



**HAL**  
open science

## Radioluminescence des milieux organiques III. Étude expérimentale des solutions aromatiques liquides

F. Heisel, C. Fuchs, R. Voltz

► **To cite this version:**

F. Heisel, C. Fuchs, R. Voltz. Radioluminescence des milieux organiques III. Étude expérimentale des solutions aromatiques liquides. *Journal de Physique*, 1973, 34 (2-3), pp.203-209. 10.1051/jphys:01973003402-3020300 . jpa-00207373

**HAL Id: jpa-00207373**

**<https://hal.science/jpa-00207373>**

Submitted on 4 Feb 2008

**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.

Classification  
*Physics Abstracts*  
11.10 — 14.87

## RADIOLUMINESCENCE DES MILIEUX ORGANIQUES

### III. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES SOLUTIONS AROMATIQUES LIQUIDES

F. HEISEL, C. FUCHS et R. VOLTZ

Laboratoire de Physique des Rayonnements et d'Electronique Nucléaire  
Centre de Recherches Nucléaires, 67-Strasbourg-3

(Reçu le 16 juin 1972)

**Résumé.** — L'étude du déclin de la scintillation émise par des solutions aromatiques liquides irradiées par un rayonnement  $\beta$  a permis de montrer que la composante différée est due à une interaction entre deux états triplets du soluté excités par capture de l'énergie du solvant. La constante de Stern-Volmer de la réaction de transfert de l'énergie des états triplets du solvant au soluté ( $\alpha$ -NPO) a été estimée à  $350 \text{ M}^{-1}$  pour les solutions de benzène et de toluène. La durée de vie de l'état triplet le plus bas du solvant est inférieure à une vingtaine de ns. Par ailleurs, on a évalué à environ  $40 \text{ \AA}$  le rayon des zones cylindriques de forte densité d'activation dans lesquelles a lieu la réaction d'annihilation bimoléculaire des états triplets.

**Abstract.** — The scintillation decay law in aromatic liquid solutions under fast electron irradiation has been studied. The delayed component was shown to be due to solute singlet states formed by bimolecular interaction of triplet excited solute molecules. The latter are formed through excitation energy transfer from the solvent: the corresponding Stern-Volmer constant was estimated as  $\approx 350 \text{ M}^{-1}$  for the benzene and toluene solutions containing  $\alpha$ -NPO. The solvent triplet lifetime is found to be smaller or equal to 20 ns. Finally, the linear dimensions of the highly activated zones, where the triplet-triplet interactions take place, are evaluated to be of the order of  $40 \text{ \AA}$ .

Nous avons montré précédemment [1], [2] que la scintillation résulte de la superposition de deux signaux lumineux: l'un, dit rapide, provient de la désactivation radiative de molécules excitées dans leur premier état singulet immédiatement après le passage du rayonnement incident; le second, lent ou différé, est dû à la désexcitation des niveaux singulets créés par annihilation bimoléculaire des états triplets les plus bas  $T_1$  présents dans les zones de forte densité d'activation [3]-[5]. Une méthode d'approximation a permis d'établir une expression de la loi de déclin du signal différé [1], [5], [6], qui est en bon accord avec les résultats obtenus par différents auteurs dans le cas de cristaux organiques purs [2], [5]-[9].

Par contre, les travaux consacrés jusqu'à présent à la composante lente émise par les solutions aromatiques liquides utilisées comme compteurs à scintillations n'ont pas encore conduit à des conclusions définitives. Une telle étude a été effectuée par Dupont et coll. [2], [10] qui ont supposé que la réaction de disparition triplet-triplet avec formation d'un état

singulet  $S_1$  avait lieu au niveau du solvant, puis était suivie d'un transfert de l'énergie à la substance dissoute. Avec cette hypothèse, ces auteurs ont été amenés à estimer la constante de temps  $\tau_{TS}$  de la désactivation de l'état  $T_1$  du toluène à environ  $1,3 \mu\text{s}$ . Cette interprétation a été discutée par Birks [11], [12] qui, tenant compte de la faible valeur de  $\tau_{TS}$  — évaluée par plusieurs auteurs [13]-[17] et située entre 3 et 20 ns dans le cas du benzène et de ses dérivés —, suggère que la durée de vie déterminée par Dupont et coll. n'est pas relative au toluène mais au produit dissous. Le signal différé résulterait alors de l'excitation des états triplets les plus bas de ce dernier par transfert d'énergie à partir du solvant, l'annihilation bimoléculaire se faisant entre molécules de soluté. Une telle conclusion rejoint celle à laquelle aboutit Spurny [18] à la suite de l'étude du rapport des intensités totales émises respectivement sous excitation  $\alpha$  et  $\beta$ .

Nous avons donc repris l'analyse de la loi de déclin de la radioluminescence de scintillateurs liquides excités par des rayonnements  $\beta^-$  (source de  $^{137}\text{Cs}$ )

dans le but de vérifier et de préciser l'interprétation de Birks et de Spurny. Les systèmes étudiés dans ce travail étaient essentiellement le benzène et ses dérivés, purs ou contenant un soluté fluorescent. Nous présenterons d'abord les résultats de l'étude cinétique de la scintillation, puis les données expérimentales ainsi que les conclusions auxquelles elles conduisent quant à l'origine de la composante retardée. Enfin, nous déterminerons et discuterons certains paramètres caractéristiques de l'évolution des états excités dans les solutions irradiées.

**1. Etude cinétique de la radioluminescence.** Rappelons que dans les *milieux aromatiques purs* la loi de déclin  $I_p(t)$  de la composante prompt est

analogue à celle de la fluorescence, l'intensité totale émise  $L_p$  étant :

$$L_p = \eta_S N_S(0) ;$$

$N_S(0)$  est le nombre de molécules excitées dans l'état  $S_1$  après le passage de la particule et  $\eta_S$  le rendement quantique d'émission de la substance.

Par ailleurs, en admettant que dans les zones de forte densité d'activation (grappes, trace) la distribution initiale des excitons triplets est gaussienne et de symétrie cylindrique, on a montré que le signal différé est donné par [1], [6] :

$$I_d(t) = \frac{\eta_S}{\tau_S} \int_0^t \exp\left(-\frac{t-y}{\tau_S}\right) \cdot f(y) dy \quad (1)$$

avec :

$$f(y) = \frac{1}{2 t_b} \cdot \frac{k_{tt}}{\chi_{tt}} \cdot \frac{N_T(0) e^{-2y/\tau_{TS}}}{\left\{ 1 + \frac{t_a}{2 t_b} \exp\left(\frac{t_a}{\tau_{TS}}\right) \left[ E_i\left(-\frac{y+t_a}{\tau_{TS}}\right) - E_i\left(-\frac{t_a}{\tau_{TS}}\right) \right] \right\}^2 \left(1 + \frac{y}{t_a}\right)} \quad (2)$$

et :

$$E_i(-x) = - \int_x^\infty \frac{e^{-y}}{y} dy .$$

$N_T(0)$  est le nombre global d'états triplets à l'instant initial ; la quantité  $\tau_{TS}$  représente leur durée de vie en l'absence d'interaction  $T_1-T_1$  et  $\tau_S$  celle du niveau  $S_1$  ;  $\chi_{tt}$  est la somme des constantes de vitesse de disparition des excitons triplets par annihilation bimoléculaire, réactions dont une seule, de constante cinétique  $k_{tt}$ , conduit à l'apparition d'états  $S_1$ . Les paramètres  $t_a$  et  $t_b$  sont des temps de relaxation liés à la diminution locale en états triplets due respectivement à leur diffusion hors de la trace et aux réactions  $T_1-T_1$ . Si la constante de temps  $\tau_{TS}$  est grande devant la durée de la scintillation, le nombre de photons émis dans le signal différé s'écrit :

$$L_d = \eta_S \frac{k_{tt}}{\chi_{tt}} N_T(0) .$$

Pour les *solutions binaires*, la loi de décroissance  $I_p(t)$  de la composante prompt est semblable à celle,  $F(t)$ , de la fluorescence observée lorsqu'on excite une molécule de solvant dans son niveau  $S_1$ . Par la suite, nous nous bornerons à considérer le cas où seule l'émission du soluté est importante ; en pratique cette condition est toujours réalisée pour les solutions étudiées, en raison du faible rendement lumineux des liquides aromatiques et du fait que l'efficacité  $\varepsilon_S$  du transfert d'énergie singulet-singulet du solvant au soluté est grande. L'expression de l'intensité totale émise est alors :

$$L_p = \eta_F \varepsilon_S N_S(0) ,$$

$\eta_F$  étant le rendement quantique de fluorescence de la substance dissoute.

Considérons d'abord l'hypothèse selon laquelle la luminescence retardée est due à l'annihilation de deux états triplets du solvant conduisant à l'excitation d'un état singulet qui transfère ensuite son énergie au soluté [1], [2], [6]. L'intensité émise est alors donnée par le produit de composition de  $f(y)$  (relation (2)) avec la fonction décrivant la désexcitation du premier niveau singulet excité du soluté. Toujours dans le cas d'une grande valeur de  $\tau_{TS}$ , on a :

$$L_d = \eta_F \varepsilon_S \frac{k_{tt}}{\chi_{tt}} N_T(0) .$$

On voit alors que le rapport  $L_p/L_d$  doit être le même que le milieu aromatique contienne ou non une substance dissoute. Remarquons que si la durée de vie  $\tau_{TS}$  n'est pas très longue vis-à-vis du temps de mesure, on ne peut plus donner d'expression simple de  $L_d$  ; néanmoins la quantité  $L_p/L_d$  reste indépendante de la nature et de la concentration en soluté puisque pour tenir compte de la présence de ce dernier, il suffit de remplacer  $\eta_S$  par  $\varepsilon_S \eta_F$ .

Ces relations ne sont plus valables si, comme le suggèrent Birks [11], [12] et Spurny [18], la réaction  $T_1-T_1$  a lieu entre les molécules de soluté excitées par transfert d'énergie, avec une efficacité  $\varepsilon_T$ , à partir des états triplets du solvant. La loi d'émission de la composante retardée  $I_d(t)$  est alors donnée par la solution d'un système d'équations représentant la variation dans le temps et l'espace des concentrations instantanées et locales en états triplets du solvant et de la substance dissoute ainsi que l'évolution des niveaux singulets de cette dernière formés par annihilation bimoléculaire avec une efficacité  $\alpha_F = k'_{tt}/\chi'_{tt}$  ; les constantes cinétiques  $k'_{tt}$  et  $\chi'_{tt}$  ont la même signification que celle indiquée précédemment pour  $k_{tt}$

et  $\chi_{tt}$  mais sont relatives ici au soluté. Il n'est pas possible de traiter ce problème par des méthodes analytiques simples et de donner une expression générale pour  $I_d(t)$ . De ce fait, nous avons effectué la résolution numérique des équations cinétiques suivant le procédé de calcul indiqué par Kuppermann et Belford [19], [20]. Nous avons trouvé que la décroissance du signal différé ne dépend pratiquement pas de la valeur de  $\varepsilon_T$  tant que celle-ci est supérieure à 0,5. Ce résultat montre que tout se passe alors comme si les états triplets étaient formés directement au niveau du soluté, et on est ramené au problème étudié dans le cas d'un milieu pur : l'intensité  $I_d(t)$  est encore donnée par les expressions (1) et (2), mais les différents paramètres caractérisent les propriétés des états excités non plus du solvant mais du soluté. Si la constante de temps  $\tau_{TF}$  de désactivation des niveaux triplets de ce dernier est grande devant la durée de la scintillation, ce qui ressort d'un ensemble de données sur les substances aromatiques en milieu dilué [21], [22], la relation (2) se réduit à :

$$f(y) = \frac{\alpha_F}{2 t_b} \cdot \frac{\varepsilon_T N_T(0)}{\left[1 + \frac{t_a}{2 t_b} \text{Log} \left(1 + \frac{y}{t_a}\right)\right]^2 \left(1 + \frac{y}{t_a}\right)} \quad (3)$$

Les temps de relaxation  $t_a$  et  $t_b$  sont définis par :

$$t_a = \frac{r_0^2}{4 D_F} \quad (4)$$

et :

$$t_b = \frac{1}{\chi'_{tt} \varepsilon_T C_T(0)}, \quad (5)$$

$C_T(0)$  étant la concentration initiale en états  $T_1$  du solvant au centre de la zone cylindrique de forte densité d'activation, de rayon  $r_0$  ; la grandeur  $D_F$  représente le coefficient de diffusion matérielle des molécules de soluté, une migration de l'énergie de l'état triplet du soluté n'étant pas à envisager, vu les distances trop importantes (16 Å à 30 g/l) entre molécules dissoutes. L'intensité totale émise dans la composante différée est alors donnée par :

$$L_d = \eta_F \alpha_F \varepsilon_T N_T(0),$$

quelle que soit l'efficacité  $\varepsilon_T$  et le rapport  $L_p/L_d$  qui s'écrit :

$$\frac{L_p}{L_d} = \frac{\varepsilon_S N_S(0)}{\alpha_F \varepsilon_T N_T(0)} \quad (6)$$

doit dépendre en particulier de la concentration en soluté, par l'intermédiaire des efficacités de transfert d'énergie  $\varepsilon_S$  et  $\varepsilon_T$ .

**2. Conditions et techniques expérimentales.** — Les solvants employés étaient le benzène, le benzène deutéré, le toluène, le toluène deutéré, le *p*-xylène et le mésitylène. Seuls les deux derniers ont été purifiés par passage sur gel de silice et colonne d'alumine ;

les autres, de qualité « Uvasol », n'ont nécessité aucun traitement spécial. Comme substance dissoute, nous avons employé dans tous les cas le  $\alpha$ -naphtyl-2 phényl-5 oxazole ( $\alpha$ -NPO) et, dans le benzène uniquement, le di(phényl)-2,5 oxadiazole (PPD), les concentrations étant comprises entre 1,25 et 30 g/l pour le premier et 1,25 et 80 g/l pour le second. Toutes nos expériences ont été effectuées en absence d'oxygène, les solutions étant dégazées au préalable, puis saturées d'azote et transvasées sous atmosphère de ce gaz dans la cuve de mesures (Fig. 1a). Celle-ci est fermée par un bouchon rôdé traversé par un tube, destiné à recevoir la source radioactive et dont la paroi inférieure est suffisamment mince pour n'absorber qu'une énergie de l'ordre de  $10^4$  eV pour les électrons de conversion de  $^{137}\text{Ba}$ .

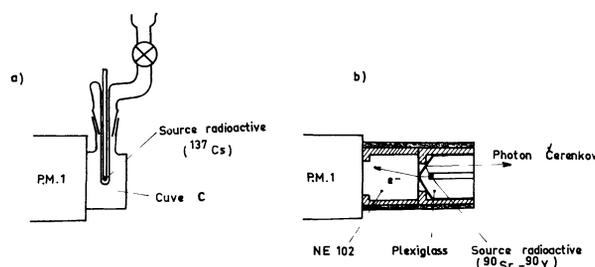


FIG. 1. — Détails du dispositif expérimental.

Les courbes de déclin de la radioluminescence ont été obtenues à l'aide d'un appareil, mis au point au laboratoire [10], [23], [24], utilisant la technique du photoélectron unique. Les histogrammes relevés  $J(t)$  étant le produit de composition de la scintillation par la fonction de réponse  $R(t)$  de l'appareillage :

$$J(t) = R(t) * I_p(t) + R(t) * I_d(t) = J_p(t) + J_d(t),$$

il était nécessaire de déterminer  $R(t)$  pour pouvoir analyser les résultats expérimentaux. Pour ce faire, nous avons mis à profit la propriété du rayonnement Čerenkov d'être émis en un intervalle de temps très court (de l'ordre de  $10^{-12}$  s) comparé au temps de résolution de l'appareillage ( $\approx 10^{-10}$  s) : la loi de variation de l'intensité observée est alors assimilable à  $R(t)$ . Pour mesurer  $R(t)$ , nous avons remplacé la cuve contenant l'échantillon par le dispositif représenté sur la figure 1b. Le produit radioactif ( $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ ) est logé dans un canal percé dans l'axe d'un cylindre de plexiglass terminé par un cône dont le sommet est situé à environ 3 mm de la source. En traversant cette matière, les électrons d'énergie supérieure à 190 keV donnent naissance à une émission Čerenkov réfléchiée vers le photomultiplicateur PM 2 par la surface aluminisée du cône. Les électrons sont ensuite absorbés dans un scintillateur plastique (NE 102) et y produisent une radioluminescence, vue par PM 1 et d'intensité comparable à celle émise par les solutions étudiées ; le montage électronique fonctionne ainsi dans les mêmes conditions que lors

du relevé des courbes de déclin des solutions aromatiques. L'histogramme reproduit sur le sélecteur multicanaux représente alors la fonction de réponse  $R(t)$  cherchée ; nous avons constaté qu'elle est de forme presque gaussienne, avec une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 1,8 à 2 ns.

Signalons que, dans certains cas, il nous a fallu déterminer la loi de décroissance du signal prompt

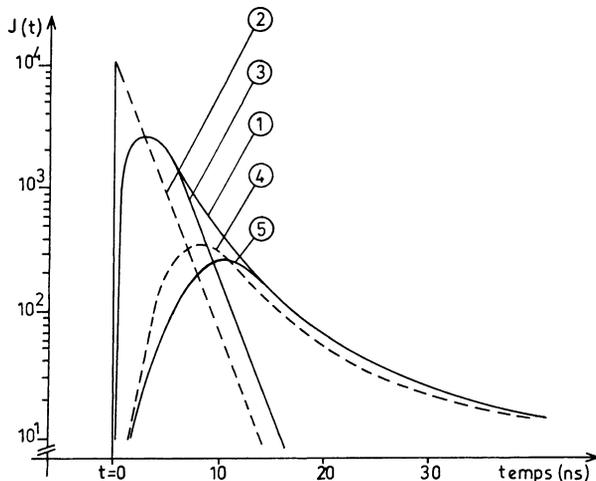


FIG. 2. — Décomposition de la scintillation en ses deux signaux (5 g/l  $\alpha$ -NPO dans benzène)

1. Luminescence totale observée  $J(t)$ .
2. Signal prompt réel  $I_p(t)$ .
3. Signal prompt observé  $I_p(t) * R(t)$ .
4. Signal différé réel  $I_d(t)$ .
5. Signal différé observé  $I_d(t) * R(t)$ .

de la scintillation, c'est-à-dire celle  $F(t)$  de la fluorescence. Ceci a été réalisé en irradiant la solution par des éclairs lumineux très brefs émis par un tube à décharge dans l'hydrogène [25], le rayonnement de longueur d'onde désirée étant isolé à l'aide d'un monochromateur ; les paramètres caractéristiques de  $F(t)$  sont alors obtenus à l'aide d'une méthode décrite ailleurs [23], [26].

Connaissant  $F(t)$ , on peut décomposer la scintillation en ses deux signaux. Pour cela, on effectue d'abord la convolution  $R(t) * F(t)$ , quantité proportionnelle à  $J_p(t)$  ; la courbe ainsi obtenue est ensuite superposée à celle représentative de l'intensité  $J(t)$  de la radioluminescence totale observée (Fig. 2), de façon à ce que, dans la région où l'émission différée est négligeable (au début de la scintillation et à son maximum), les deux graphiques soient confondus. En soustrayant alors la composante rapide de l'intensité totale, on a le signal retardé  $J_d(t)$ .

**3. Résultats expérimentaux.** — L'origine de la composante lente a été précisée en comparant les courbes de déclin de la radioluminescence des solvants purs à celles des solutions, puis en examinant l'influence de la concentration en soluté sur le rapport  $L_p/L_d$ . Nous avons également déterminé les valeurs des paramètres  $t_a$  et  $t_b$  pour les différents scintillateurs étudiés.

**3.1 RADIOLUMINESCENCE DES LIQUIDES PURS.** — Sur la figure 3, nous avons représenté les courbes

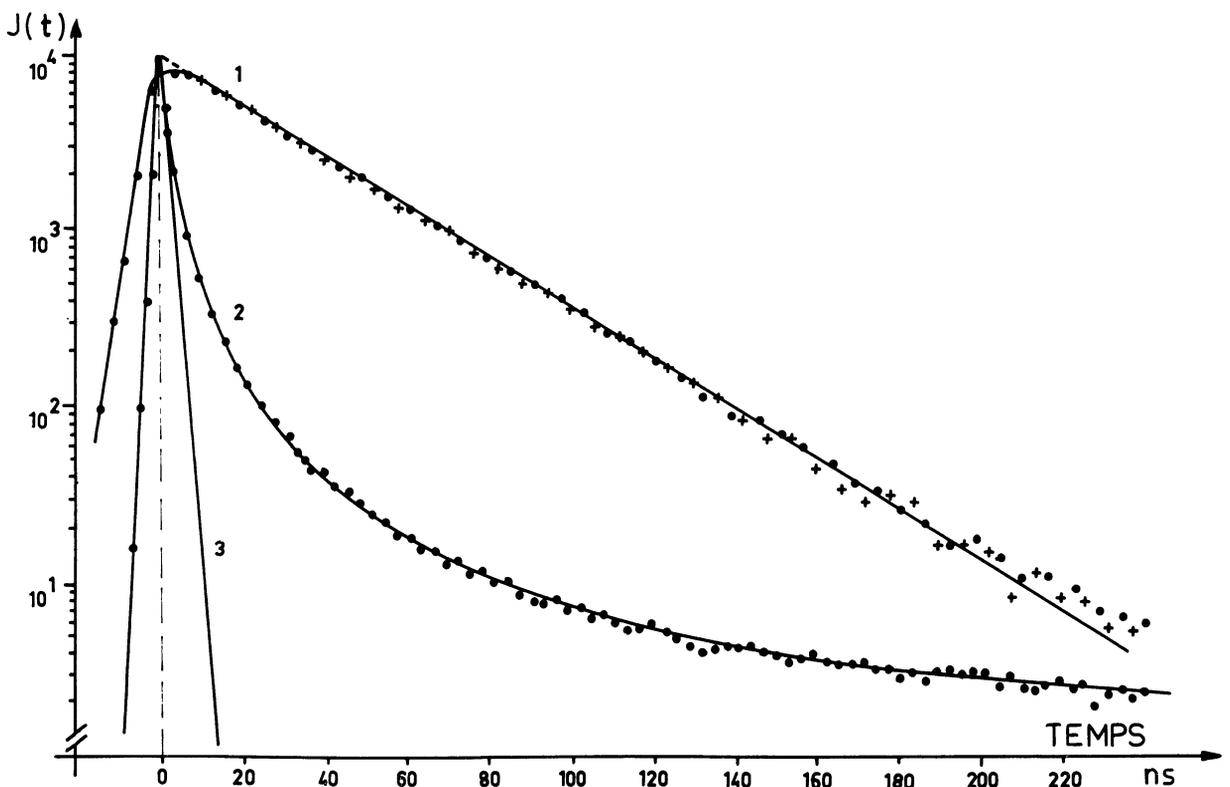


FIG. 3. — Courbes de déclin de la fluorescence et de la radioluminescence.

- |                |   |                              |  |
|----------------|---|------------------------------|--|
| 1. benzène pur | { | ..... excitation $\beta$     | 2. benzène-PPD (20 g/l) ..... excitation $\beta$ .           |
|                |   | +++ excitation U-V (250 nm). | 3. benzène-PPD (20 g/l) ——— décroissance de la fluorescence. |

relatives au benzène, en absence et en présence de PPD (20 g/l). A titre de comparaison, nous donnons également les décroissances de la fluorescence observée lorsqu'on excite le solvant dans sa première bande d'absorption par de la lumière ultra-violette.

On constate que la composante différée n'apparaît pas dans le cas du benzène pur, dont la loi d'émission sous irradiation  $\beta$  est identique à celle de la fluorescence ; la même observation a été faite avec le toluène. Par contre, avec les solutions contenant le soluté, la composante lente est nettement visible, ce qui indique clairement que le signal retardé émis par les scintillateurs liquides est consécutif à une interaction entre les états triplets du soluté et non du solvant. De plus, la similitude des courbes de décroissance (Fig. 3, courbe 1) de la scintillation et de la fluorescence des liquides purs permet de conclure que la durée de vie  $\tau_{TS}$ , dans la relation (2), est inférieure à une centaine de nanosecondes, ce qui n'est pas en contradiction avec les valeurs inférieures à 20 ns données par d'autres auteurs [13]-[17]. La constante de temps (1,3  $\mu$ s) publiée par Dupont et coll. [2], [10] doit donc, comme le supposait Birks [11], [12], être assimilée à celle de la désactivation des états triplets du soluté, l'ordre de grandeur étant bien celui obtenu dans le cas de nombreuses substances aromatiques présentes à faible concentration [21], [22]. Notons que cette grande valeur de  $\tau_{TF}$  explique l'importance du signal différé observé pour les solutions binaires et le fait que ce dernier ne varie que lentement avec le temps.

3.2 RADIOLUMINESCENCE DES SOLUTIONS. — Une fois la scintillation décomposée en ses deux signaux, on peut déterminer les paramètres  $t_a$  et  $t_b$  pour chaque solution en comparant  $J_d(t)$  à un réseau d'histogrammes tracés après calcul du double produit de composition de  $R(t)$  par l'expression de la désexcitation du soluté et par celle de la forme asymptotique  $f(t)$ , pour différentes valeurs de  $t_a$  et  $t_b$ . Pour  $f(t)$ , nous avons utilisé la relation (3) car, comme nous venons de le voir, la durée de vie  $\tau_{TF}$  est grande devant le temps de mesure. Les quantités  $t_a$  et  $t_b$ , trouvées pour chaque système (en choisissant celles donnant le meilleur accord entre les résultats expérimentaux et ceux du calcul), sont rassemblées dans les tableaux I et II. Remarquons que dans le cas où la teneur en soluté est faible (< 5 g/l), nous avons indiqué entre parenthèses les valeurs de  $t_a$  et  $t_b$  permettant le mieux de rendre compte des courbes expérimentales, bien que l'expression (3) ne soit plus applicable en toute rigueur.

Quant au rapport  $L_p/L_d$ , il a été déterminé par intégration des intensités émises dans les deux composantes. Pour  $L_d$ , il faut introduire un facteur de correction, car l'échelle de temps explorée ne couvre pas toute la scintillation ; nous avons donc calculé, en tenant compte des valeurs obtenues pour  $t_a$  et  $t_b$ , le rapport des nombres de photons émis pendant toute la durée de la décroissance et pendant l'intervalle

TABLEAU I

*Temps de relaxation  $t_a$  et  $t_b$  et rapports  $L_p/L_d$  pour différentes solutions*

Solution	Concentration en soluté (g/l)	$t_a$ (ns)	$t_b$ (ns)	$L_p/L_d$
Benzène-PPD	1,25	(5)	(3,5)	20
	5	5	3	6
	20	5	2,5	3
	40	5	2,5	3
	80	5	2,5	3
Benzène- $\alpha$ -NPO	1,25	(4)	(4)	6
	2,5	(4)	(4)	5
	5	4	3	3,5
	15	4	2,6	3,9
	30	4	2,6	3
Benzène deutéré- $\alpha$ -NPO	5	4,5	2,25	2,8
	15	5	2,9	3
	30	5	2,9	2,4
Toluène- $\alpha$ -NPO	1,25	(4,5)	(3,5)	6
	2,5	(3)	(2,3)	4,6
	5	3	2	4
	15	3	2,6	3,8
	30	3	2,6	3,2

TABLEAU II

*Temps de relaxation  $t_a$  et  $t_b$  et rapports  $L_p/L_d$  pour différentes solutions de  $\alpha$ -NPO (5 g/l)*

Solvant	$t_a$ (ns)	$t_b$ (ns)	$L_p/L_d$
Benzène	4	3	3,5
Benzène deutéré	4,5	2,8	2,8
Toluène	3,2	2	4
Toluène deutéré	2,2	1,4	3
<i>p</i> -xylène	4	2,5	3,5
Mésitylène	3	2	3,5

de temps considéré. Dans nos conditions de mesures, ce facteur de correction était de l'ordre de 1,2 et ne variait pratiquement pas avec  $t_a$  et  $t_b$ . Les quantités  $L_p/L_d$  ainsi évaluées dépendent donc peu de ces paramètres et de la forme du signal différé : cette façon d'opérer reste valable aux faibles concentrations en soluté. Les valeurs (\*) de  $L_p/L_d$  (Tableaux I et II) trouvées par cette méthode sont en bon accord avec celles que l'on peut déduire par un autre procédé décrit ailleurs [2], [5].

On a vérifié qu'expérimentalement les courbes de décroissance étaient parfaitement reproductibles. Compte tenu des incertitudes liées à la méthode d'exploitation, on estime que l'erreur sur les valeurs

(\*) La divergence entre les valeurs de  $L_p/L_d$  que nous donnons ici et celles présentées précédemment [27] s'explique par le fait que nous avons assimilé la fonction de réponse à une courbe de Gauss d'écart-type égal à 3 ns, alors qu'en réalité  $R(t)$  est moins large et présente une descente plus rapide.

numériques des tableaux I et II est de l'ordre de 20 %.

**4. Discussion des résultats.** — 4.1. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SOLUTÉ SUR LE RAPPORT  $L_p/L_d$ . — Le tableau I montre que la quantité  $L_p/L_d$  est fonction de la teneur [F] en soluté ; ceci vérifie la relation (6) et confirme le fait que la réaction d'annihilation bimoléculaire  $T_1-T_1$  a lieu entre molécules de soluté et non de solvant. On constate de plus que le rapport  $L_p/L_d$  devient pratiquement constant aux fortes concentrations en soluté ; comme dans ce cas l'efficacité  $\varepsilon_s$  de transfert de l'énergie est très proche de l'unité, on en déduit qu'il en est de même de la grandeur  $\varepsilon_T$ . En posant  $\varepsilon_s/\varepsilon_T = 1$  lorsque  $L_p/L_d$  a atteint sa valeur limite, on peut tracer la variation de  $\varepsilon_s/\varepsilon_T$  avec [F] (Fig. 4a) : on voit qu'on a la même courbe pour  $\alpha$ -NPO dans le benzène et le toluène. Connaissant la variation de  $\varepsilon_s$  en fonction de [F], on peut obtenir aisément celle de  $\varepsilon_T$ . Pour la constante de Stern-Volmer  $K$  caractérisant le passage de l'énergie singulet du solvant au soluté, nous avons pris une valeur moyenne de  $1\,600\text{ M}^{-1}$  pour le benzène et le toluène [28]. En ne tenant pas compte du fait que  $K$  diffère légèrement d'un solvant à l'autre, l'erreur sur  $\varepsilon_s$  est de l'ordre de 3 % à 1,5 g/l, ce qui est négligeable devant l'incertitude sur  $L_p/L_d$ . Sur la figure 4b, nous avons représenté la variation, en fonction de [F], des efficacités  $\varepsilon_s$  ainsi calculées et des valeurs de  $\varepsilon_T$  que l'on peut ensuite déduire du rapport  $\varepsilon_s/\varepsilon_T$ . Nous

avons constaté que  $\varepsilon_T$  obéit à la loi de Stern-Volmer avec une constante  $\tau_{TS} k'_t = 350 \pm 100\text{ M}^{-1}$ ,  $k'_t$  désignant la constante cinétique de transfert de l'énergie des états triplets du solvant au soluté.

Ce dernier résultat est compatible avec les données actuelles sur la durée de vie de l'état triplet du benzène. En effet, si on admet que la réaction de capture de l'énergie de l'état  $T_1$  du solvant par le soluté est contrôlée par un processus de diffusion de coefficient  $D$ , on a :

$$k'_t = \frac{4\pi ND R_0}{1\,000 \cdot 2},$$

$N$  représentant le nombre d'Avogadro et  $R_0$  la distance entre molécules de donneur et d'accepteur pour laquelle la probabilité de transfert est égale à celle de la désactivation spontanée du donneur. Dans notre cas,  $D = A_S + D_F$  où  $A_S$  est le coefficient de diffusion des états triplets du solvant, lequel doit être supérieur à celui  $D_S$  de déplacement matériel car il est raisonnable d'admettre l'existence d'une migration de l'énergie triplet dans le solvant. En adoptant pour  $R_0$  la valeur de 13 Å, compatible avec un mécanisme d'échange et déduite par Inokuti et Hirayama [29] des résultats de Ermolaev, et avec  $D_S = 2,25 \times 10^{-5}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [30] et  $D_F = 10^{-5}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [31] (cas des solutions de  $\alpha$ -NPO dans le benzène), on trouve  $k'_t \geq 1,6 \times 10^{10}\text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Avec  $\tau_{TS} k'_t \approx 350\text{ M}^{-1}$ , on en déduit que la durée de vie de l'état triplet du benzène doit être inférieure ou égale à une vingtaine de ns, résultat en accord avec ceux mentionnés plus haut.

4.2 VALEURS DE  $t_a$  ET  $t_b$ . — Le fait que  $\varepsilon_T$  tende vers l'unité aux fortes concentrations en soluté justifie l'approximation utilisée lors de l'étude cinétique et par conséquent l'emploi de l'expression (3) pour l'analyse des courbes de décroissance. L'examen des valeurs du paramètre  $t_a$  (Tableau II) montre qu'elles sont peu différentes pour toutes les solutions étudiées, ce qui est en bon accord avec la définition de  $t_a$  (relation (4)). En effet, le rayon  $r_0$  caractérisant l'interaction du rayonnement avec le solvant doit être approximativement le même pour tous les systèmes examinés ; par ailleurs, le coefficient de diffusion  $D_F$  du soluté qui est lié à la viscosité du solvant, varie peu d'un dérivé du benzène à l'autre. A partir des valeurs numériques de  $t_a$  et des coefficients de diffusion  $D_F$  de  $\alpha$ -NPO dans le benzène et le toluène (les seuls à avoir été estimés pour ce soluté et égaux respectivement à  $10^{-5}$  et  $1,25 \times 10^{-5}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [31]), nous avons trouvé que la distance  $r_0$  était voisine de 40 Å. Or nous avons vu que cette grandeur caractérise la distribution latérale des molécules dans l'état triplet, autour de l'axe des zones de forte densité d'activation. Dans le cas d'une irradiation par les rayonnements  $\gamma$  ou  $\beta^-$ , celles-ci doivent donc être créées essentiellement par des électrons secondaires

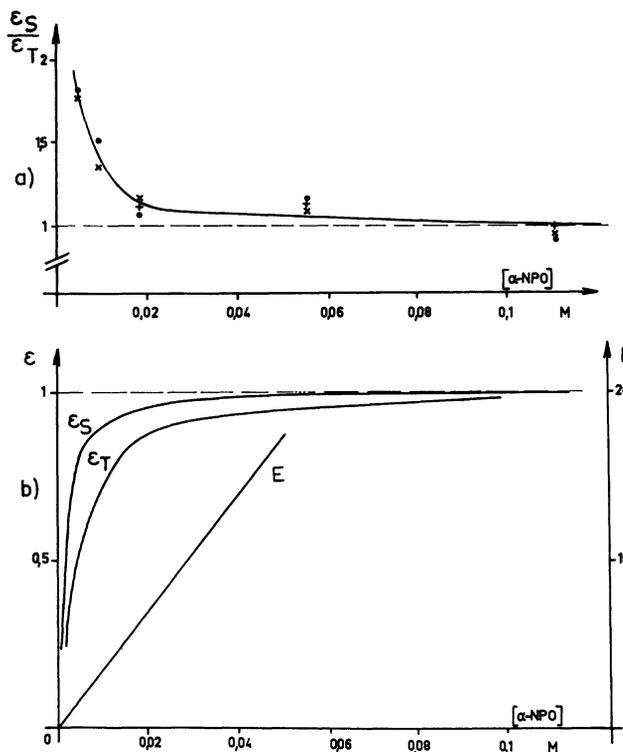


FIG. 4. — Efficacités de transfert (solutions de  $\alpha$ -NPO). a) Variation de  $\varepsilon_s/\varepsilon_T$  en fonction de la concentration en  $\alpha$ -NPO. b) Variation des quantités  $\varepsilon_s$ ,  $\varepsilon_T$  et  $E = [\varepsilon_T^{-1} - 1]^{-1} = \tau_{TS} k'_t [F]$  en fonction de la concentration en  $\alpha$ -NPO.

de faible énergie. Notons que la valeur que nous avons ainsi obtenue pour  $r_0$  est compatible avec certaines données actuelles. En effet, selon des considérations récentes [32], les électrons secondaires résultent principalement d'une auto-ionisation très efficace [33] de niveaux superexcités  $M^{**}$  formés lors de la désactivation des plasmons excités par la particule primaire. Les états  $M^{**}$  ont une énergie moyenne de l'ordre de 20 eV [33]-[35] et les électrons auxquels ils donnent naissance sont donc très peu énergiques, ce qui est en accord avec la faible valeur trouvée pour  $r_0$ . Par ailleurs, celle-ci peut être comparée aux observations d'autres auteurs qui estiment que les électrons lents parcourent environ 40 Å avant d'être fixés sur des pièges physiques [37]-[38].

En ce qui concerne le paramètre  $t_b = [\chi'_{it} \varepsilon_T C_T(0)]^{-1}$  caractéristique du processus d'annihilation bimoléculaire et dans lequel  $C_T(0)$  ne dépend pas de [F], on remarque (Tableau I) qu'il tend à augmenter lorsque la teneur en soluté décroît. Ceci traduit une diminution de l'efficacité de capture de l'énergie triplet du solvant par le soluté, résultat en accord avec la variation de  $L_p/L_d$ . Néanmoins, comme l'expression (3) n'est rigoureusement valable que si le transfert est total et qu'à partir de l'instant où

la diminution de la concentration locale d'excitons a lieu essentiellement par diffusion hors de la trace plutôt que par réaction  $T_1-T_1$ , aucune donnée quantitative ne peut être déduite des valeurs expérimentales de  $t_b$  [2], [6].

**Conclusion.** — Il résulte de ce travail que, en raison de la faible durée de vie de l'état triplet du solvant, la composante différée émise par les solutions aromatiques liquides est due à une annihilation bimoléculaire entre deux états triplets les plus bas du soluté. Le principal argument expérimental en faveur de cette description est la variation du rapport  $L_p/L_d$  avec la teneur en substance dissoute, résultat qui nous a permis de plus d'estimer la constante de Stern-Volmer du transfert d'énergie triplet-triplet à environ  $350 M^{-1}$  dans le cas du benzène et du toluène. Cette donnée implique une constante de temps de décroissance de l'état  $T_1$  du benzène inférieure ou égale à une vingtaine de ns en accord avec des publications récentes. Enfin, les valeurs obtenues pour le paramètre  $t_a$  indiquent que les zones de forte densité d'activation sont peu étendues et sont dues au ralentissement d'électrons secondaires de faible énergie.

#### Bibliographie

- [1] VOLTZ R. et LAUSTRIAT G., *J. Physique* **29** (1968) 159.
- [2] VOLTZ R., DUPONT H. et LAUSTRIAT G., *J. Physique* **29** (1968) 297.
- [3] PARKER C. A. et HATCHARD C. G., *Proc. R. Soc. A* **269** (1962) 574.
- [4] GERVAIS DE LAFOND Y., Thèse 3<sup>e</sup> Cycle, Toulouse, 1962.
- [5] VOLTZ R., Thèse Sc. Phys., Strasbourg, 1965.
- [6] VOLTZ R., « Actions Chimiques et Biologiques des Radiations » (M. Haïssinsky éd.), Masson, Paris, **13** (1969) p. 1.
- [7] BOLLINGER L. M. et THOMAS G. E., *Rev. Sci. Instrum.* **32** (1961) 1044.
- [8] WEISS J., *Z. Phys.* **203** (1967) 37.
- [9] SCHMILLEN A. et KRAMER K., *Z. Naturforsch.* **16A** (1961) 1192.
- [10] DUPONT H., PFEFFER G., LAUSTRIAT G. et COCHE A., *Nucl. Instr. Meth.* **47** (1967) 93.
- [11] BIRKS J. B., *Chem. Phys. Lett.* **7** (1970) 293.
- [12] BIRKS J. B., « Organic Scintillators and Liquid Scintillation Counting » (D. L. Horrocks, Chen-Tzu-Peng éd.), Academic Press, New York, 1971, p. 3.
- [13] WILKINSON F. et DUBOIS J. T., *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 377.
- [14] CUNDALL R. B. et GRIFFITHS P. A., *Trans. Faraday Soc.* **61** (1965) 1968.
- [15] CUNDALL R. B., EVANS G. B., GRIFFITHS P. A. et KEENE J. P., *J. Phys. Chem.* **72** (1968) 3871.
- [16] BENSASSON R. V., RICHARDS J. T. et THOMAS J. K., *Chem. Phys. Lett.* **9** (1971) 13.
- [17] BAXENDALE J. H. et FITI M., *Faraday Trans. II* **68** (1972) 218.
- [18] SPURNY F., *Coll. Czech. Chem. Comm.* **35** (1970) 2.
- [19] KUPPERMANN A. et BELFORD G. G., *J. Chem. Phys.* **36** (1962), 1412.
- [20] KUPPERMANN A. et BELFORD G. G., *J. Chem. Phys.*, **36** (1962) 1427.
- [21] BIRKS J. B., « Photophysics of Aromatic Molecules », Wiley-Interscience, New York et Londres, 1970.
- [22] PARKER C. A., « Photoluminescence of Solutions », Elsevier Publishing Comp., New York, 1968.
- [23] PFEFFER G., Thèse Sc. Phys., Strasbourg, 1965.
- [24] MIEHE J. A., AMBARD G., ZAMPACH J. et COCHE A., *IEEE Trans. Nucl. Science NS-17* (1970) 115.
- [25] PFEFFER G., LAMI H., LAUSTRIAT G. et COCHE A., *Nucl. Instr. Meth.* **23** (1963) 74.
- [26] LAMI H., PFEFFER G. et LAUSTRIAT G., *J. Physique* **27** (1966) 398.
- [27] FUCHS C., HEISEL F., VOLTZ R. et COCHE A., « Organic Scintillators and Liquid Scintillation Counting » (D. L. Horrocks, Chen-Tzu-Peng éd.), Academic Press, New York, 1971, p. 171.
- [28] VOLTZ R., KLEIN J., HEISEL F., LAMI H., LAUSTRIAT G. et COCHE A., *J. Chim. Phys.* **63** (1966) 1259.
- [29] INOKUTI M. et HIRAYAMA F., *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 1978.
- [30] MC CALL D. W. et DOUGLAS D. C., *J. Phys. Chem.* **71** (1967) 987.
- [31] TANIELIAN G., Proc. of the International Conference on Luminescence, Budapest, 1966.
- [32] VOLTZ R., « International Discussion on Progress and Problems in Contemporary Radiation Chemistry », Prague, 1971, Vol. 1, p. 139.
- [33] FUCHS C., Thèse Sc. Phys., Strasbourg, 1972.
- [34] SWANSON N. et POWELL C. J., *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 630.
- [35] LAVILLA R. E. et MENDLOWITZ H., *J. Physique* **25** (1964) 114.
- [36] SWANSON N. et POWELL C. J., *Phys. Rev.* **145** (1966) 195.
- [37] BULLOT J. et ALBRECHT A. C., *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 2220.
- [38] BERNAS A. et GRAND D., *J. Chim. Phys.* **67** (1970) 566.