

K31

Jacek FILIPECKI

Instytut Fizyki, Akademia im. J. Długosza, al. Armii Krajowej 13/15, 42 200 Częstochowa

Wyznaczanie objętości swobodnych w polimerach za pomocą anihilacji pozytonów

Streszczenie

W pracy przedstawiono technikę eksperymentalną wykorzystania zjawiska anihilacji pozytonów do wyznaczania objętości swobodnych w polimerach. W tym celu zastosowano metodę spektroskopii czasów życia pozytonów. Z uzyskanego widma czasów życia pozytonów wyodrębnia się składową związaną z anihilacją ortopozytu o-Ps. Zgodnie z modelem zaproponowanym przez Tao [1] i Eldrupa [2], czas życia pozytonów wynikający z anihilacji o-Ps jest związany bezpośrednio ze średnim promieniem objętości swobodnej w badanym polimerze.

Wprowadzenie

Anihilacją nazywamy proces transformacji masy w energię promieniowania będący wynikiem oddziaływania cząstki z antycząstką. Podczas takiego procesu muszą być spełnione wszystkie prawa zachowania, czyli prawo zachowania energii, pędu, momentu pędu, ładunku i parzystości. Zatem w procesie anihilacji pary elektron-pozyton masa tych cząstek jest zamieniana na równoważną energię fotonów gamma. Stąd też badanie fotonów powstałych w wyniku procesu anihilacji dostarcza informacji o stanie anihilującej pary pozyton-elektron [3, 4]. Można wyróżnić dwa podstawowe typy anihilacji:

1. gdy orientacja spinów elektronu i pozytonu jest antyrównoległa, to z zasady zachowania energii, pędu i parzystości następuje emisja parzystej liczby kwantów.
2. gdy orientacja spinów elektronu i pozytonu jest równoległa, to z zasady zachowania energii, pędu i parzystości następuje emisja nieparzystej liczby kwantów.

Oprócz anihilacji swobodnej może istnieć także anihilacja pozytonu z elektronem w stanie związanym (pozyt). Pozyt można rozpatrywać jako układ analogiczny do atomu wodoru, w którym proton został zastąpiony pozytonem. Jego masa jest połową masy zredukowanej atomu wodoru, promień dwukrotnie

wiekszy niż atomu wodoru, a energia wiązania pozytu jest dwukrotnie mniejsza niż energia wiązania wodoru.

Dla ciał stałych teoretyczny model powstawania pozytu przedstawił O.E. Mogensen w 1974 roku [5]. Zgodnie z tym modelem pozyton wytraca ostatnie 100 – 200 eV energii na jonizację cząstek ośrodka. Uwolnione elektrony posiadają energię 10 – 50 eV. Przebywając pewną drogę elektrony te termalizują się. Mogensen założył, że drogi elektronów i pozytonów w końcowym etapie termalizacji są tego samego rzędu i wtedy właśnie może powstać pozyt. Pozyt może istnieć w stanie para i orto.

Parapozyt jest w stanie singletowym, taki stan jest wówczas gdy spiny pozytonu i elektronu są przeciwnie skierowane, a wypadkowy spin równy jest zeru. Gdy pozyt jest w stanie singletowym 1S_0 (parapozyt), ulega anihilacji dwukwantowej. Średni czas życia parapozytu obliczony teoretycznie jest równy $1,25 \cdot 10^{-10}$ s.

Ortopozyt jest w stanie tripletowym (najniższy taki stan 1^3S_1) i wtedy mamy do czynienia z anihilacją trójkwantową. Obliczony średni czas życia ortopozytu wynosi $1,4 \cdot 10^{-7}$ s. Z obliczeń wynika, że w przypadku utworzenia pozytu prawdopodobieństwo powstania ortopozytu (o-Ps) jest trzykrotnie większe od prawdopodobieństwa powstania parapozytu (p-Ps).

Jednakże istnieją liczne oddziaływania pozytu z materią, które powodują, że stosunek liczby atomów o-Ps do liczby atomów p-Ps w momencie anihilacji może być różny od trzech. Procesy prowadzące do zmiany tego stosunku nazywa się procesami gaszenia pozytu. Podstawowym procesem gaszenia pozytu jest proces „pick-off”.

Polega on na tym, że pozyton związany z elektronem w atomie pozytu nie anihiluje z tym elektronem, lecz z jednym z elektronów otoczenia. Następuje tutaj zerwanie wiązania pozytu i natychmiastowa anihilacja pozytonu z elektronem wywołującym to zerwanie. Ze względu na krótki czas życia parapozytu, proces ten dotyczy głównie ortopozytu. Anihilacja ortopozytu poprzez proces „pick-off” prowadzi zwykle do emisji dwóch kwantów gamma, jako że anihilacja pozytonu z elektronem wywołującym ten proces jest anihilacją swobodną. Konsekwencją wystąpienia procesu „pick-off” jest skrócenie średniego czasu życia o-Ps do wartości rzędu 10^{-9} s.

Eksperyment i wyniki

Pomiary czasów życia pozytonów przeprowadzono za pomocą spektrometru firmy ORTEC, opartego na zasadzie „start-stop” [3, 14] o zdolności rozdzielczej 270 ps. Badana próbka wraz ze źródłem pozytonów, którym był izotop sodu Na^{22} o aktywności 500Bq, tworzyła układ tzw. „sandwich”. Typowe widmo czasów życia pozytonów obliczone za pomocą programu LT [15] zawierało trzy wykładnicze składowe, odpowiadające anihilacji swobodnej e^+ , p-Ps i o-Ps.

Każda składowa jest określona przez średni czas życia i prawdopodobieństwo anihilacji.

Chcąc uzyskać poprawną informację o strukturze materiału poprzez analizę czasów życia anihilujących pozytonów, zakłada się relację pomiędzy czasem życia ortopozytu a rozmiarem swobodnej objętości w polimerze. Takiej relacji dostarcza model, zaproponowany przez Tao [1] i udoskonalony przez Eldrupa [2].

Obszar swobodnej objętości o promieniu R stanowi dla ortopozytu pułapkę, przybliżoną sferyczną studnią potencjału o nieskończonej głębokości. Wewnątrz studni umieszczona została warstwa elektronowa o grubości ΔR (dobrana empirycznie do danych doświadczalnych, grubość warstwy ΔR wynosi 0.166 nm) i stałej gęstości ładunku elektronowego. Anihilacja pozytonu poprzez proces pick-off ortopozytu zachodzi z elektronami znajdującymi się w tej warstwie. Otrzymana na gruncie tego modelu półempiryczna zależność pozwala na powiązanie czasu życia ortopozytu τ_3 z rozmiarami sferycznej średniej objętości swobodnej penetrowanej przez pozyt w polimerze relacją:

$$1/\tau_3 = 2[1 - (R/R + \Delta R) + (1/2\pi)\sin(2\pi R/R + \Delta R)] \quad (1)$$

Równanie (1) stanowi podstawę do określania średniego rozmiaru objętości swobodnej $v_f = 4\pi R^3/3$ w polimerach amorficznych metodą Spektroskopii Czasów Życia Pozytonów.

Natężenie składowej długożyjącej w widmie czasów życia pozytonów I_3 jest związane z koncentracją obszarów luk w próbce. Objętość swobodna względna (f_v) definiowana jako stosunek objętości swobodnej polimeru do objętości makroskopowej, jest wyrażona przez półempiryczną relację, jako [6, 7, 8]:

$$f_v = A I_3 v_f \quad (2)$$

gdzie: $v_f = 4\pi R^3/3$ jest objętością pojedynczej luki sferycznej obliczoną w oparciu o wartość R wyznaczoną z równania (1); I_3 jest natężeniem składowej długożyjącej w widmie czasów życia pozytonów; A jest stałą doświadczalną, która może być określona np. z pomiarów współczynnika rozszerzalności objętości właściwej, poniżej i powyżej T_g [6]. Stała A osiąga wartość 0.001 do 0.002 [9].

Objętość swobodna V_f jest różnicą pomiędzy całkowitą objętością materiału V i objętością V_o zajęta przez molekuly (makrocząsteczki) w temperaturze 0 K w konfiguracji typu ścisłego upakowania [6, 11, 12].

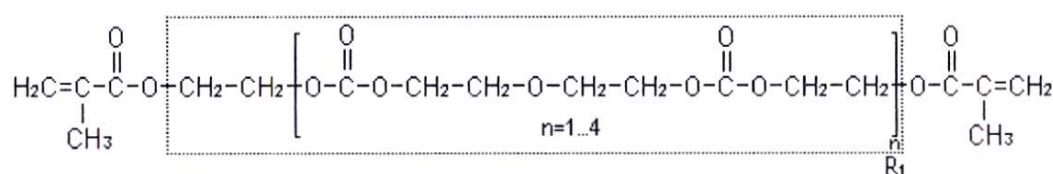
$$V = V_o + V_f, \quad (3)$$

Objętość swobodna V_f może być rozpatrywana jako nadmiar objętości ponad objętość zajęta V_o , pojawiający się w fazie amorficznej.

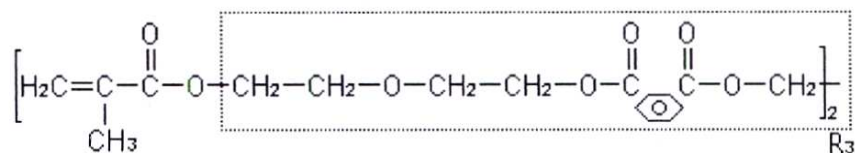
Materiał badawczy

Do badań wybrano kilka pozycji oligoeteroakrylanów fotopolimeryzowanych promieniowaniem z zakresu 300 – 380 nm w temperaturze otoczenia. Jako fotoinicjator stosowany był izobutyłowy eter benzoiny (iBEB). Próbki przygotowano w Ukraińskiej Akademii Poligrafii we Lwowie [13].

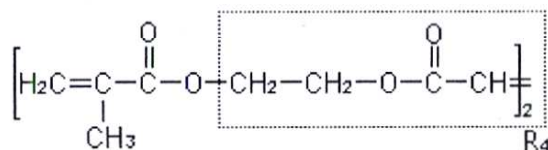
Skład kompozycji oznaczonych jako D-1, D-2, D-4, D-5-1 i D-5-2. podano w tabeli 1. Do badań przygotowano próbki z różnym czasem ekspozycji: $t_e = 1 \text{ min}$; 10 min; 20 min i 30 min.



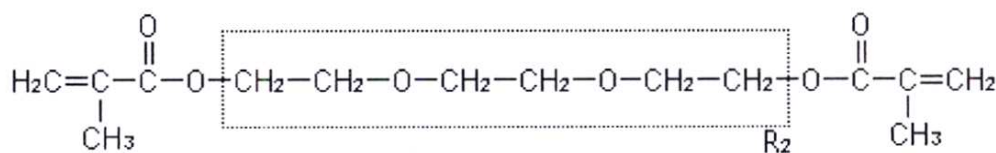
– α , ω -bis-(metakrylooksy-etylenoksy-karbonatoksy) etylen-oksyetylen (OKM-2);



– α -metakrylo- ω -metakrylo dietylenoglikol-oksy-oligo (dietylenoglikol ftalan) (MDF-2);



– eter dimetakrylooksyetylo-maleinowy (DMOEM);



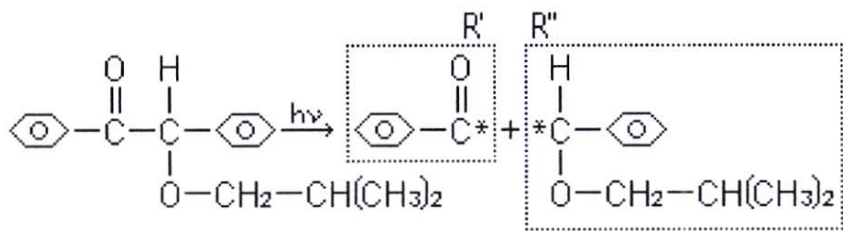
– α -metakrylooksy- ω -metakrylo-oligo(oksyetylen) (TGM-3);

Rys. 1. Wzory strukturalne składników kompozycji fotopolimeryzujących

Wzory strukturalne poszczególnych związków przedstawiono na rys. 1. (R_1 , R_2 , R_3 stanowią bloki oligomerowe nie ulegające przekształceniu w czasie polimeryzacji). Mechanizm fotopolimeryzacji oligomerów wchodzących w skład kompozycji polega na zapoczątkowaniu reakcji przez pochodzące z fotolizy fotoinicjatora rodniki R' i R'' (rys. 2).

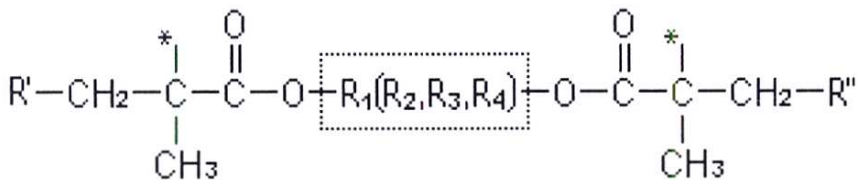
Tabela 1. Skład procentowy poszczególnych kompozycji

Kompozycja	OKM-2	TGM-3	MDF-2	DMOEM	i-BEB
D-1	88.8	10.0	—	—	1.2
D-2	50.0	10.0	38.8	—	1.2
D-4	—	10.0	88.8	—	1.2
D-5-1	—	50.5	—	48.3	1.2
D-5-2	—	10.0	61.7	27.1	1.2



Rys. 2. Reakcja fotolizy fotoinicjatora

Pod wpływem tych rodników oligomery ulegają szybkiej polimeryzacji (utwardzaniu lub sieciowaniu). Zachodzące w ciekłych kompozycjach zjawiska fotosieciowania, prowadzą do powstania stałej fotopolimeryzowanej fazy, o strukturze, której fragment przedstawia rys. 3.



Rys. 3. Fragment struktury otrzymywanych w wyniku fotopolimeryzacji oligomerów

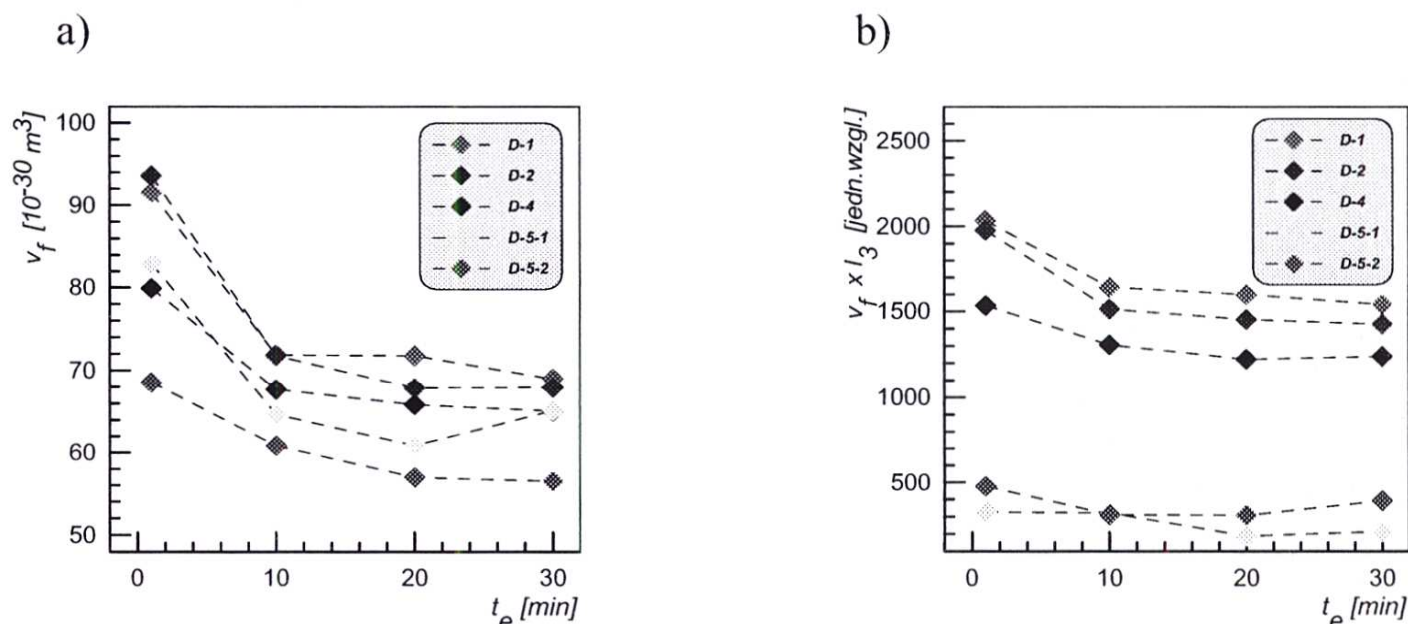
Próbki do badań miały postać krążków o średnicy 1.5 cm i grubości 2 mm.

Wyniki i wnioski

Celem pracy było badanie objętości swobodnych, parametrami mającymi istotne znaczenie były τ_3 oraz I_3 , czyli odpowiednio składowa o najdłuższym czasie życia przypisywana zanikowi ortopozytu (*o*-Ps) przez pick-off w obszarze objętości swobodnej oraz względne natężenie składowej długożyjącej. Dlatego też wartości tych parametrów otrzymane podczas obliczeń numerycznych zostały przedstawione jako wyniki badań (rys. 4).

Wartości średniego promienia objętości swobodnej R obliczono korzystając z równania (1). Za wielkość proporcjonalną do względnej objętości swobodnej

w próbce, zgodnie z równaniem (2), przyjęto iloczyn ($v_f \cdot I_3$), w którym v_f oznacza objętość sferycznego obszaru o promieniu R , określonym wartością τ_3 (równanie 1), a I_3 , odpowiada natężeniu najbardziej długożyjącej składowej w widmach czasów życia. Wartości tego iloczynu obok wartości rozmiaru pojedynczej luki sferycznej również zostały przedstawione w pracy jako rezultaty badań.



Rys. 4. Zmiany średniej objętości swobodnej a) i zmiany względnej objętości swobodnej $v_f I_3$ b) w badanych próbkach w zależności od czasu fotosieciowania t_e . Linia łącząca poszczególne punkty przedstawia jedynie tendencję jaką prezentują punkty pomiarowe. Niepewności pomiarowe są nie większe niż symbole reprezentujące punkty pomiarowe

W rezultacie przeprowadzonych badań stwierdzono, że:

- w badanych materiałach istnieją obszary o wymiarach przewyższających dwie średnice atomu wodoru, gdzie gęstość elektronowa jest obniżona, stanowiące tak zwaną objętość lub przestrzeń swobodną;
- czas naświetlania kompozycji promieniowaniem UV w istotny sposób wpływa na rozmiar objętości swobodnej, dłuższa ekspozycja prowadzi do zmniejszenia średniego promienia objętości swobodnej;
- chemiczna struktura próbek wpływa zarówno na wartość średniej objętości swobodnej, jak i względnej objętości swobodnej, wyraźnie większy udział objętości swobodnej stwierdzono w próbkach mających DMOEM w swoim składzie.

Literatura

1. Tao S.J., *J. Chem. Phys.*, **56**, 5499 (1972).
2. Eldrup M., Lighbody D., Sherwood J.N., *Chem. Phys.*, **63** 51 (1981).
3. Ache H.J., *Angew. Chem. internat. Edit.*, **11** 179 – 199 (1972).

4. West R.N., *Adv. In Phys.* **22** 3 (1973).
5. Jansen P., Eldrup M., Mogensen O.E. and Pagsberg P., *Chem. Phys.* **6** (1974) 265 – 271.
6. Jean C., NATO Advanced Research Workshop, *Advances with Positron Spectroscopy of Surfaces*, Varenna, Italy, July 16 – 17, 1993.
7. Pethrick R.A., *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 1 (1997).
8. Yu Z., McGervey J.D., Jamieson A.M., Simha R., *Macromolecules*, **28** 6268 – 6272 (1995).
9. del Río J., Serna J., Plaza F., Iruin J.J., Nazabal J.L., *Journal of Non-Crystalline Solids*, **287** 100 – 103 (2001).
10. Żuchowska D., *Polimery konstrukcyjne*, WNT, Warszawa 1995.
11. Zallen R., *Fizyka ciał amorficznych*, PWN, Warszawa 1994.
12. Krištiak J., Šauša O., Bandžuch P., Zrubcová J., Bartoš J., *Acta Physica Polonica A*, **95** 596 (1999).
13. Mervinskii R.I., *Fiziko-chimichni osnovi tehnologij formuwannja makro- ta mikroreljefnich nosiw informacij z fotopolimjerizacijnozdatnich materialiw na osnovi oligoefirakrilatiw*, autoreferat pracy habilitacyjnej, Lwiiw 1999.
14. Dryzek J., *Badania defektów sieci krystalicznej metodą anihilacji pozytonów*, IFJ Kraków 1994.
15. Kansy J., *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Research*, **A374**, 235 – 244 (1996).