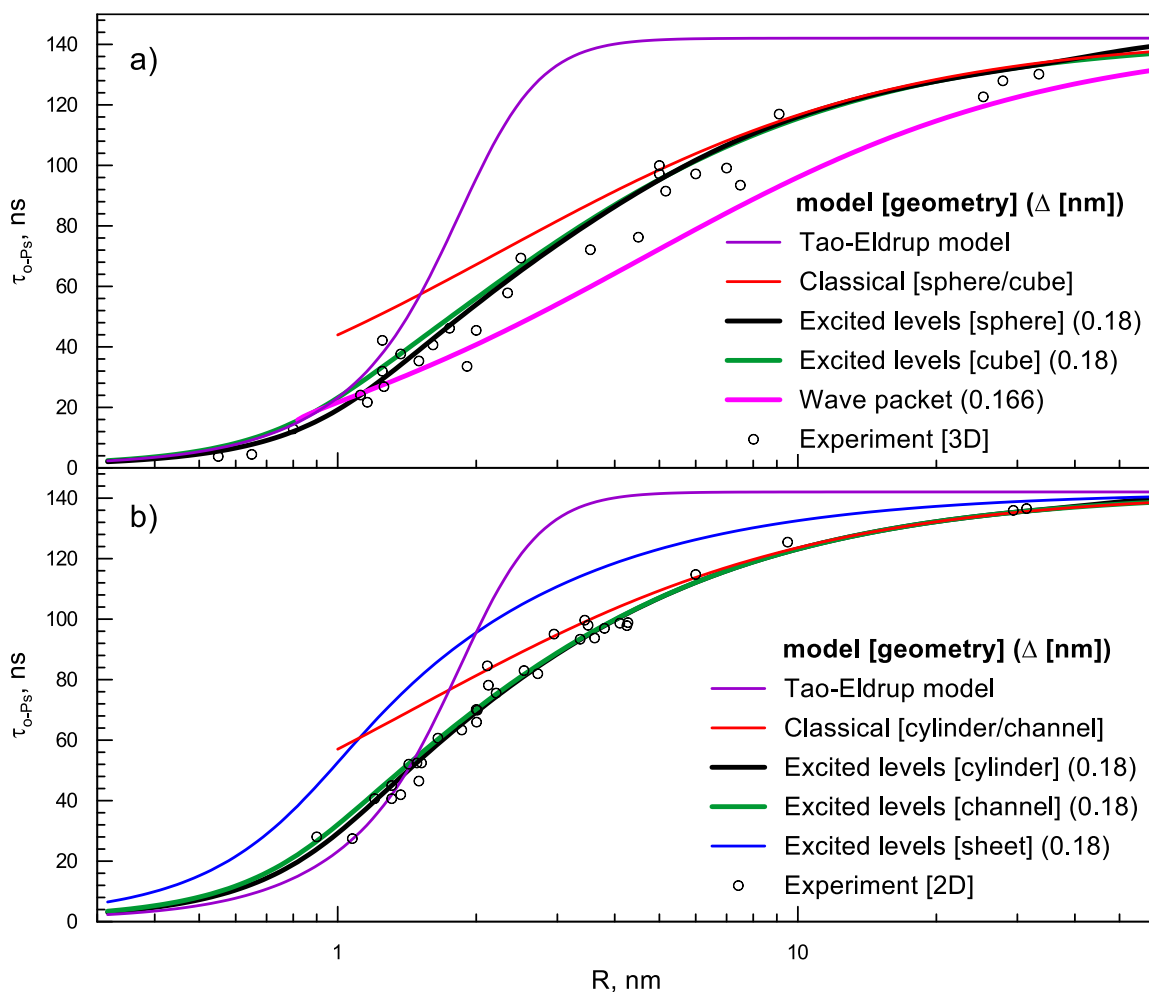


Modele anihilacji pick-off

W materiałach porowatych, o rozmiarach porów znanych na podstawie innych metod, obserwowane są nadspodziewanie krótkie średnie czasy życia orto-pozytu w porównaniu z przewidywaniami klasycznego modelu Tao-Eldrupa [1, 2], który opisuje anihilację orto-pozytu w wyniku procesu pick-off (rys. 4). Dopiero opracowanie modelu, który uwzględnia obsadzenie przez pozyt stanów wzbudzonych w studni potencjału [3], pozwoliło wytłumaczyć wartości średnich czasów życia w porach. Model ten bazuje na modelu Tao-Eldrupa, który ma na celu odtworzenie średniego czasu życia pozbawionej struktury wewnętrznej cząstki o-Ps spułapkowanej w studni potencjału. Szybkość anihilacji o-Ps zależy od prawdopodobieństwa znalezienia go poza granicami pustej przestrzeni, gdzie dostępne są elektrony o antyrównoległym spinie. Nowością w rozszerzonym modelu jest wzięcie pod uwagę prawdopodobieństwa, że w wyniku wzbudzeń termicznych orto-pozyt obsadza stany energetyczne w studni potencjału wyższe niż podstawowy. Prawdopodobieństwo wnikania o-Ps do ośrodka, a tym samym jego stała zaniku jest wówczas większa niż w stanie podstawowym, co skutkuje skróceniem średniego czasu życia. Rozszerzony model dziedziczy przybliżenia i uproszczenia modelu Tao-Eldrupa, takie jak założenie nieskończonej studni potencjału poszerzonej o empirycznie określoną wartość Δ oraz przybliżenie stałej anihilacji w wyniku pick-off $\lambda_b \approx 2 \text{ ns}^{-1}$, wynikające z uśrednienia po stanach orto i para z odpowiednimi wagami. Mimo tak znacznych uproszczeń uzyskiwane wyniki dosyć dobrze zgadzają się z wieloma wynikami doświadczalnymi (rys. 4).

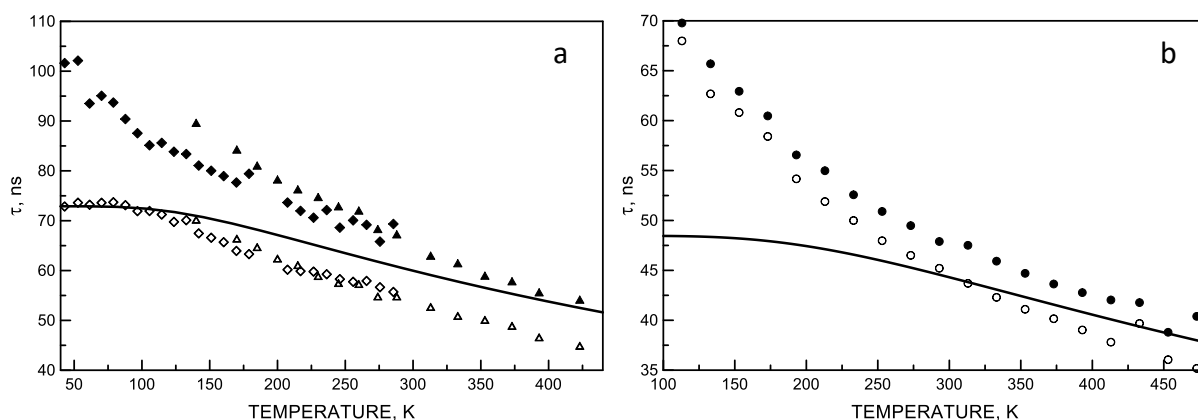


Rys. 1 Średni czas życia o-Ps w funkcji promienia wolnej objętości w 293 K obliczony przy wykorzystaniu różnych modeli pick-off. Krzywe modelowe zostały porównane do zmierzonych dla porowatych krzemionek danych eksperymentalnych pochodzących z (a) [4, 5] skorygowanych zgodnie z [6] oraz [7-9] (b) [10-12]. Zależność między bokiem sześciangu/kanalu o przekroju kwadratowym a promieniem sfery/cylindra wynosi $a = 2R$. Rysunek z pracy [13].

Rozszerzony model Tao-Eldrupa wymaga rachunków numerycznych co czyni go niezbyt wygodnym w stosowaniu. Zapewne to stało się przyczyną poszukiwania prostszych rozwiązań. Został między innymi zaproponowany model, w którym sferyczną lub cylindryczną wolną objętość zastąpiono sześcianiem lub kanałem o kwadratowym przekroju [6]. Inne podejście było zmodyfikowaną wersją klasycznego przybliżenia odbijającej się cząstki, w którym jest ona zastąpiona pakietem falowym o skończonych rozmiarach [14]. Ponieważ publikacje prezentujące te modele nie zawierały porównania z wynikami bazującymi na innych modelach, zebraliśmy dostępne dane doświadczalne, które następnie porównaliśmy z wynikami poszczególnych modeli [13] (rys. 4). Wyniki pozwoliły stwierdzić, że:

- Klasyczny model odbijającej się cząstki (prawdopodobieństwo anihilacji jest proporcjonalne do liczby zderzeń o-Ps ze ścianami poru) daje dobre przybliżenie tylko dla dużych porów ($R > 10$ nm).
- Model pakietu falowego [14], którego parametry empiryczne dopasowane zostały do nieprawidłowych danych doświadczalnych daje znacznie zaniżone wyniki. Korygowanie tych parametrów jest niecelowe, ponieważ nie może on zostać zastosowany do całego przedziału obserwowanych średnich czasów życia.
- W modelach uwzględniających energetyczne stany wzbudzone w zakresie mezoporów ($R > 1$ nm) uzyskiwane są zbliżone wyniki niezależnie od założenia kształtu kulistego lub sześciennego. Jednak w zakresie mikroporów ($R < 1$ nm) rozbieżność średnich czasów życia przekracza nawet 20%.
- Bardzo duże znaczenie ma wybór pomiędzy kształtem wolnej objętości zamkniętym (kula, sześcian), kanałowym lub warstwowym. W przypadku porów otwartych, analogicznie jak w metodzie sorpcji azotu, zazwyczaj najlepszym przybliżeniem jest kanał.

Aby ułatwić korzystanie z wyników rozszerzonego modelu Tao-Eldrupa ze sferyczną/cylindryczną wolną objętością, opracowałem, a następnie opublikowałem w Internecie program napisany w środowisku MATLAB [15]. Program ten pozwala obliczać średnie czasy życia dla wszystkich proponowanych w modelach kształtów wolnych objętości oraz dowolnie dobierać parametr empiryczny Δ .



Rys. 2 Średni czas życia długożyciowej składowej w funkcji temperatury dla (a) szkła Vycor, (b) krzemionki zsyntetyzowanej na bazie polimerowej matrycy. Puste symbole – średni czas życia w wierzchołku rozkładu, pełne

symbole – wartość średnia rozkładu. Linie zostały wyznaczone na podstawie rozszerzonego modelu Tao-Eldrupa przy założeniu (a) $R = 1,70$ nm, (b) $R = 1,30$ nm. Rysunek z pracy [16].

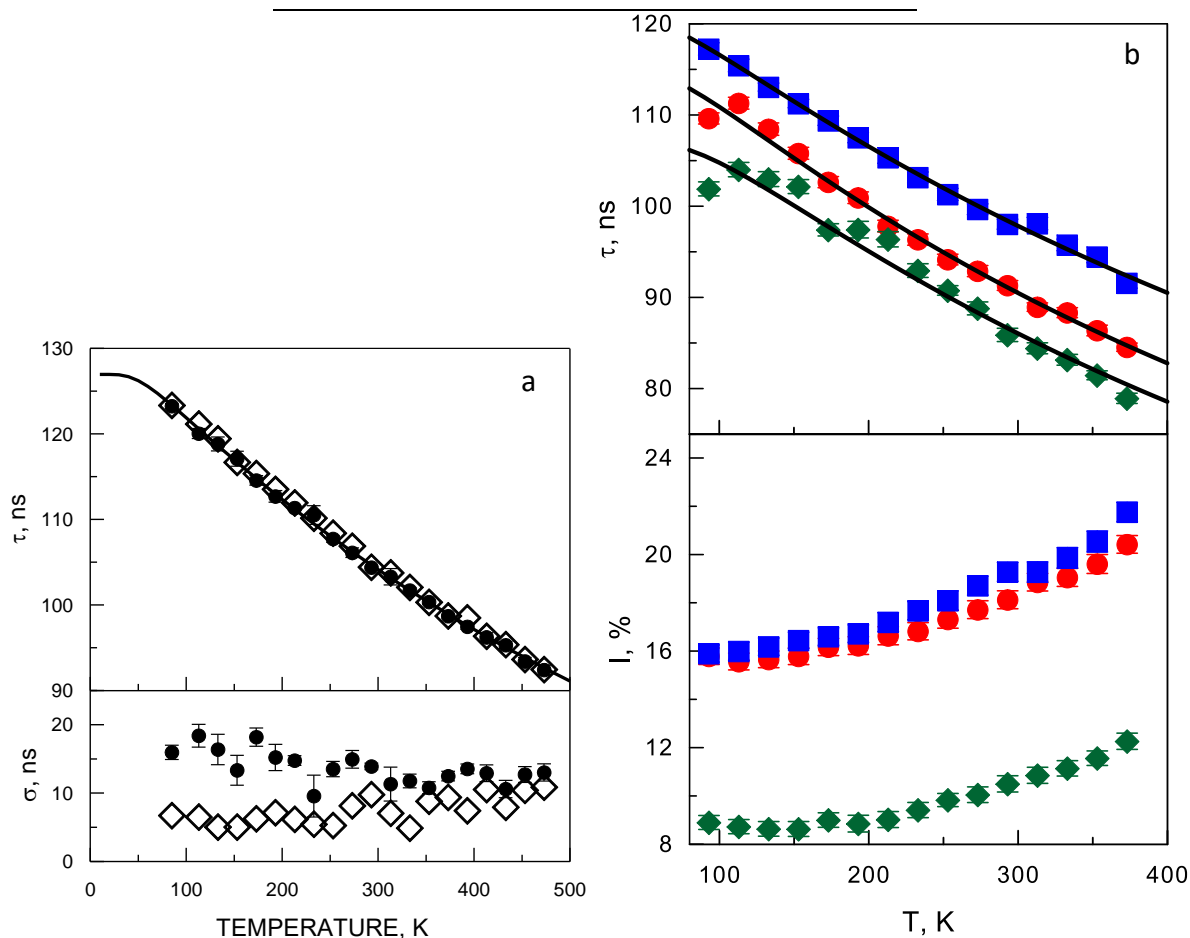
Z rozszerzonego modelu Tao-Eldrupa wynika zależność średniego czasu życia od temperatury, spowodowana zmieniającym się z temperaturą prawdopodobieństwem obsadzenia stanów wzbudzonych cząstki w studni potencjału. Wyniki doświadczalne potwierdzają przewidywaną tendencję świadcząc o słuszności założeń modelu. Jednak ilościowe porównanie przewidywań modelu z obserwowanymi średnimi czasami życia niejednokrotnie ujawnia znaczne różnice między tymi wartościami, nawet jeżeli zostaną uwzględnione rozbieżności między wartością średnią i maksimum rozkładu średnich czasów życia (rys. 5). W niektórych przypadkach zaobserwowane niezgodności mogą zostać wytłumaczone inną niż założona geometrią porów (rys. 5a), lecz w wielu przypadkach rozbieżności są zbyt duże aby wystarczyła korekta kształtu poru (rys. 5b). Szczególnie charakterystyczne wydłużenie średniego czasu życia w niskich temperaturach wymaga uwzględnienia procesów innych niż pick-off. Problem ten będzie rozważany w dalszej części obecnego opracowania.

Innym czynnikiem, który może prowadzić do niezgodności przewidywań modelu i wyników doświadczalnych jest nieprawidłowa wartość parametru Δ . Wartość $\Delta = 0,166$ nm, wyznaczona dla małych wolnych objętości głównie na podstawie badań materiałów organicznych [17], okazała się nieprawidłowa dla materiałów porowatych opartych na krzemionce. Znacznie lepszą zgodność modelu z doświadczeniem uzyskano w tym przypadku dla wartości $\Delta = 0,19$ nm [3] lub $\Delta = 0,18$ nm [6]. Dowodzi to, że wartość Δ nie jest uniwersalna i może być stała jedynie w obrębie ograniczonej klasy materiałów o zbliżonej gęstości elektronowej. Zatem konieczne staje się dostosowanie tego parametru do badanego materiału. Niestety często trudno jest uzyskać serię wykonanych z tego samego materiału próbek o różnych rozmiarach porów, która jest niezbędna do kalibracji na zasadzie przedstawionej na rys. 4. Dlatego zaproponowaliśmy wykorzystanie przedstawionych powyżej własności pozytu spułapkowanego w studni potencjału, aby wykonywać kalibrację parametru Δ opierając się na wynikach zależności średniego czasu życia od temperatury [18-20]. Metoda testowana była na porowatych polimerach oraz polimerowo-krzemionkowych materiałach kompozytowych (rys. 6), dla których zależności temperaturowe nie wykazywały rozbieżności z modelem (rys. 5). Uzyskane wyniki pozwoliły stwierdzić zróżnicowanie wartości Δ od 0,15 nm dla materiałów polimerowych po 0,165 nm, gdy na powierzchni porów wzrastał udział krzemionki (tabela 1). Zaobserwowana zależność świadczy o możliwości zastosowania PALS jako próbnika nie tylko rozmiaru porów, ale również względnych zmian gęstości elektronowej materiału budującego ich ściany, od której zależy wartość Δ . Interpretacja tych wyników może pozwolić na określanie zmian składu materiału w trakcie jego modyfikacji lub degradacji w niesprzyjającym środowisku. Jednocześnie określono rozmiary porów, których nie udało się w wiarygodny sposób zmierzyć za pomocą innych metod (np. wskutek niezamkniętej pętli histerezy izoterm azotu).

Tabela 1 Promienie mezoporów oraz wartości parametru Δ wyznaczone w wyniku dopasowania krzywej uzyskanej na podstawie rozszerzonego modelu Tao-Eldrupa do danych doświadczalnych przedstawionych na rys. 6b. Tabela z pracy [19].

Nazwa próbki	R, nm	Δ , nm
składowa z rozkładem (średnia wartość czasu życia)		
XAD7HP	2,57(36)	0,154(10)

XAD-SiA	2,05(24)	0,157(10)
XAD-SiB	2,50(27)	0,165(11)
składowa dyskretna		
XAD7HP	2,67(8)	0,154(2)
XAD-SiA	2,24(5)	0,160(2)
XAD-SiB	2,57(7)	0,164(2)



Rys. 3 Zależność od temperatury średniego czasu życia τ , natężenia I oraz szerokości rozkładu długożyciowej składowej σ w (a) kopolimerze porowatym (b) polimerze (kwadraty), materiale kompozytowym zsyntetyzowanym w środowisku kwaśnym (diamenty) i zasadowym (koła). Symbole pełne – wartości wyznaczone za pomocą programu LT, symbole otwarte – za pomocą MELT. Linie zostały wyznaczone na podstawie rozszerzonego modelu Tao-Eldrupa. Rysunki z prac (a) [18], (b) [19].

- [1] S.J. Tao, Positronium Annihilation in Molecular Substances, J. Chem. Phys., 56 (1972) 5499-5510.
[2] M. Eldrup, D. Lightbody, J.N. Sherwood, The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid, Chem. Phys., 63 (1981) 51-58.

- [3] K. Ciesielski, A.L. Dawidowicz, T. Goworek, B. Jasińska, J. Wawryszczuk, Positronium lifetimes in porous Vycor glass, *Chem. Phys. Lett.*, 289 (1998) 41-45.
- [4] A.D. Mokrushin, B.M. Levin, V.I. Goldanskii, A.D. Tsyganov, I.I. Bardyshev, Annihilation of positrons in silica-gels, *Russian Journal of Physical Chemistry*, 46 (1972) 368-371.
- [5] V. Goldanskii, A. Mokrushin, A. Tatur, V. Shantarovich, Positronium interactions with gases in pores of silicagels, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 5 (1975) 379-382.
- [6] T.L. Dull, W.E. Frieze, D.W. Gidley, J.N. Sun, A.F. Yee, Determination of Pore Size in Mesoporous Thin Films from the Annihilation Lifetime of Positronium, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 4657-4662.
- [7] B. Hopkins, T.W. Zerda, Oxygen quenching of positronium in silica gels, *Phys. Lett. A*, 145 (1990) 141-145.
- [8] K. Ito, Y. Yagi, S. Hirano, M. Miyayama, T. Kudo, A. Kishimoto, Y. Ujihira, Estimation of Pore Size of Porous Materials by Positron Annihilation Lifetime Measurement, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 107 (1999) 123-127.
- [9] T. Goworek, B. Jasinska, J. Wawryszczuk, R. Zaleski, T. Suzuki, On possible deviations of experimental PALS data from positronium pick-off model estimates, *Chem. Phys.*, 280 (2002) 295-307.
- [10] T. Goworek, K. Ciesielski, B. Jasinska, J. Wawryszczuk, Positronium in large voids. Silicagel, *Chem. Phys. Lett.*, 272 (1997) 91-95.
- [11] B. Jasińska, A.L. Dawidowicz, Pore size determination in Vycor glass, *Radiat. Phys. Chem.*, 68 (2003) 531-534.
- [12] M. Śniegocka, B. Jasińska, J. Wawryszczuk, R. Zaleski, A. Deryło-Marczewska, I. Skrzypek, Testing the Extended Tao-Eldrup Model. Silica Gels Produced with Polymer Template, *Acta Phys. Polon. A*, 107 (2005) 868.
- [13] R. Zaleski, J. Wawryszczuk, T. Goworek, Pick-off models in the studies of mesoporous silica MCM-41. Comparison of various methods of the PAL spectra analysis, *Radiat. Phys. Chem.*, 76 (2007) 243-247.
- [14] K. Ito, H. Nakanishi, Y. Ujihira, Extension of the equation for the annihilation lifetime of ortho-positronium at a cavity larger than 1 nm in radius, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 4555-4558.
- [15] R. Zaleski, EELViS.
- [16] M. Śniegocka, B. Jasinska, T. Goworek, R. Zaleski, Temperature dependence of o-Ps lifetime in some porous media. Deviations from ETE model, *Chem. Phys. Lett.*, 430 (2006) 351-354.
- [17] H. Nakanishi, S.J. Wang, Y.C. Jean, Positron Annihilation Studies of Fluids, in: S.C. Sharma (Ed.), World Scientific, Singapore, 1988, pp. 292.
- [18] R. Zaleski, J. Goworek, M. Maciejewska, Positronium lifetime in porous VP-DVB copolymer, *Phys. Status Solidi C*, 6 (2009) 2445-2447.
- [19] M. Gorgol, M. Tydda, A. Kierys, R. Zaleski, Composition of pore surface investigated by positron annihilation lifetime spectroscopy, *Microporous Mesoporous Mater.*, 163 (2012) 276-281.
- [20] M. Gorgol, M. Maciejewska, B. Jasińska, R. Zaleski, Testing of the Extended Tao-Eldrup model on porous VP-DVB copolymers, *Mater. Sci. Forum*, 733 (2013) 24-28.