'IRMOF-14.
- [0026] Lorsque les ligands organiques sont constitués par l'acide 1,8-terphényldioïque, les réseaux métallo-organiques sont avantageusement des MOFs connus sous l'acronyme d'IRMOF-15 et IRMOF-16, ces deux MOFs se caractérisant par deux structures différentes du fait de la concaténation.
- [0027] Lorsque les ligands organiques sont constitués par l'acide 9,10-anthracènedioïque, les réseaux métallo-organiques sont avantageusement des MOFs connus sous l'acronyme d'IRMOF-993.
- [0028] Lorsque les ligands organiques sont constitués par l'acide 9,10-di(para-benzoïque)-anthracène, les réseaux métallo-organiques sont avantageusement des MOFs connus sous l'acronyme d'IRMOF-A.
- [0029] Lorsque les ligands organiques sont constitués par l'acide 2,5-bis-(para-benzoïque)-1,3,4-oxadiazole, les réseaux métallo-organiques sont avantageusement des MOFs connus sous l'acronyme d'IRMOF-B.
- [0030] Lorsque les ligands organiques sont constitués par un dérivé dicarboxylique du 2,5-diphényloxazole, les réseaux métallo-organiques sont avantageusement des MOFs connus sous l'acronyme d'IRMOF-C.
- [0031] Lorsque les ligands organiques sont constitués par un dérivé dicarboxylique du 1,4-bis(5-phényloxazol-2-yl), les réseaux métallo-organiques sont avantageusement des MOFs connus sous l'acronyme d'IRMOF-D.
- [0032] Lorsque les ligands organiques sont constitués par un dérivé dicarboxylique du carbazole, les réseaux métallo-organiques sont avantageusement des MOFs connus sous l'acronyme d'IRMOF-E.
- [0033] Dans une variante avantageuse du procédé selon l'invention, les réseaux métallo-organiques sont choisis parmi l'IRMOF-1, l'IRMOF-8, l'IRMOF-9, l'IRMOF-10, l'IRMOF-14, l'IRMOF-15, l'IRMOF-16, l'IRMOF-993, l'IRMOF-A, l'IRMOF-B, l'IRMOF-C, l'IRMOF-D et l'IRMOF-E.
- [0034] Dans une autre variante avantageuse, le procédé selon l'invention comprend, préalablement à l'étape (a), une étape (a0) consistant à mettre en contact le matériau poreux avec une atmosphère humide.
- [0035] Cette atmosphère humide peut notamment être une atmosphère ayant une humidité relative comprise entre 20 % et 95 % et, avantageusement, comprise entre 60 % et 90 %, cette atmosphère étant à une température comprise entre 15 °C et 40 °C et, avantageusement, comprise entre 20 °C et 30 °C.
- [0036] Dans une variante, le matériau poreux est mis en contact avec l'atmosphère humide

pendant une durée comprise entre 10 h et 48 h, avantageusement, comprise entre 24 h et 36 h.

- [0037] Dans une variante plus particulièrement avantageuse du procédé selon l'invention, les réseaux métallo-organiques du matériau poreux sont formés par l'IRMOF-9 hydraté.
- [0038] Dans une variante, lors de l'étape (b), la pression du gaz radioactif dans l'enceinte est comprise entre 700 hPa et 10000 hPa, avantageusement comprise entre 800 hPa et 2000 hPa et, préférentiellement, comprise entre 850 hPa et 1100 hPa.
- [0039] Dans une variante, lors de l'étape (e), la pression du vide dans l'enceinte est comprise entre 10^{-9} hPa et 1 hPa et, avantageusement, comprise entre 10^{-6} hPa et 10^{-2} hPa.
- [0040] Dans une variante plus particulièrement avantageuse du procédé selon l'invention, les suivis des étapes (c) et (f) sont réalisés par détection et comptage des photons de scintillation issus de la scintillation du matériau poreux par la méthode du rapport des coïncidences triples à doubles (RCTD).
- [0041] Cette méthode, qui nécessite la mise en œuvre d'un compteur à scintillation comportant trois photomultiplicateurs, permet d'acquérir le nombre moyen de coïncidences triples et doubles. Le rendement de détection est calculé à partir du rapport de ces coïncidences. Grâce à cette méthode, chaque photon observé est assigné à un événement et non pas au mouvement propre des détecteurs (bruit de fond).
- [0042] L'invention se rapporte, en deuxième lieu, à une installation pour contrôler le stockage et l'activité radioactive d'un gaz radioactif adsorbé par un matériau poreux.
- [0043] Selon l'invention, cette installation comprend :
- une enceinte configurée pour contenir le matériau poreux,
 - un système de circulation du gaz radioactif configuré pour faire circuler le gaz radioactif dans l'enceinte,
 - un système de mise sous vide configuré pour mettre sous vide l'enceinte,
 - un système de détection de scintillation configuré pour le suivi de l'adsorption du gaz radioactif par le matériau poreux et pour le suivi de l'activité radioactive du gaz radioactif adsorbé par le matériau poreux, et
 - le matériau poreux,
- [0044] ce matériau poreux présentant des propriétés de scintillation et comprenant des réseaux métallo-organiques formés de sous-unités inorganiques liées entre elles par des ligands organiques, les sous-unités inorganiques étant constituées par Zn_4O et les ligands organiques étant choisis parmi l'acide téréphtalique, l'acide 2,6-naphtalènedioïque, l'acide 1,6-biphényldioïque, l'acide 1,8-terphényldioïque, l'acide 9,10-anthracènedioïque, l'acide 2,7-pyrènedioïque, l'acide 9,10-di(para-benzoïque)-anthracène, l'acide 2,5-bis-(para-benzoïque)-1,3,4-oxadiazole, un dérivé dicarboxylique du 2,5-diphényloxazole, un dérivé dicarboxylique du

1,4-bis(5-phényloxazol-2-yl) et un dérivé dicarboxylique du carbazole.

- [0045] Cette installation, qui fonctionne en circuit fermé et qui permet notamment la circulation de gaz radioactifs ainsi que le comptage des photons, est plus particulièrement adaptée à la mise en œuvre du procédé de contrôle du stockage et de l'activité radioactive décrit ci-dessus. En d'autres termes, les étapes (a) à (f) de ce procédé peuvent être mises en œuvre au sein de cette installation selon l'invention.
- [0046] Ainsi, l'installation selon l'invention permet de contrôler par scintillation, par une mesure directe et en ligne, à la fois le stockage des gaz radioactifs dans le matériau poreux et l'activité radioactive des gaz ainsi stockés.
- [0047] Préférentiellement, l'enceinte de l'installation est étanche à la lumière extérieure, en particulier aux longueurs d'onde comprises entre 200 nm et 800 nm. En d'autres termes, l'enceinte de l'installation isole son contenu de la lumière extérieure.
- [0048] Le système de détection de scintillation de l'installation selon l'invention peut être choisi parmi :
- un système métrologique comprenant un dispositif de détection RCTD comportant trois photomultiplicateurs et permettant la mise en œuvre de la méthode du rapport des coïncidences triples à doubles (RCTD),
 - un système de détection α et/ou β comprenant deux photomultiplicateurs couplés à l'enceinte,
 - un système de mesure γ , et
 - un système de mesure en coïncidence β/γ ou α/γ comprenant soit un dispositif de détection RCTD comportant trois photomultiplicateurs et un détecteur γ , soit un dispositif de détection à deux photomultiplicateurs et un détecteur γ .
- [0049] L'invention se rapporte, en troisième et quatrième lieux, à un procédé de préparation d'un matériau poreux hydraté à partir d'un matériau poreux comprenant des réseaux métallo-organiques formés de sous-unités inorganiques constituées par Zn_4O et liées entre elles par des ligands organiques choisis parmi les acides dicarboxyliques ainsi qu'au matériau poreux hydraté en tant que tel.
- [0050] Selon l'invention, le procédé de préparation comprend :
- (i) la mise en contact du matériau poreux avec une atmosphère ayant une humidité relative comprise entre 20 % et 95 % et étant à une température comprise entre 15 °C et 40 °C, et
 - (ii) la récupération du matériau poreux hydraté,
- [0051] les acides dicarboxyliques étant choisis parmi l'acide téréphtalique, l'acide 2,6-naphtalènedioïque, l'acide 1,6-biphényldioïque, l'acide 1,8-terphényldioïque, l'acide 9,10-anthracènedioïque, l'acide 2,7-pyrènedioïque, l'acide 9,10-di(para-benzoïque)-anthracène, l'acide 2,5-bis-(para-benzoïque)-1,3,4-oxadiazole, un dérivé dicarboxylique du 2,5-diphényloxazole, un dérivé dicarboxylique du

1,4-bis(5-phényloxazol-2-yl) et un dérivé dicarboxylique du carbazole.

[0052] Dans une variante, l'étape (i) de mise en contact a une durée comprise entre 10 h et 48 h.

[0053] La mise en œuvre de ce procédé qui comprend les étapes (i) et (ii) permet de préparer un nouveau matériau poreux, en l'espèce un matériau poreux hydraté dont les propriétés spectroscopiques, et notamment les longueurs d'onde d'émission de scintillation, sont modifiées par rapport à celles présentées par le matériau poreux à partir duquel il est obtenu.

[0054] Ainsi, le matériau poreux hydraté selon l'invention qui, comme on vient de l'indiquer, peut notamment être obtenu par le procédé de préparation décrit ci-dessus, se caractérise par les propriétés suivantes :

- une surface spécifique BET comprise entre 500 m²/g et 6000 m²/g,
- une longueur d'onde d'émission λ_{em} comprise entre 380 nm et 500 nm,
- un rendement quantique de fluorescence ϕ tel que $\phi \geq 0,5$,
- un déclin de fluorescence τ compris entre 1 ns et 1 μ s, et
- un rendement de scintillation LY compris entre 3000 ph/MeV et 20000 ph/MeV.

[0055] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture du complément de description qui suit et qui se rapporte à la synthèse de deux matériaux poreux (IRMOF-9 et H-MOF) dont l'un (H-MOF) correspond à la forme hydratée de l'autre (IRMOF-9), à une installation permettant de contrôler le stockage et l'activité radioactive d'un gaz radioactif adsorbé par le matériau poreux hydraté ainsi qu'à la caractérisation de ce dernier.

[0056] Il est précisé que ces exemples, qui sont notamment décrits en relation avec les figures 1 à 7 annexées, ne sont donnés qu'à titre d'illustration des objets de l'invention et ne constituent en aucun cas une limitation de ces objets.

Brève description des dessins

[0057] [fig.1] est une représentation schématique de l'installation utilisée pour la mise en œuvre du procédé de contrôle du stockage et de l'activité radioactive d'un gaz radioactif adsorbé par le matériau poreux hydraté H-MOF conforme à l'invention.

[0058] [fig.2a] est une représentation schématique de l'enceinte de l'installation partiellement représentée à la figure 1, enceinte dans laquelle est placé le matériau poreux hydraté H-MOF conforme à l'invention.

[0059] [fig.2b] est une représentation schématique d'une enceinte pouvant être utilisée à la place de celle représentée à la figure 2a.

[0060] [fig.3] illustre le spectre d'émission normalisé du matériau poreux hydraté H-MOF conforme à l'invention en fonction de la longueur d'onde d'émission (notée λ_{em} et exprimée en nm).

- [0061] [fig.4] illustre la courbe de déclin de fluorescence normalisée du matériau poreux hydraté H-MOF conforme à l'invention en fonction du temps (noté τ et exprimé en ns).
- [0062] [fig.5] illustre les spectres de radioluminescence en fonction de la longueur d'onde (notée λ et exprimée en nm) du matériau poreux hydraté H-MOF conforme à l'invention, d'une part, ainsi que le spectre d'une référence, d'autre part.
- [0063] [fig.6] traduit l'évolution du taux de comptage (noté T_{compt} et exprimé en s^{-1}) pour le matériau poreux hydraté H-MOF en présence de gaz radioactif en fonction de la date d'acquisition des données s'établissant entre le 10/01/2020 et le 22/01/2020 (notée D).
- [0064] [fig.7] traduit l'évolution du taux de comptage (noté T_{compt} et exprimé en s^{-1}) pour le matériau poreux hydraté H-MOF imprégné de gaz radioactif en fonction de la date d'acquisition des données s'établissant entre le 21/01/2020 et le 22/01/2020 (notée D).
- [0065] Il est précisé que les éléments communs aux figures 1, 2a et 2b sont repérés par les mêmes références numériques.
- [0066] **Exposé détaillé de modes de réalisation particuliers**
- [0067] 1. Synthèse d'un matériau poreux IRMOF-9
- [0068] Comme on l'a vu précédemment, le matériau poreux noté IRMOF-9 comprend des réseaux métallo-organiques formés de sous-unités inorganiques constituées par Zn_4O et liées entre elles par des ligands organiques d'acide 1,6-biphényldioïque.
- [0069] Ce matériau poreux IRMOF-9 est synthétisé en dissolvant 1,84 g (6,1 mmol) de nitrate de zinc hexahydraté $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ avec 500 mg (2 mmol) d'acide 1,6-biphényldioïque (BPDC) dans 50 mL de *N,N*-diméthylformamide (DMF). La solution est ensuite introduite dans des piluliers scellés et placés dans une étuve à 80 °C pendant 4 jours. Les cristaux récupérés sont lavés trois fois avec du DMF anhydre puis stockés en atmosphère inerte dans une boîte à gants afin de prévenir toute dégradation éventuelle.
- [0070] 2. Synthèse d'un matériau poreux hydraté H-MOF conforme à l'invention
- [0071] Le matériau poreux hydraté conforme à l'invention est préparé à partir du matériau poreux IRMOF-9 synthétisé selon le protocole décrit au paragraphe 1 ci-dessus.
- [0072] Les cristaux d'IRMOF-9 sont placés dans une enceinte climatique à 25 °C réglée sous 80 % d'humidité relative pendant une durée 24 h au terme desquelles les cristaux hydratés sont retirés de l'enceinte.
- [0073] Le produit de l'hydratation de l'IRMOF-9, qui correspond au matériau poreux hydraté conforme à l'invention, est désigné, dans la suite de la présente description, par l'abréviation H-MOF.
- [0074] 3. Installation
- [0075] Sur la figure 1, on a représenté de façon schématique une installation 10 conforme à l'invention et utilisée pour la mise en œuvre du procédé de contrôle du stockage et de

l'activité radioactive d'un gaz adsorbé par le matériau poreux présentant des propriétés de scintillation.

- [0076] L'installation 10 comprend une enceinte 12 configurée pour contenir le matériau poreux. Cette enceinte 12 peut notamment être formée par une fiole en verre 12a telle que représentée sur la figure 2a. Le matériau poreux 14 ou, le cas échéant, le matériau poreux hydraté 14' est placé au centre de la fiole 12a.
- [0077] L'enceinte 12 peut également être formée par une cartouche 12b telle que représentée sur la figure 2b. Cette cartouche 12b comprend un corps cylindrique transparent 12c à l'intérieur duquel est placé le matériau poreux 14 ou le matériau poreux hydraté 14'. Le corps cylindrique 12c est muni à chacune de ses extrémités d'un verre fritté 12d permettant le passage du gaz radioactif 18. Une telle enceinte 12b permet au gaz radioactif 18 de traverser tout le matériau poreux 14, 14' et, ce faisant, d'être indépendant de toute dynamique de diffusion.
- [0078] L'enceinte 12 est reliée à un système de circulation 16 du gaz 18, en l'espèce du gaz radioactif 18, configuré pour faire circuler le gaz radioactif 18, à partir d'un réservoir 20, dans l'enceinte 12. Ce système de circulation 16 comprend notamment une pompe 22, un débitmètre 26 ainsi qu'un filtre 24. Ce filtre 24 est typiquement un filtre dit "très haute efficacité" ou "THE", qui permet d'éliminer, s'il y en a, les poussières se présentant sous forme d'aérosol dans l'atmosphère chargée en gaz radioactif 18.
- [0079] La mise en œuvre de gaz 18, pouvant notamment avoir une activité radioactive comprise entre 10 mBq.m^{-3} à 200 MBq.m^{-3} , étant contraignante, ce système de circulation 16 doit être contrôlé de manière fiable, en fonctionnant notamment en circuit fermé et sous pression contrôlée.
- [0080] L'installation 10 selon l'invention comprend, en outre, un système de mise sous vide (non représenté sur la figure 1) qui est configuré pour mettre sous vide l'enceinte 12 ainsi qu'un système de détection de scintillation 28.
- [0081] Ce système de détection de scintillation 28 est configuré pour le suivi de l'adsorption du gaz radioactif 18 par le matériau poreux 14 et pour le suivi de l'activité radioactive du gaz radioactif 18 adsorbé par le matériau poreux 14. Ce système de détection 28, qui permet la mesure directe des photons issus du processus de scintillation, peut également constituer une voie de détection externe permettant la détection des rayonnements γ émis par certains isotopes de gaz radioactifs 18.
- [0082] 4. Caractérisation du matériau poreux hydraté H-MOF
- [0083] 4.1 Le matériau poreux hydraté selon l'invention H-MOF a tout d'abord été étudié par photoluminescence au moyen d'un spectrofluorimètre.
- [0084] Le spectre d'émission normalisé obtenu pour H-MOF, qui traduit l'évolution de l'intensité normalisée notée I_{norm} en fonction de la longueur d'onde d'émission λ_{em} après une excitation à une longueur d'onde d'excitation de 360 nm, est représenté sur la

figure 3. On observe que le profil de ce spectre d'émission se rapproche d'une courbe de Gauss centrée sur une longueur d'onde d'émission $\lambda_{\text{max}_{\text{em}}}$ de 460 nm. La mesure du rendement quantique de fluorescence ϕ réalisée donne une valeur de ϕ de l'ordre de 0,75.

- [0085] À titre de comparaison, ces mêmes valeurs mesurées pour l'IRMOF-9 donnent respectivement une longueur d'onde d'émission $\lambda_{\text{max}_{\text{em}}}$ de 350 nm et un rendement quantique de fluorescence ϕ de 0,2.
- [0086] La figure 4 représente la courbe de déclin de fluorescence normalisée, ou courbe de durée de vie de fluorescence, de l'émission observée à 460 nm. Cette courbe, qui traduit l'évolution de l'intensité normalisée notée I_{norm} en fonction du temps τ en ns, est ajustée à l'aide d'une courbe mono-exponentielle et permet de se rapprocher d'une valeur de temps de vie de fluorescence τ de 40 ns.
- [0087] L'étude par photoluminescence permet donc de constater un décalage de la longueur d'onde d'émission λ_{em} , une augmentation du rendement quantique de fluorescence ϕ et un allongement du temps de vie de fluorescence τ du matériau poreux hydraté selon l'invention H-MOF par rapport à l'IRMOF-9.
- [0088] 4.2 Pour évaluer l'efficacité du matériau poreux hydraté H-MOF conforme à l'invention en tant que scintillateur, il a été procédé ensuite à une expérience de radioluminescence.
- [0089] Un échantillon de matériau poreux hydraté H-MOF a été placé en face d'un photomultiplicateur muni d'un monochromateur réglable tandis qu'une source radioactive solide a été disposée derrière l'échantillon aux fins d'excitation. On réalise ensuite la collecte de photons.
- [0090] Le spectre de radioluminescence obtenu pour le matériau poreux hydraté H-MOF est illustré sur la figure 5 par la courbe notée H-MOF.
- [0091] En calculant l'aire sous cette courbe H-MOF et en la comparant à l'aire calculée sous la courbe de référence mesurée à 7000 ph/MeV et notée Ref sur cette même figure 5, il est possible de remonter à un rendement de scintillation LY de l'ordre de 4500 ph/MeV.
- [0092] Les valeurs des propriétés photophysiques caractérisant le matériau poreux hydraté H-MOF conforme à l'invention sont rassemblées dans le Tableau 1 ci-dessous.
- [0093]

[Tableaux1]

Propriétés	Invention	H-MOF	IRMOF-9
Longueur d'onde d'émission λ_{em} (nm)	300 - 500	460	350
Rendement quantique de fluorescence ϕ	$\geq 0,2$	0,75	0,2
Déclin de fluorescence τ (ns)	1 - 1000	40	3,7 (92 %) 16 (8 %)
Rendement de scintillation LY (ph/MeV)	≥ 3000	4500	(non mesuré)

- [0094] On observe donc que l'hydratation de l'IRMOF-9 permet d'obtenir un nouveau matériau poreux, le H-MOF, qui se caractérise par de nouvelles propriétés, en particulier par des propriétés photophysiques particulièrement intéressantes qui vont être mises à profit dans les tests d'adsorption et de rétention de gaz, d'une part, et de mesure de scintillation et d'activité radioactive, d'autre part, qui sont rapportés ci-après.
- [0095] 5. Performances du matériau H-MOF
- [0096] Pour évaluer les performances en termes de stockage et d'activité radioactive du matériau poreux hydraté H-MOF, le matériau poreux hydraté H-MOF conforme à l'invention a été intégré dans la fiole 12a de l'installation 10 équipée d'un système métrologique comprenant un dispositif de détection RCTD doté de trois photomultiplicateurs permettant d'acquérir le nombre moyen de coïncidences triples et doubles par la méthode du rapport des coïncidences triples à doubles (méthode RCTD) en tant que système de détection de scintillation 28.
- [0097] Ce système de détection 28 permet d'acquérir le nombre moyen de coïncidences triples et doubles, permettant le calcul du rendement de détection à partir du rapport de ces coïncidences. Il peut être utilisé dans un mode dynamique ou stationnaire.
- [0098] Dans le mode dynamique, le suivi par taux de comptage se fait en présence de gaz radioactif. Le matériau poreux hydraté H-MOF adsorbe le gaz. Les rayonnements ionisants excitent alors ledit matériau et permettent la production de photons (dépendant de la source radioactive et de son activité au sein du matériau). Il est alors possible de suivre l'incorporation de gaz radioactif dans le matériau par scintillation. Le système de détection 28 sert alors de détecteur.
- [0099] Dans le mode stationnaire, le matériau poreux hydraté H-MOF est déjà imprégné de gaz radioactif et le retient en son sein. Le matériau poreux hydraté H-MOF est alors placé en face des photomultiplicateurs pour estimer un taux de comptage permettant de remonter à une activité. Il est alors possible de se servir du matériau poreux hydraté H-MOF comme une entité de stockage capable de donner une estimation de l'activité en

fonction du taux de comptage par scintillation (x coups par seconde équivalent à y Bq).
Le système de détection 28 sert alors de jauge.

[0100] 5.1 Test d'adsorption et de rétention de gaz (stockage)

[0101] On fait tout d'abord circuler le gaz ionisant en l'absence de matériau poreux dans la fiole 12a pour faire l'acquisition du mouvement propre du système de détection 28 (également appelé bruit de fond).

[0102] 150 mg de matériau poreux hydraté H-MOF sont ensuite insérés dans la fiole 12a mais en l'absence de gaz ionisant pour faire l'acquisition d'un second blanc.

[0103] Ces deux acquisitions montrent un taux de comptage négligeable. La première est nulle tandis que la seconde est de $0,5 \text{ s}^{-1}$. Cette très légère augmentation est essentiellement due à l'interaction de rayonnements externes traversant le dispositif de mesure et déposant un peu d'énergie dans le H-MOF.

[0104] On fait ensuite circuler dans le système de circulation 16 du gaz radioactif ^{85}Kr d'activité 10 kBq à une pression de 890 hPa et à une température de $20 \text{ }^\circ\text{C}$, ce qui représente une activité volumique d'environ $50 \text{ Bq}\cdot\text{cm}^{-3}$.

[0105] Comme illustré sur la figure 6, l'acquisition révèle une nette augmentation du taux de comptage au cours du temps avec l'atteinte d'une saturation pour un taux de comptage de 10000 coups/s.

[0106] Cette tendance est révélatrice d'une adsorption et d'une concentration du gaz radioactif au sein du matériau poreux hydraté H-MOF. C'est la preuve expérimentale de la détection dynamique par scintillation.

[0107] 5.2 Test d'activité radioactive

[0108] La circulation du gaz radioactif ^{85}Kr d'activité 10 kBq est ensuite coupée et un vide primaire de 10^{-3} hPa est appliqué dans la fiole 12a.

[0109] Comme illustré sur la figure 7, la courbe illustrant le taux de comptage ne permet pas de mettre en évidence une inflexion nette.

[0110] C'est la preuve expérimentale de la rétention, et donc du stockage, du gaz radioactif ^{85}Kr au sein du matériau poreux hydraté H-MOF selon l'invention, sous vide primaire et de son suivi par mesure directe. Autrement dit, il est possible d'évaluer la quantité de gaz radioactif dans le matériau poreux hydraté H-MOF de manière précise et, partant, l'activité radioactive du dit matériau.

[0111] Au vu de ce qui précède, le matériau poreux hydraté conforme à l'invention, tel que le matériau H-MOF qui vient d'être étudié, est un matériau qui possède des propriétés d'adsorption, de stockage et de fluorescence et qui, placé au sein d'une installation dotée d'un système de détection capable de compter des photons, permet de déterminer avec précision la quantité de gaz radioactif adsorbé et de vérifier sa stabilité au cours du temps.

[0112] Le procédé de contrôle du stockage et de l'activité radioactive d'un gaz radioactif

selon l'invention, l'installation selon l'invention ainsi que le matériau poreux hydraté selon l'invention peuvent notamment trouver application dans l'un des domaines suivants :

- pour le suivi d'activité des rejets en ^3H et ^{85}Kr des centrales nucléaires et usines de traitement de déchets radioactifs ;
- pour le stockage des gaz radioactifs avec un suivi actif du niveau et de leur confinement ;
- dans le domaine de la radioprotection, par exemple pour la mesure de l'activité volumique du radon dans l'air ;
- dans le domaine de la détection d'explosion nucléaire souterraine, par la mesure de l'activité volumique des isotopes du xénon ou de ^{37}Ar ; et/ou
- dans le domaine du suivi de l'activité sismique et de rejet de gaz à effet de serre, par la mesure de l'activité volumique du radon dans l'air.

Bibliographie

[0113] US 7,985,868 B1

Revendications

[Revendication 1]

Procédé de contrôle du stockage et de l'activité radioactive d'un gaz radioactif (18) adsorbé par un matériau poreux (14) présentant des propriétés de scintillation, ce procédé comprenant les étapes suivantes :

- (a) la mise en place du matériau poreux (14) dans une enceinte (12),
- (b) la circulation du gaz radioactif (18) dans l'enceinte (12), moyennant quoi le gaz radioactif (18) est adsorbé par le matériau poreux (14),
- (c) le suivi de l'adsorption du gaz radioactif (18) par le matériau poreux (14) par suivi de la scintillation du matériau poreux (14), jusqu'à un niveau d'adsorption, ce niveau d'adsorption correspondant avantageusement à la saturation en gaz radioactif (18) adsorbé par le matériau poreux (14),
- (d) l'interruption de la circulation du gaz radioactif (18) dans l'enceinte (12) lorsque le niveau d'adsorption est atteint,
- (e) la mise sous vide de l'enceinte (12), et
- (f) le suivi de l'activité radioactive du gaz radioactif (18) adsorbé par le matériau poreux (14) à l'issue de l'étape (c) par suivi de la scintillation du matériau poreux (14),

dans lequel le matériau poreux (14) comprend des réseaux métallo-organiques formés de sous-unités inorganiques liées entre elles par des ligands organiques, les sous-unités inorganiques étant constituées par Zn_4O et les ligands organiques étant choisis parmi l'acide téréphtalique, l'acide 2,6-naphtalènedioïque, l'acide 1,6-biphényldioïque, l'acide 1,8-terphényldioïque, l'acide 9,10-anthracènedioïque, l'acide 2,7-pyrènedioïque, l'acide 9,10-di(para-benzoïque)-anthracène, l'acide 2,5-bis-(para-benzoïque)-1,3,4-oxadiazole, un dérivé dicarboxylique du 2,5-diphényloxazole, un dérivé dicarboxylique du 1,4-bis(5-phényloxazol-2-yl) et un dérivé dicarboxylique du carbazole.

[Revendication 2]

Procédé de contrôle du stockage et de l'activité radioactive selon la revendication 1, dans lequel le matériau poreux (14) est constitué par des réseaux métallo-organiques formés de sous-unités inorganiques liées entre elles par des ligands organiques, les sous-unités inorganiques étant constituées par Zn_4O et les ligands organiques étant choisis parmi l'acide téréphtalique, l'acide 2,6-naphtalènedioïque, l'acide 1,6-biphényldioïque, l'acide 1,8-terphényldioïque, l'acide 9,10-anthracènedioïque, l'acide 2,7-pyrènedioïque, l'acide 9,10-di(para-benzoïque)-anthracène, l'acide 2,5-bis-(para-benzoïque)-1,3,4-oxadiazole, un dérivé dicarboxylique du

- 2,5-diphényloxazole, un dérivé dicarboxylique du 1,4-bis(5-phényloxazol-2-yl) et un dérivé dicarboxylique du carbazole
- [Revendication 3] Procédé de contrôle du stockage et de l'activité radioactive selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le matériau poreux (14) présente les propriétés suivantes :
- une surface spécifique BET comprise entre 50 m²/g et 6000 m²/g et, avantageusement, comprise entre 500 m²/g et 6000 m²/g,
 - une longueur d'onde d'émission λ_{em} comprise entre 300 nm et 500 nm et, avantageusement, comprise entre 380 nm et 500 nm,
 - un rendement quantique de fluorescence ϕ tel que $\phi \geq 0,2$ et, avantageusement, tel que $\phi \geq 0,5$,
 - un déclin de fluorescence τ compris entre 1 ns et 1 μ s, et
 - un rendement de scintillation LY supérieur ou égal à 3000 ph/MeV et, avantageusement, compris entre 3000 ph/MeV et 20000 ph/MeV.
- [Revendication 4] Procédé de contrôle du stockage et de l'activité radioactive selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel les réseaux métallo-organiques sont choisis parmi l'IRMOF-1, l'IRMOF-8, l'IRMOF-9, l'IRMOF-10, l'IRMOF-14, l'IRMOF-15, l'IRMOF-16, l'IRMOF-993, l'IRMOF-A, l'IRMOF-B, l'IRMOF-C, l'IRMOF-D et l'IRMOF-E.
- [Revendication 5] Procédé de contrôle du stockage et de l'activité radioactive selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, qui comprend, préalablement à l'étape (a), une étape (a0) consistant à mettre en contact le matériau poreux (14) avec une atmosphère humide.
- [Revendication 6] Procédé de contrôle du stockage et de l'activité radioactive selon la revendication 5, dans laquelle l'atmosphère humide est une atmosphère ayant une humidité relative comprise entre 20 % et 95 % et étant à une température comprise entre 15 °C et 40 °C.
- [Revendication 7] Procédé de contrôle du stockage et de l'activité radioactive selon la revendication 5 ou 6, dans laquelle le matériau poreux (14) est mis en contact avec l'atmosphère humide pendant une durée comprise entre 10 h et 48 h.
- [Revendication 8] Procédé de contrôle du stockage et de l'activité radioactive selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, dans lequel les réseaux métallo-organiques sont formés par l'IRMOF-9 hydraté.
- [Revendication 9] Procédé de contrôle du stockage et de l'activité radioactive selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel, lors de l'étape (b), la pression du gaz radioactif (18) dans l'enceinte (12) est comprise entre 700 hPa et 10000 hPa et, avantageusement, comprise entre 800 hPa et

- 2000 hPa.
- [Revendication 10] Procédé de contrôle du stockage et de l'activité radioactive selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel, lors de l'étape (e), la pression du vide dans l'enceinte (12) est comprise entre 10^{-9} hPa et 1 hPa.
- [Revendication 11] Procédé de contrôle du stockage et de l'activité radioactive selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel les étapes (b) et (c) sont concomitantes.
- [Revendication 12] Procédé de contrôle du stockage et de l'activité radioactive selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel les suivis des étapes (c) et (f) sont réalisés par détection et comptage des photons de scintillation issus de la scintillation du matériau poreux (14) par la méthode du rapport des coïncidences triples à doubles (RCTD).
- [Revendication 13] Installation (10) pour contrôler le stockage et l'activité radioactive d'un gaz radioactif (18) adsorbé par un matériau poreux (14) comprenant :
- une enceinte (12) configurée pour contenir le matériau poreux (14),
 - un système de circulation (16) du gaz radioactif (18) configuré pour faire circuler le gaz radioactif (18) dans l'enceinte (12),
 - un système de mise sous vide configuré pour mettre sous vide l'enceinte (12),
 - un système de détection de scintillation (28) configuré pour le suivi de l'adsorption du gaz radioactif (18) (18) par le matériau poreux (14) et pour le suivi de l'activité radioactive du gaz radioactif (18) (18) adsorbé par le matériau poreux (14), et
 - le matériau poreux (14),
- dans laquelle le matériau poreux (14) présente des propriétés de scintillation et comprend des réseaux métallo-organiques formés de sous-unités inorganiques liées entre elles par des ligands organiques, les sous-unités inorganiques étant constituées par Zn_4O et les ligands organiques étant choisis parmi l'acide téréphtalique, l'acide 2,6-naphtalènedioïque, l'acide 1,6-biphényldioïque, l'acide 1,8-terphényldioïque, l'acide 9,10-anthracènedioïque, l'acide 2,7-pyrènedioïque, l'acide 9,10-di(para-benzoïque)-anthracène, l'acide 2,5-bis-(para-benzoïque)-1,3,4-oxadiazole, un dérivé dicarboxylique du 2,5-diphényloxazole, un dérivé dicarboxylique du 1,4-bis(5-phényloxazol-2-yl) et un dérivé dicarboxylique du carbazole.
- [Revendication 14] Procédé de préparation d'un matériau poreux hydraté (14') à partir d'un matériau poreux (14) comprenant des réseaux métallo-organiques

formés de sous-unités inorganiques constituées par Zn_4O et liées entre elles par des ligands organiques choisis parmi les acides dicarboxyliques, lequel procédé comprend :

(i) la mise en contact du matériau poreux (14) avec une atmosphère ayant une humidité relative comprise entre 20 % et 95 % et étant à une température comprise entre 15 °C et 40 °C, et

(ii) la récupération du matériau poreux hydraté (14'),

les acides dicarboxyliques étant choisis parmi l'acide téréphtalique,

l'acide 2,6-naphtalènedioïque, l'acide 1,6-biphényldioïque, l'acide

1,8-terphényldioïque, l'acide 9,10-anthracènedioïque, l'acide

2,7-pyrènedioïque, l'acide 9,10-di(para-benzoïque)-anthracène, l'acide

2,5-bis-(para-benzoïque)-1,3,4-oxadiazole, un dérivé dicarboxylique du

2,5-diphényloxazole, un dérivé dicarboxylique du

1,4-bis(5-phényloxazol-2-yl) et un dérivé dicarboxylique du carbazole.

[Revendication 15] Procédé de préparation selon la revendication 14, dans lequel l'étape (i) de mise en contact a une durée comprise entre 10 h et 48 h.

[Revendication 16] Matériau poreux hydraté (14') susceptible d'être obtenu par le procédé de préparation selon la revendication 14 ou 15.

Abrégé

L'invention se rapporte à un procédé de contrôle du stockage et de l'activité radioactive d'un gaz radioactif adsorbé par un matériau poreux présentant des propriétés de scintillation, qui comprend :

- (a) la mise en place du matériau poreux dans une enceinte,
- (b) la circulation du gaz radioactif dans l'enceinte,
- (c) le suivi de l'adsorption du gaz radioactif par le matériau poreux par suivi de la scintillation du matériau poreux, jusqu'à un niveau d'adsorption,
- (d) l'interruption de la circulation du gaz radioactif dans l'enceinte lorsque le niveau d'adsorption est atteint,
- (e) la mise sous vide de l'enceinte, et
- (f) le suivi de l'activité radioactive du gaz radioactif adsorbé par le matériau poreux à l'issue de l'étape (c) par suivi de la scintillation du matériau poreux.

Le matériau poreux comprend des réseaux métallo-organiques formés de sous-unités inorganiques constituées par Zn_4O liées entre elles par des ligands organiques choisis parmi l'acide téréphtalique, l'acide 2,6-naphtalènedioïque, l'acide 1,6-biphényldioïque, l'acide 1,8-terphényldioïque, l'acide 9,10-anthracènedioïque, l'acide 2,7-pyrènedioïque, l'acide 9,10-di(para-benzoïque)-anthracène, l'acide 2,5-bis-(para-benzoïque)-1,3,4-oxadiazole, un dérivé dicarboxylique du 2,5-diphényloxazole, un dérivé dicarboxylique du 1,4-bis(5-phényloxazol-2-yl) et un dérivé dicarboxylique du carbazole.

L'invention se rapporte également à une installation permettant de contrôler le stockage et l'activité radioactive d'un gaz radioactif (18) adsorbé par un matériau poreux, à ce matériau poreux ainsi qu'à son procédé de préparation.

Pas de figure

[Fig. 1]

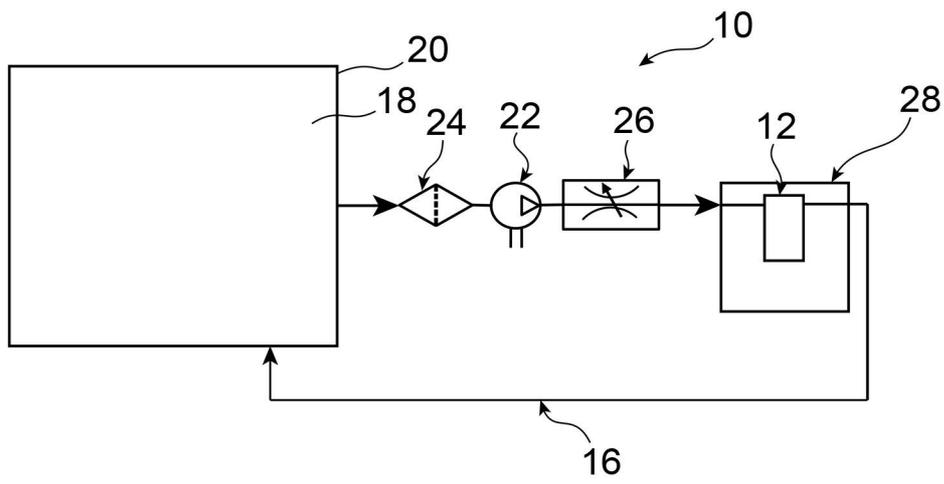


FIG. 1

[Fig. 2a]

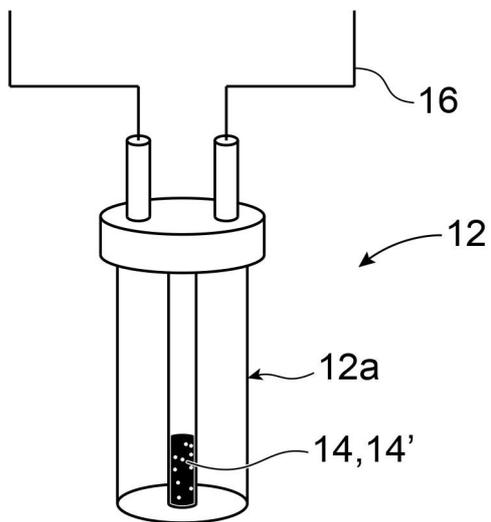
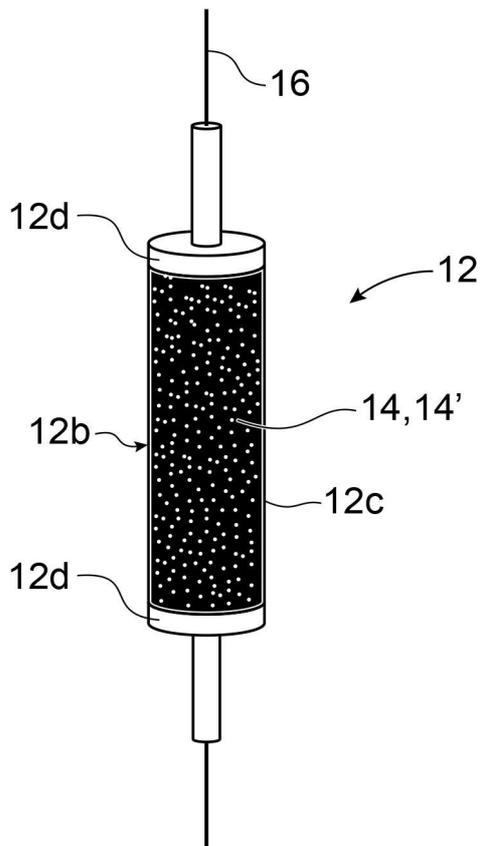
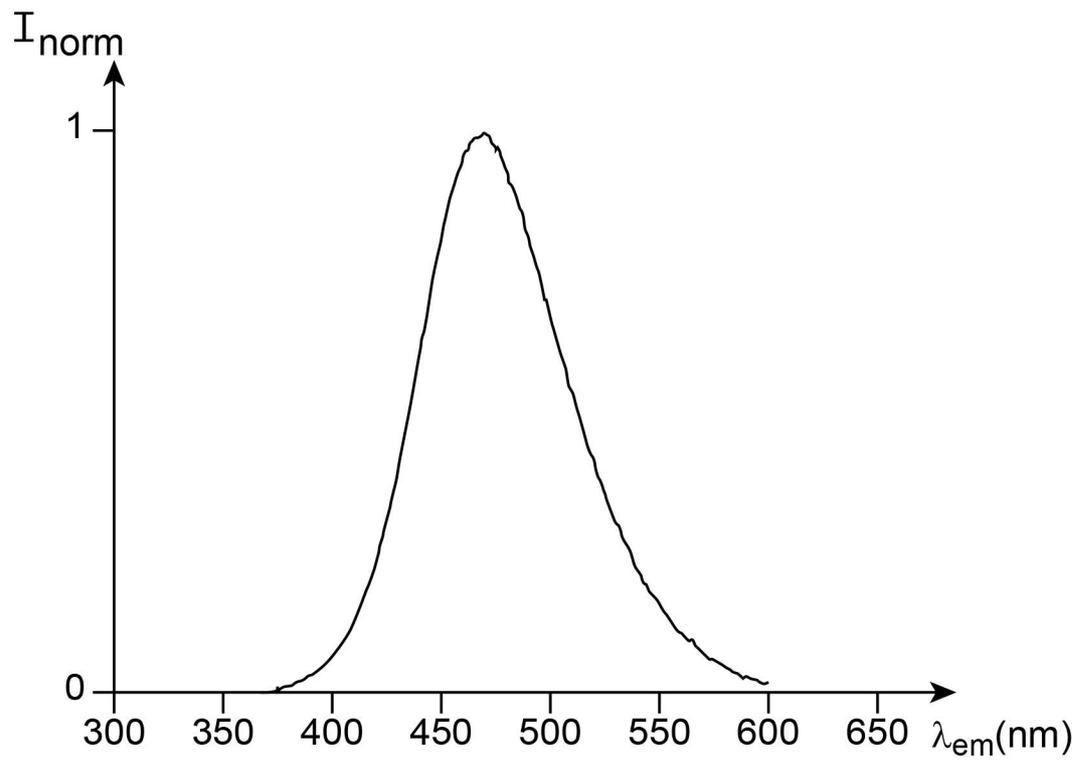


FIG. 2a

[Fig. 2b]

**FIG. 2b**

[Fig. 3]

**FIG. 3**

[Fig. 4]

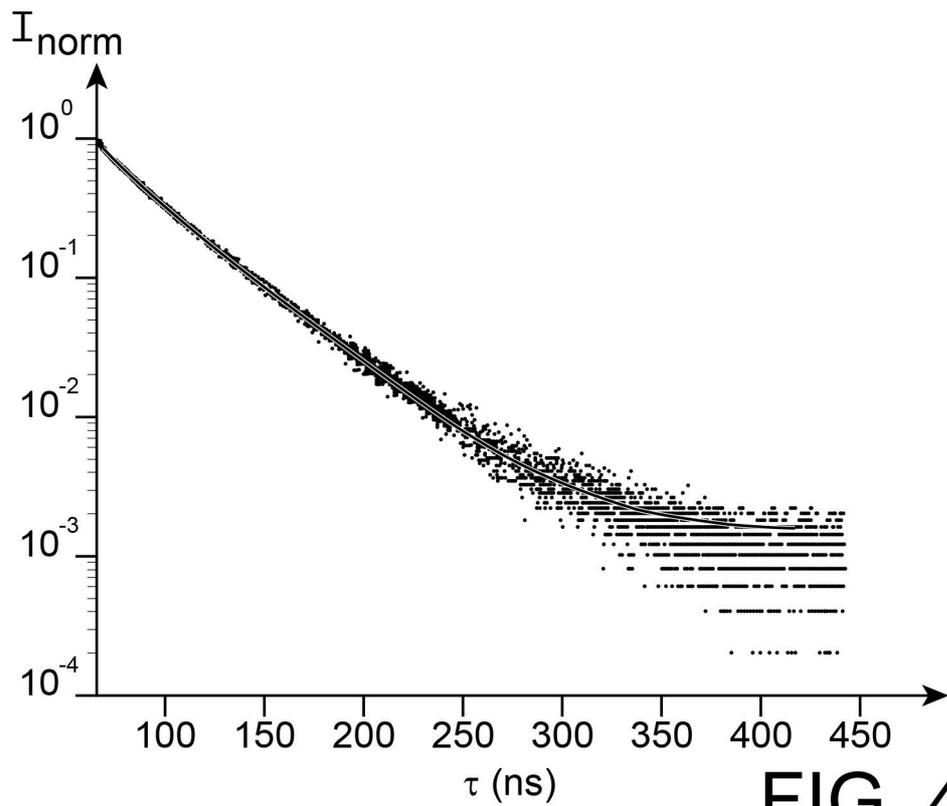


FIG. 4

[Fig. 5]

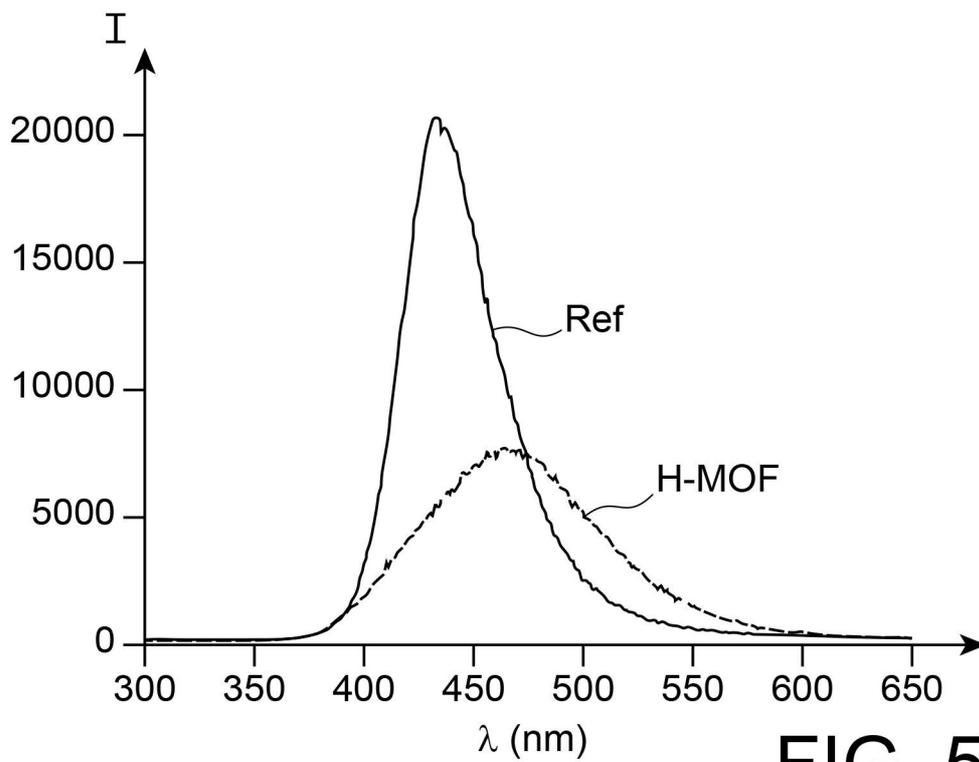


FIG. 5

[Fig. 6]

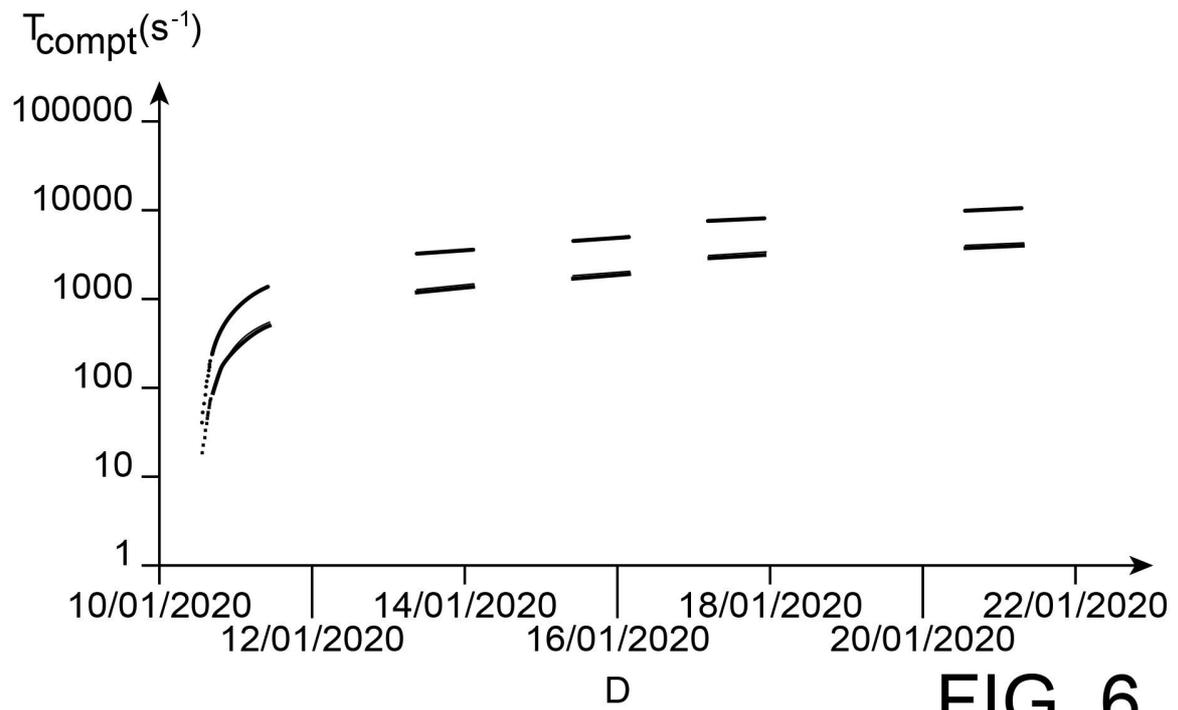


FIG. 6

[Fig. 7]

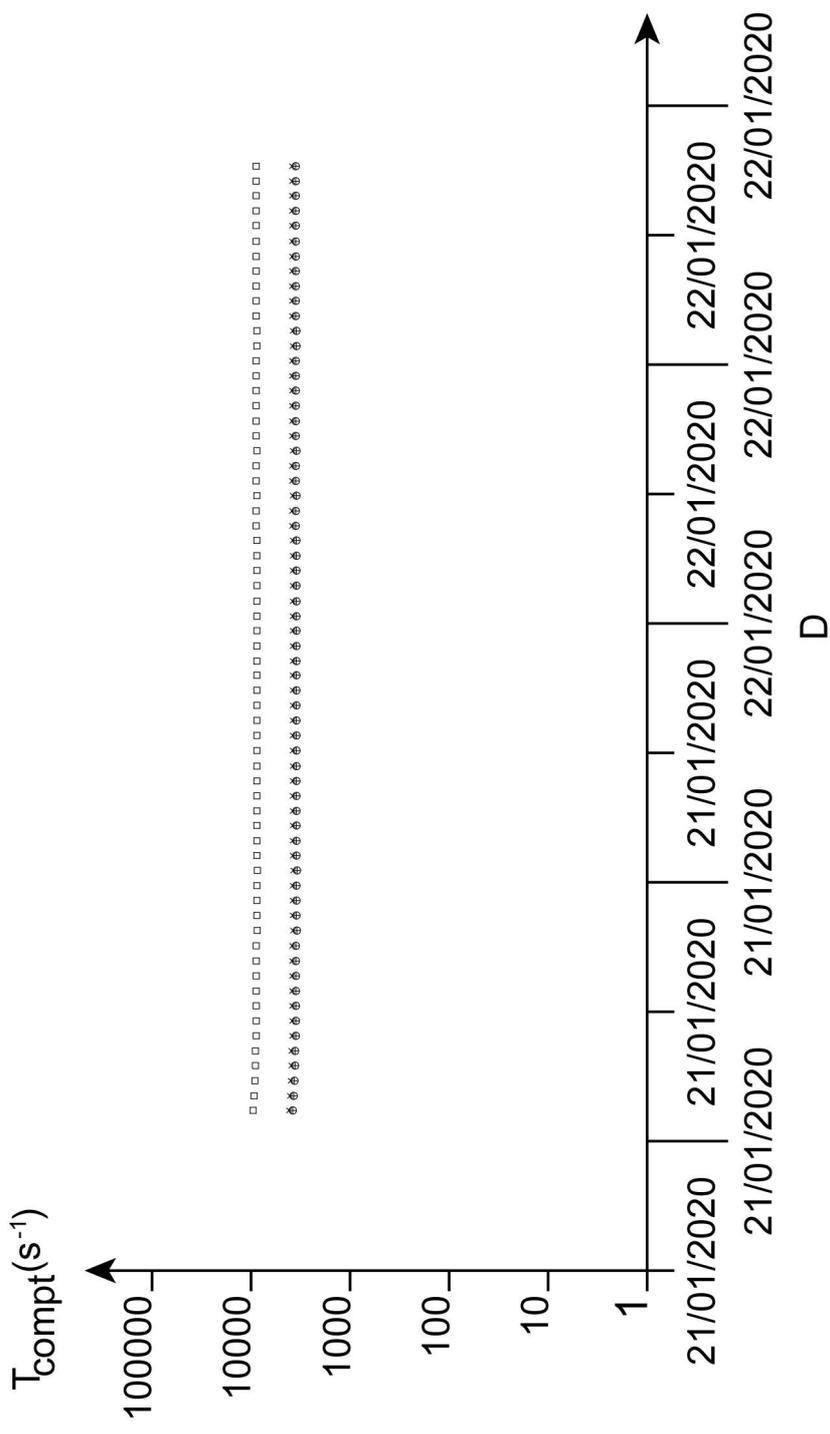


FIG. 7

Titre : Détection de tritium en ligne par cristaux nanoporeux.

Mots clés : Metal-organic framework, scintillation, détection en ligne, tritium

Résumé : La détection du tritium gazeux reste un challenge en instrumentation nucléaire. En effet, sa décroissance radioactive passe par l'émission d'un bêta de faible énergie, avec une valeur moyenne de 5,7 keV, le rendant très peu pénétrant. De ce fait, les détecteurs usuels (tels que les scintillateurs) ne sont pas efficaces pour détecter le tritium. Nous proposons au travers de cette thèse une approche en rupture en utilisant des structures organométalliques poreuses (*Metal Organic Framework*, MOF) pour la détection du tritium gazeux en ligne. Ces structures sont connues pour présenter des surfaces spécifiques particulièrement élevées, et notamment pour l'application visée. Surtout, ces matériaux hybrides représentent une classe unique dont les compositions ont pour seul limite l'imagination des chimistes.

Ces travaux de thèse portent d'abord sur la synthèse et la caractérisation de MOFs fluorescents. Ils traitent ensuite de la mise en évidence des propriétés d'adsorption et de scintillation simultanée pour la réalisation d'une détection de rayonnement ionisant en ligne. Leurs réponses sont évaluées à l'aide du développement d'une chaîne de mesure nucléaire unique en son genre permettant la caractérisation de matériaux poreux scintillants. Il s'agit d'un système composé d'un banc de gaz radioactif et d'une instrumentation de mesure précise permettant de réaliser des acquisitions en présence de gaz radioactifs d'intérêt tels que le radon-222, le krypton-85 ou le tritium.

Title : Online Tritium Detection by Nanoporous Crystals

Keywords : Metal-organic framework, scintillation, online detection, tritium

Abstract : The detection of tritium gas remains a challenge in nuclear instrumentation. Indeed, its radioactive decay involves the emission of a low energy beta, with an average energy value of 5.7 keV, making it poorly penetrating. Therefore, usual detectors (such as scintillators) are not efficient to detect tritium. In this thesis, we propose a breakthrough approach by using porous metal organic frameworks (MOFs) for the online detection of tritium gas. These structures are known to present particularly high specific surface areas, especially for the targeted application. Above all, these hybrid materials represent a unique class whose compositions are limited only by chemist's imagination.

This thesis deals first with the synthesis and characterization of fluorescent MOFs. It then deals with the demonstration of both adsorption and scintillation properties in one material for the realization of an online monitoring. Their performances are evaluated with the development of a unique nuclear measurement chain allowing the characterization of scintillating porous materials. It is a system composed of a radioactive gas bench and a metrological measurement instrumentation allowing to perform acquisitions in the presence of radioactive gases of interest such as radon-222, krypton-85 or tritium.