



FAKULTA MATEMATIKY, FYZIKY A INFORMATIKY
UNIVERZITA KOMENSKÉHO BRATISLAVA

DIPLOMOVÁ PRÁCA

VPLYV SVETLA A ŠTRUKTÚRY NA TVORBU POZITRÓNIA
V MOLEKULÁRNOM PROSTREDÍ

Vypracovala: Lenka Barteková
FMFI UK, Bratislava

Školiteľ: Ing. Jozef Krištiak, CSc.
Fyzikálny ústav SAV, Bratislava

Bratislava, 2002

Podakovanie:

Dakujem vedúcemu diplomovej práce Ing. Jozefovi Krištiakovi, CSc. za jeho odborné vedenie a usmernenia počas celej práce, PhD. Petrovi Bandžuchovi a Mgr. Janke Zrubcovej za ich trpezlivosť a pomoc pri počítačovom spracovaní dát a RNDr. Ondrejovi Šaušovi, CSc. za pomoc pri získavaní experimentálnych výsledkov.

Prehlásenie

Prehlasujem, že predloženú diplomovú prácu som vypracovala samostatne a použila som len literatúru uvedenú v zozname.

Bratislava, 2002

.....

OBSAH

Úvod	2
Zoznam skratiek	3
1. Teoretická cast	4
1.1 Pozitrón, pozitrónium a anihilácia	4
1.1.1 Pozitrón a anihilácia	4
1.1.2 Kinematika anihilácie	5
1.1.3 Pozitrónium	5
1.2 Pozitrón a pozitrónium v hmotnom prostredí	6
1.2.1 Modely interakcie e^+ s hmotným prostredím	7
1.2.2 Pick – off proces	8
1.2.3 Vplyv prostredia na tvorbu pozitrónia	10
1.2.4 Teória voľného objemu a pozitrónová anihilácia	11
1.3 Interakcia žiarenia s hmotným prostredím	12
1.4 Meranie charakteristík PAS	15
2. Experimentálna cast	18
2.1 Zdroj pozitrónov	18
2.2 Vzorka	19
2.3 Chladenie, svetelné zdroje	21
2.4 Usporiadanie aparatury pre meranie dôb života	22
2.5 Spracovanie spektier dôb života	23
3. Výsledky meraní a diskusia	28
3.1 Vplyv teploty na tvorbu oPs	28
3.2 Vplyv svetla na tvorbu oPs	33
3.3 Zachytené elektóny a tvorba oPs	38
Záver	40
Literatúra	41

Zoznam skratiek

e^+	pozitrón
e^- , e^-_{tr}	elektrón, zachytený elektrón
Ps	pozitrónium
oPs	ortopozitrónium
pPs	parapozitrónium
m_e , m_{e^+}	hmotnosť pozitrónu, hmotnosť elektrónu
τ_{oPs}	doba života, doba života ortopozitrónia
I_{oPs}	intenzita, intenzita ortopozitrónia
γ	fotón
PAS	pozitrónová anihilácia spektroskopia
ESR	elektrón–spin rezonancia
OD	optická hustota
T_m	teplota topenia
T_g	teplota sklovitého prechodu
V_d	objem diery
f_v	frakcia voľného objemu
3MP	3-metylpentán
PIB	polyizobutylén
PBD	polybutadién
PIP	polyizoprén
PE	polyetylén
PMMA	polymetyl-metakrylát
R	polomer diery, potenciálovej jamy
α	konštanta jemnej štruktúry
$R^\bullet$	radikál
E_v	väzbová energia
E_k	kinetická energia
E_i	ionizačná energia
IR	infracervený

ÚVOD

Pozitrónová anihilacná spektroskopia (PAS) je experimentálna metóda jadrovej fyziky, ktorá prostredníctvom merania anihilacných parametrov pozitronu a elektrónu v štruktúre tuhých látok poskytuje možnosť sledovať vnútorne zmeny v štruktúre látok (kryštalizácia, relaxácia a pod.). Prednosťou PAS je nedeštruktívna metóda merania a pomerne dostupná meracia technika.

Meraním dôb života pozitronov v hmotnom prostredí získavame mnohokomponentnú exponenciálnu krivku (spektrum dôb života), z ktorej obdržíme informáciu o dobách života (τ) a ich zastúpenie (intenzitu I) v spektre. V prípade, že je prostredie vhodné na tvorbu pozitronia, spektrum pozostáva z troch až štyroch komponentov. Komponenty s dobami života 1-4 ns sa pripisujú anihilácii ortopozitronia v hmotnom prostredí.

Proces tvorby a anihilácie ortopozitronia v hmotnom prostredí nie je celkom pochopený. V posledných rokoch prebiehajú búrlivé diskusie o význame intenzity ortopozitronia I_{oPs} . V publikáciách sa predkladajú mnohé faktory vplývajúce na intenzitu oPs ako je vplyv ionizujúceho žiarenia (bez ktorého sa PAS vlastne nezaobíde), vplyv svetla alebo elektrického pola.

Volnoobjemová teória, ktorá predpokladá lokalizáciu a anihiláciu oPs v dierach voľného objemu látky, dáva do súvisu dobu života oPs s rozmerom diery. Jednou z interpretácií intenzity oPs je súvis I_{oPs} s koncentráciou dier voľného objemu. Samotná volnoobjemová teória bez uvažovania radiacných procesov nedokáže opísať niektoré efekty (napr. vplyv svetla) pozorované v oblasti nízkych teplôt.

Pri nízkych teplotách vznikajú v látke pasce, v ktorých sa môžu zachytiť elektróny uvoľnené počas ožarovania látky pozitronmi. Diplomová práca sa zaoberá štúdiom tvorby Ps v štruktúre níkomolekulovej látky. Cieľom práce je sledovať tvorbu Ps pri nízkych teplotách a overiť, či tvorba oPs pri týchto teplotách môže súvisieť s prítomnosťou zachytených elektrónov. K tomuto účelu bola vybratá vzorka níkomolekulového uhlovodíka 3-methylpentánu, kde mnohé publikácie potvrdzujú existenciu tvorby zachytených elektrónov.

1. TEORETICKÁ ČASŤ

1.1 POZITRÓN, POZITRÓNIUM A ANIHILÁCIA

Existenciu „kladného elektrónu“ – pozitronu – predpovedal Dirac už v r.1929. Relatívne krátko po objavení (Anderson, 1939) sa pozitron a jeho viazaný stav s elektrónom – pozitronium – stali prostriedkom na skúmanie štruktúry hmotného prostredia a testovanie fyzikálnych modelov.

1.1.1 POZITRÓN A ANIHILÁCIA

Pozitron je anticasticou elektrónu, teda je tiež ľahký leptón. Jeho základné charakteristiky ako hmotnosť (m_{e+}) a kvantové čísla sú ekvivalentné vlastnostiam elektrónu, iba elektrický náboj je opačný .

Vo vákuu je pozitron stabilná castica. V hmotnom prostredí dochádza k anihilácii, kedy elektrón a pozitron pri elektromagnetickej interakcii zanikajú. V súlade so zákonmi zachovania sa vytvorí niekoľko fotónov. S najväčšou pravdepodobnosťou vzniknú 2γ kvantá:

$$e^+ + e^- \rightarrow \gamma + \gamma, \quad (1.1)$$

s energiou 2×511.0 keV. Pravdepodobnosť 2γ anihilácie je daná:

$$\Gamma(2\gamma) = \pi r_0^2 c \rho_{e-}, \quad (1.2)$$

kde r_0 je klasický polomer elektrónu ($r_0 = 2,8 \cdot 10^{-15}$ m) a c je rýchlosť svetla ($c = 2,998 \cdot 10^8$ ms⁻¹) . Pravdepodobnosť anihilácie nezávisí od rýchlosti pozitronu (v_{e+}) a je priamo úmerná hustote elektrónov (ρ_{e-}) v mieste anihilácie. Treba pripomenúť, že hustotu elektrónov v mieste anihilácie efektívne zvýši Coulombovské pôsobenie medzi pozitronom a elektrónmi.

Účinný prierez dvojfotónovej anihilácie voľného pozitronu a stacionárneho elektrónu závisí nepriamoúmerne od rýchlosti pozitronu:

$$\sigma(2\gamma) = \pi r_0^2 c / v_{e+}, \quad (1.3)$$

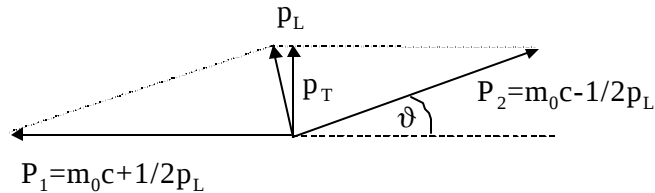
preto je účinný prierez najväčší pre spomalené a termalizované pozitrony s nižšími energiami.

Pravdepodobnosť 3γ anihilácie je o 2 rády nižšia ako pravdepodobnosť 2γ anihilácie. Pravdepodobnosť anihilácie s vyžiareníím n fotónov je znížená o

faktor $\sim \alpha^{n-2}$ oproti 2γ anihilácii, kde $\alpha = 1/137$ je konštanta jemnej štruktúry. V prípade jednofotónovej anihilácie je potrebná prítomnosť ďalšieho objektu, ktorý preberá časť hybnosti anihilujúceho páru $e^+ - e^-$. Účinný prierez je v tomto prípade zmenšený o faktor rádovo $\sim \alpha^3$ oproti 2γ anihilácii.

1.1.2 KINEMATIKA ANIHILÁCIE

V ťažiskovej sústave anihilujúceho páru $e^+ - e^-$ je energia E_γ jedného z dvoch anihilacných gama kvánt rovná hodnote $m_{e^+}c^2 = 511,0$ keV. Podľa zákona zachovania hybnosti majú γ -kvantá presne opačnú hybnosť, sú emitované od seba.



Obr. 1.1. Vektorový diagram hybnosti páru e^+e^- .

V laboratórnej sústave dochádza k Dopplerovskému posunu energie γ -kvánt. Keďže hybnosť anihilujúceho páru $e^+ - e^-$ je nenulová, kinetická energia je niekoľko eV, anihilacné γ -kvantá sú emitované pod uhlom $180^\circ - \theta$. Pre malé energie (pri $\theta < 1^\circ$) platí:

$$\theta \cong p_T / (m_e \cdot c), \quad (1.4)$$

kde p_T (p_L) je zložka hybnosti páru $e^+ - e^-$ kolmá (rovnobežná) na smer výletu γ -kvanta. Odchýlka energie ΔE_γ od 511 keV je

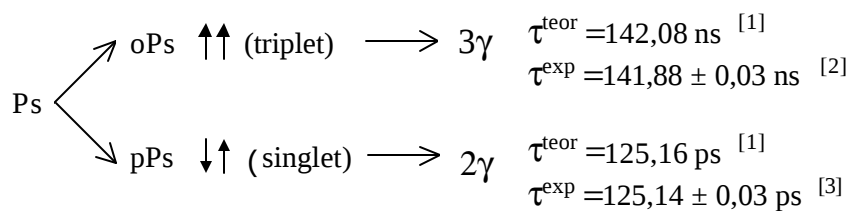
$$\Delta E_\gamma = \frac{1}{2} c p_L. \quad (1.5)$$

Pretože hybnosť e^+ je takmer nulová, meraním dopplerovského uhla θ alebo dopplerovského posunu získavame obraz o hybnostnom rozložení elektrónov v látke.

1.1.3 POZITRÓNIUM

Pozitrón a elektrón môžu ešte pred anihiláciou vytvoriť viazaný stav – pozitronium (Ps). Je to vodíku podobný atóm s hmotnosťou $2m_e$, veľkosťou

1,06? . Vo vákuu je väzbová energia Ps 6,8 eV, v hmotnom prostredí je nižšia. Pozitrónium sa môže nachádzať v dvoch kvantovo-mechanických stavoch – obr.1.2.



Obr. 1.2 Rozpad pozitrónia vo vákuu.

Ak sú spiny elektrónu a pozitrónu orientované opacne (antiparalelne), vtedy hovoríme o parapozitróniu (singletný stav) . Ak sú spiny súhlasné, hovoríme o ortopozitróniu (tripletný stav). Oba stavy sú nestabilné. Doba života parapozitrónia (pPs) vo vákuu je 0,124 ns, kedy pozitrón a elektrón anihilujú vznikom dvoch γ -kvánt. Výberové pravidlá nedovolia ortopozitróniu (oPs) rozpad cez 2γ anihiláciu a oPs sa rozpadá menej pravdepodobnou 3γ anihiláciou. Preto je doba života ortopozitrónia vo vákuu $\tau_{\text{oPs}} \cong 141,88 \text{ ns}$. Pomocou kvantovej elektrodynamiky, ktorá je najpresnejšia metóda kvantovej teórie, sa vypočítala teoretická hodnota $\tau_{\text{oPs}} = 142,08 \text{ ns}$ [1]. Rozdiel medzi experimentálnou a teoretickou hodnotou τ_{oPs} je doteraz nepochopený.

1.2 POZITRÓN A POZITRÓNÍUM V HMOTNOM PROSTREDÍ

Z β^+ rádioaktívneho žiarica sú emitované energetické pozitróny, ktoré vstupujú do prostredia s relatívne veľkou kinetickou energiou (v prípade ^{22}Na $E_{\text{max}}=545\text{keV}$). V ňom sú postupnými zrážkami spomalené a to prostredníctvom ionizácie alebo excitácie molekúl prostredia. Oblast, v ktorej pozitrón stráca poslednú časť svojej kinetickej energie ($E_K < 100\text{eV}$) sa nazýva „blob“(obr. 1.3). Tu sa pozitrón s malou energiou môže buď lokalizovať,

vytvoriť pozitronium alebo interagovať s uvoľnenými elektrónmi, iónmi alebo radikálmi.

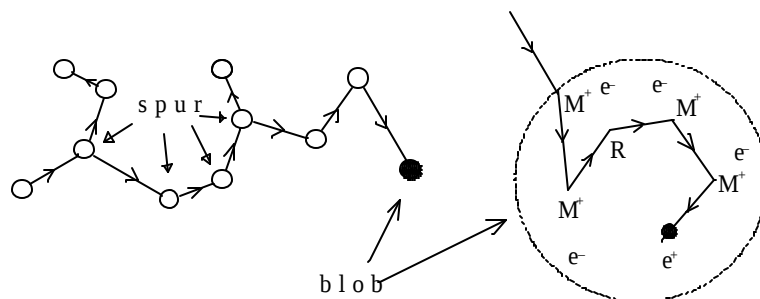
Pravdepodobnosť, že pozitron prejde počas spomalovacích procesov do hrúbky x [cm], je daná vzťahom [11]:

$$P(x) = \alpha \cdot e^{-\alpha x}, \quad \text{kde} \quad \alpha = 16 \frac{\rho}{E_{\max}^{1,4}} \quad (1.6)$$

a ρ je hustota [g/cm^3], $E_{\max}$ je maximálna energia pozitronov [MeV]. Pri hustote $1\text{g}/\text{cm}^3$ (typická hustota polymérov) a $E_{\max} = 0,5\text{MeV}$ zo žiarica ^{22}Na je 99 % pozitronov absorbovaných v hrúbke približne 2mm.

1.2.1 MODELÝ INTERAKCIE e^+ S HMOTNÝM PROSTREDÍM

Používajú sa dva hlavné modely pri popise tvorby pozitronia. Energetické vzťahy vzniku Ps popisuje štrbinový (Ore gap) model [6]. Stopový (spur) model [4, 5] sleduje procesy v koncovej časti radiacnej stopy. Sú snahy skombinovať oba modely [7].



Obr. 1.3 Schématický diagram pozitronovej stopy a blobu: kladné ióny (M^+), voľné elektróny (e^-), pozitron (e^+) a voľné radikály (R).

Stopový (spur) model navrhol Mogensen [4] a nezávisle s ním aj Byakov [5]. Predpokladá, že termalizovaný pozitron interaguje s niektorým z mnohých elektrónov, ktoré boli uvoľnené v koncovej časti radiacnej stopy pozitronu. Pozitron vtedy stráca posledných 50 – 200 eV pri termalizácii. Keďže kinetická energia uvoľnených e^- je 10 – 50 eV, vzdialenosť, ktorú

prejdú počas termalizácie, je rádovo zhodná so vzdialenosťou, ktorú prejdú e^+ . Pre pravdepodobnosť interakcie pozitronu a elektrónu platí

$$P = 1 - e^{-(r_c/r)}, \quad (1.7)$$

kde r je vzdialenosť medzi e^- a e^+ . Konštanta $r_c = e^2/(\epsilon kT)$ (ϵ - dielektrická konštanta, k - Boltzmanova konštanta) je Onsagerov polomer, ktorý charakterizuje rovnováhu medzi Coulombovským pôsobením uvoľneného elektrónu a pozitronu a tepelnou energiou.

Štrbinový model (Ore-gap) opisuje energetické vzťahy vzniku pozitronia. Väzbová energia pozitronia (E_v) vo vákuu je 6,8 eV, v hmotnom prostredí môže byť nižšia. Pozitronium môže vzniknúť ak pociatocná kinetická energia pozitronu E_K spĺňa podmienku $E_K > V_i - E_v$, kde V_i je ionizačný potenciál. Ak je energia E_K väčšia ako najnižší excitacný potenciál (V_e) molekuly, potom budú excitácie (bez vytvorenia Ps) konkurovať tvorbe pozitronia. V prípade, že kinetická energia e^+ je väčšia ako ionizačný potenciál V_i , vzniknuté pozitronium je nestabilné a tvorbe Ps konkurujú nepružné zrážky. Z toho vyplýva, že pozitronium sa tvorí s veľkou pravdepodobnosťou v energetickej „štrbine“:

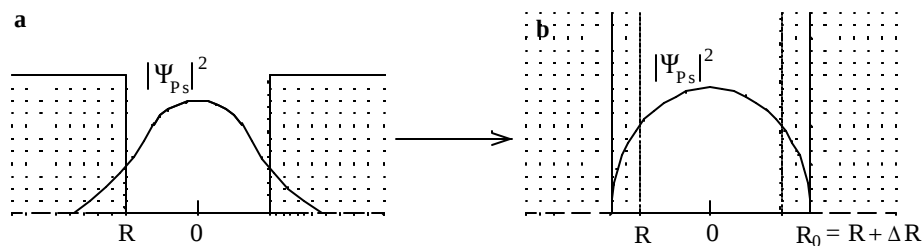
$$V_e > E_K > V_i - E_v. \quad (1.8)$$

1.2.2 PICK-OFF PROCES

V tuhej látke môže pozitron viazaný v oPs interagovať s elektrónmi okolitého prostredia v dôsledku nenulového prekryvu vlnových funkcie pozitronu ψ_{e^+} a elektrónov prostredia. Pozitron viazaný v atóme oPs anihiluje s elektrónom prostredia s vhodne orientovaným spinom za emisie dvoch γ kvánt. Doba života oPs sa výrazne skráti (1 – 4 ns). Opísaná interakcia sa nazýva “pick-off” proces.

Z kvantovo-mechanického modelu pozitronia v sféricky symetrickej potenciálovej jame s nekonečnou potenciálovou bariérou (obr. 1.4) je možné odvodiť poloempirický vzťah medzi dobou života ortopositronia τ_3 a rozmerom potenciálovej jamy R_0 , v ktorej sa ortopositronium nachádza (Tao [8], Eldrup [9]):

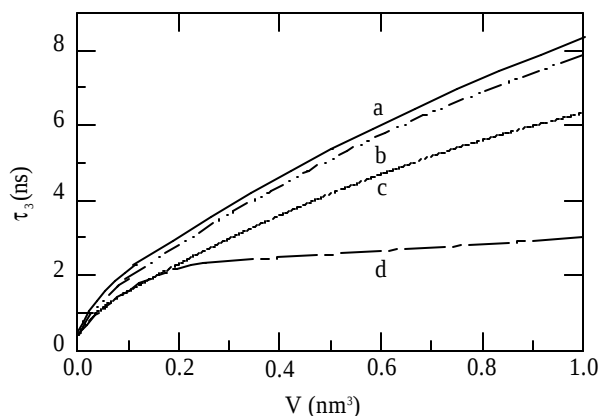
$$t_{pick-off} = (I_0 P)^{-1} = 0,5 \cdot \left[\frac{\Delta R}{R + \Delta R} - \frac{1}{2p} \sin\left(2p \frac{R}{R + \Delta R}\right) \right]^{-1} \text{ns}, \quad (1.9)$$



Obr. 1.4 Tao – Eldrup model pozitronia. V modeli konecne hlbkej potenciálvej jamy (a) zasahuje vlnová funkcia ψ_{Ps} za hranicu R . Prechádza sa k modelu nekonecnej potenciálvej jamy (b) rozšírenej o hrúbku elektrónovej vrstvy ΔR .

Konštanta λ_0 je pravdepodobnosť anihilácie pozitronia v elektrónovom plyne. Hrúbka elektrónovej vrstvy $\Delta R = 1,656 \text{ \AA}$ sa určila fitovaním závislosti dôb života oPs meraných v materiáloch so známou veľkosťou dier (napr. zeolity [10]). Pre anihiláciu pozitronia v diere väčšej ako 1 nm ($\tau_{oPs} > 20 \text{ ns}$) nemožno zanedbať príspevok od vlastnej 3γ anihilácie oPs. Doba života oPs bude zhora limitovaná vlastnou dobou života oPs vo vákuu.

Rovnica (1.9) platí pre sférické volno-objemové diery. V skutočnosti sú diery nepravidelné a doba života závisí od ich tvaru (obr. 1.5). Preto môžeme určiť len ekvivalentný polomer hypotetickej sféry.



Obr. 1.5 Závislosť doby života oPs od objemu a tvaru diery: (a) sféra; (b) elipsoid s excentricitou $\varepsilon = 0,2$; (c) kocka; (d) kváder s konšt. podstavou ($0,5 \times 0,5 \text{ nm}$).

Treba však pripomenúť, že napr. v kyslíkovej atmosfére sa skracuje doba života oPs [12]. Molekuly elektronegatívneho kyslíka konvertujú spin elektrónu viazaného v oPs. Vzniká krátko žijúce pPs. Preto je pri určení rozmeru dier pomocou vzťahu (1.9) nutné zohľadniť vplyv prípadného kyslíka.

1.2.3 VPLYV PROSTREDIA NA TVORBU POZITRÓNIA

V kovoch je tvorba atómu pozitronia silne potlačená vďaka vysokej hustote elektrónov a ich výraznému coulombovskému pôsobeniu na e^+ . Preto sa v spektrách čistých kovov pozoruje iba jeden komponent pochádzajúci z anihilácie pozitronu (100-400ps).

V mieste so zníženou koncentráciou e^- (necistoty a defekty v kovovej mriežke) sa môže pozitron lokalizovať. Doba života e^+ sa zmení. V časovom spektre sa to prejaví dodatočnou druhým komponentom.

V kvapalinách je pri vhodných podmienkach možný vznik pozitronia. V spektrách anihilácie pozitronu v kvapalinách rozlišujeme tri komponenty: jednu od anihilácie pozitronu a dve pochádzajúce od anihilácie pozitronia – kratšiu od anihilácie pPs, dlhú od anihilácie oPs. V tretej komponente (τ_{oPs}) sa prejavujú mnohé fyzikálne javy (napríklad kryštalizácia). Pri vyšších teplotách sa môže objaviť dlhý komponent v spektre dôb života. Pripisuje sa anihilácii oPs, ktoré sa v kvapaline stabilizovalo v „bubline” s polomerom R . Rozmer bubliny je daný rovnováhou medzi nulovou energiou pozitronia $E_0(R)$ a energiou kvapaliny charakterizovanou vnútorným povrchovým napätím σ a tlakom kvapaliny p .

V polyméroch a molekulovom prostredí sa môže tvoriť pozitronium. Typické spektrum má minimálne 3 komponenty. Sledovaním teplotnej závislosti dôb života v prostredí možno určiť hlavné teplotné prechody charakterizujúce polymér: teplota sklovitého prechodu T_g , teplota topenia kryštálov T_m , teplotu prechodu „liquid-liquid“ T_{ll} (prechod medzi elastickým kvázirovnovážnym stavom a kvapalným rovnovážnym stavom).

V amorfných látkach je neusporiadaná štruktúra vhodným prostredím pre vznik pozitronia, ktoré sa môže lokalizovať v diarach a medzimolekulových priestoroch.

Skrátením doby života ortopozitronia pick-off procesom (1.9) je možné sledovať stredný objem takýchto dier (V_d), kde

$$V_d = 4/3 \pi \cdot R^3(\tau_{oPs}). \quad (1.10)$$

V trojkomponentnom spektre sa dobe života oPs pripisuje tretia, najdlhšia komponenta τ_3 .

1.2.4 TEÓRIA VOLNÉHO OBJEMU A POZITRÓNOVÁ ANIHILÁCIA

Dôležitou teóriou vo fyzike polymérov je teória voľného objemu, ktorá vysvetľuje pohyb molekúl a fyzikálne makroskopické vlastnosti rôznych stavov polyméru [13-15] ako je viskozita kvapalín a difúzia plynov. Voľný objem V_{free} je definovaný ako rozdiel celkového objemu V_t a obsadeného objemu V_{occ}

$$V_{free} = V_t - V_{occ} . \quad (1.11)$$

V teórii sa pracuje s frakciou voľného objemu, definovanou ako podiel

$$f_v = V_{free}/V_{occ} , \quad (1.12)$$

a sleduje sa teplotná závislosť $f_v(T)$, ktorá v prvom priblížení závisí lineárne od teploty

$$f_v(T) = f_v(T_g) + \alpha_f (T - T_g) \quad (1.13)$$

kde α_f je koeficient expanzie.

Za predpokladu, že intenzita oPs komponenta I_{oPs} v časovom spektre anihilácie pozitronu odráža počet dier voľného objemu pričom τ_3 súvisí so stredným objemom diery (1.9, 1.10), je jeden z možných semiempirických vzťahov určujúcich f_v pomocou charakteristík meraných PAS daný súčinom [16]

$$f_v = C V_d I_{oPs}, \quad (1.14)$$

kde C je kalibračný koeficient.

Model je problematický z hľadiska merania teplotnej závislosti I_{oPs} , lebo komponenta I_{oPs} závisí od ďalších vonkajších parametrov [17] ako je vplyv svetla, dávky žiarenia a elektrického pola.

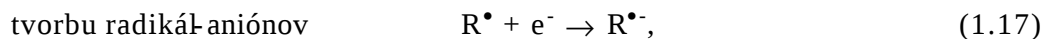
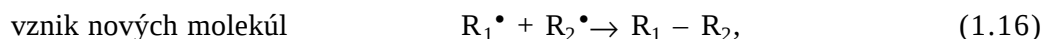
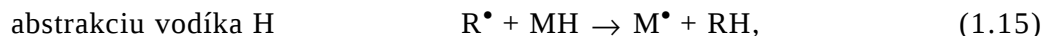
Inou možnosťou je model založený na predpoklade rovnakej expanzie voľného objemu s teplotou a expanzie objemu dier V_d videných pozitronmi [18]. Poskytuje hodnoty parametrov zrovnateľné s hodnotami získanými z merania viskozity. Ukazuje sa [19], že poskytuje tiež výpočet všetkých parametrov teórie voľného objemu, ak vstupnými dátami je kombinácia dát získaných meraním dĺžky života e^+ a meraním viskozity.

1.3 INTERAKCIA ŽIARENIA S HMOTNÝM PROSTREDÍM

Pri nepružnej zrážke s atómom (molekulou) látky nabitá častica - pozitron, ktorého energia je väčšia ako ionizačná energia E_i atómu (molekuly), môže ionizovať alebo excitovať atóm (molekulu). Ionizáciou uvoľnené elektróny s energiou väčšou ako E_i (sekundárne elektróny) môžu ďalej ionizovať prostredie. Po absorbovaní energie pozitronu a sekundárnych elektrónov zostanú v ožiarenej látke uvoľnené elektróny, kationy (M^+) a excitované molekuly M^* . V ožiarenej látke potom môže prebiehať rekombinácia iónov a deexcitácia molekúl M^* , štiepenie molekúl alebo disociácia molekúl za vzniku radikálov ($R^\bullet$).

Radikály

Radikály sú neutrálne molekuly s nespárovaným elektrónom, ktorý sa môže podieľať na vytvorení novej väzby. Preto sú radikály vysoko reaktívne a môžu spôsobiť:



alebo zosietenie („crosslink“) reťazcov.

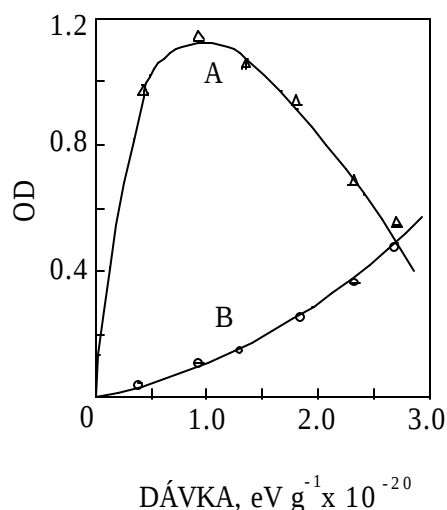
Reakcie vo veľkej miere závisia od mobility molekúl a radiacných produktov v danom prostredí. Pri veľmi nízkych teplotách (pod T_g) je pohyb kladných iónov a radikálov spomalený, preto sa so zvyšujúcou dávkou môžu akumulovať.

Zachytené elektróny

Pri nízkych teplotách vznikajú v látke lokálne elektrické polia (pasce), v ktorých sa môžu lokalizovať elektróny uvoľnené počas ožarovania [20]:



Pri sledovaní počtu radikálov a zachytených elektrónov (e^-_{tr}) sa využíva elektrón-spin rezonancia (ESR) a merania optickej hustoty (OD).



Obr. 1.6 Optická hustota (OD) v závislosti od dávky v 3MP pri teplote 77K: (A) OD zachytených elektrónov pri 1600 nm (B) OD radikálov pri 350 nm.

Na obr. 1.6 (podľa [21]) je závislosť OD e^-_{tr} od dávky v 3-metylpentáne (3MP) pri teplote 77K. Vidíme, že krivka dosahuje svoje maximum pri cca. $1.0 \times 10^{-20} eV.g^{-1}$ (16 kGy). Ukazuje sa, že pokles koncentrácie e^-_{tr} môže byť spôsobený rastúcou koncentráciou radikálov, ktoré vstupujú do reakcií v konkurenčných procesoch rekombinácie a vzniku radikál-aniónu (1.17) [22].

Tetsuya Hirade [23] ukázal koreláciu medzi tvorbou Ps pri teplote 77 K a koncentráciou zachytených elektrónov v polyméroch polyetylén (PE) a polymetylmetakrylát (PMMA). Avšak napr. v amorfnom polyizobutyléne (PIB), kde je preukázaný nárast v intenzite oPs [33], neboli pozorované zachytené elektróny [24]. Zachytené (trapped) elektróny (e^-_{tr}) sa môžu z pascí uvoľniť termálnym pohybom molekúl alebo elektromagnetickým žiarením v oblasti viditeľného alebo IR svetla.

Vplyv svetla

Ked elektromagnetické (EM) žiarenie prechádza prostredím, ktoré je schopné absorbovať ho, intenzita žiarenia klesá. Závislosť intenzity monochromatického žiarenia na absorpcii v homogénnom prostredí popisuje Lambertov - Beerov zákon

$$I = I_0 \exp(-cle), \quad (1.19)$$

kde c je koncentrácia, koeficient e [m^{-1}] extincný koeficient, l [cm] optická dĺžka, I_0 pôvodná intenzita a I je intenzita svetla po absorpcii. Absorpcia $A[\%]$ (optická hustota - OD) je potom daná

$$A = \ln(I_0 / I) = cle. \quad (1.20)$$

Interakcia žiarenia v oblasti viditeľného svetla (200-600nm; 6-2eV) s látkou sa prejavuje hlavne excitáciou molekúl a radikálov v ožiarenej látke. Elektróny sú v pasciach viazané energiou $\sim 10^{-1}$ eV, preto už žiarenie s vlnovou dĺžkou $\sim 10^3$ nm môže elektróny z pascí uvoľniť. Optické absorpčné spektrum zachytených elektrónov je v oblasti viditeľného a infracerveného žiarenia (tj. 400-2000nm, resp. 3-0,5eV).

Infracervené žiarenie má energiu odpovedajúcu zmenám vibracných a rotacných stavov molekúl [25]. Energie rotacných stavov sú veľmi malé ($\sim 10^{-4}$ eV). Pri týchto energiách môže ostať vibracný stav molekuly nezmenený. Na zmenu vibracného stavu molekuly je potrebná vyššia energia ($\sim 10^{-3}$ - 10^{-2} eV). Vibracné molekulové spektrum, súvisiace s prechodom molekuly zo základného do excitovaného stavu, leží v oblasti celého IR spektra (tab. 1.1).

Absorpcia IR svetla molekulou je podmienená vlnovou dĺžkou elektromagnetického (EM) žiarenia, ktoré môže excitovať molekulu iba ak je frekvencia EM žiarenia rovná charakteristickej rezonančnej frekvencii molekuly. Absorpcia je tiež podmienená dipólovým momentom molekuly.

Tabulka 1.1 Infracervená oblasť spektra.

Infracervené spektrum	Vlnové číslo n [cm^{-1}]	Vlnová dĺžka l [m]	Energia E [eV]
Vzdialená IR oblasť	10 – 700	$10^{-3} - 1.4 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^{-3} - 8.7 \times 10^{-2}$
Stredná IR oblasť	700 – 4000	$1.4 \times 10^{-5} - 2.5 \times 10^{-6}$	$8.7 \times 10^{-2} - 5 \times 10^{-1}$
Blízka IR oblasť	4000 – 12000	$2.5 \times 10^{-6} - 8.3 \times 10^{-7}$	$5 \times 10^{-1} - 1.5$

1.4 MERANIE CHARAKTERISTÍK PAS

Základné charakteristiky, ktoré sa merajú v pozitronovej anihilacnej spektroskopii sú :

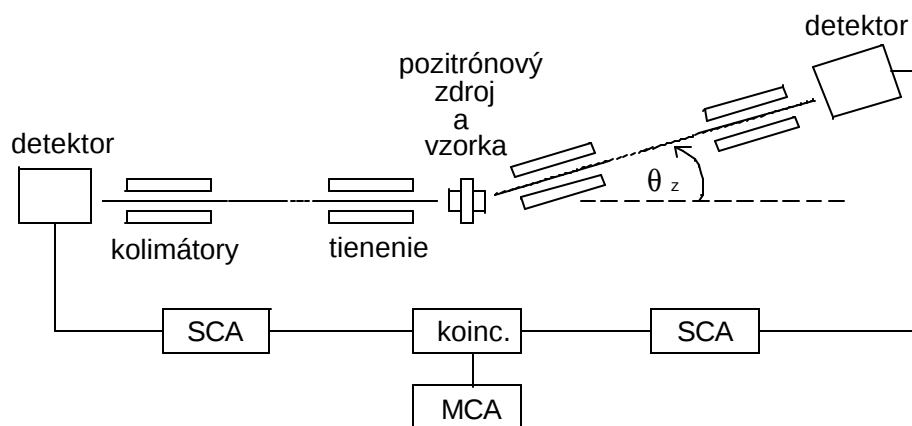
- doba života pozitrónu v látke
- dopplerovské rozšírenie anihilacnej ciary
- uhlová odchýlka od kolinearity dvoch anihilacných γ kvánt

Meranie doby života pozitrónu

Doba života pozitrónu je definovaná ako casový rozdiel medzi vznikom e^+ v pozitronovom žiarici a jeho anihiláciou v látke. Pri využití žiarica ^{22}Na sa ako štart signál v aparátúre (obr.2.4) využíva 1274,5 keV γ kvantum, ktoré je emitované zo zdroja skoro súčasne so vznikom e^+ , a stop signálom je 511,0 keV anihilacné γ kvantum. Aby takéto meranie odzrkadľovalo dobu života pozitrónu v konkrétnom hmotnom prostredí, používa sa tesné sendvicové usporiadanie vzorka - žiaric - vzorka (obr. 2.6). Viac o metóde je v kapitole 2 (Experimentálna časť).

Uhlovokorelačné meranie

Uhlovokorelačné merania umožňujú merať uhlovú distribúciu dvojíc anihilacných γ kvánt, ktoré sú v laboratórnej sústave odklonené od kolinearity (obr. 1.1) o malý uhol θ (1.4). Princíp metódy merania je naznačený na obr.1.7.

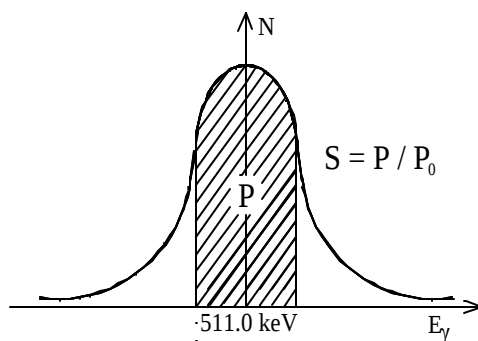


Obr 1.7 Schéma zapojenia aparátúry pri uhlovokorelačných meraniach 2γ anihilácie.

Kedže sa merajú malé uhly, detektory sú vzdialené od seba niekoľko metrov, čo znižuje štatistiku a zvyšuje dobu merania. Nevýhodou metódy je nízka početnosť samotných koincidií.

Meranie dopplerovského rozšírenia anihilacnej ciary

Pohyb páru $e^+ - e^-$ pred anihiláciou spôsobí dopplerovský posun energie ΔE_γ (1.5) od anihilacnej energie. Meraním tvaru anihilacnej ciary tak môžeme zistiť rozdelenie pozdĺžnej zložky hybnosti elektrónov v látke. Mierou zmeny



Obr. 1.8 Definícia S parametra:
pomer plochy P pod centrálnou časťou píku
ku ploche P_0 celého anihilacného píku.

tvaru píku charakterizuje tzv. S parameter (obr. 1.8). Je definovaný ako pomer centrálnej plochy P anihilacného píku k celkovej ploche píku P_0 . Do meracej aparatury preto zapájame detektor γ - žiarenia s dobrým energetickým rozlíšením.

V porovnaní s uhlovokorelačnou metódou je účinnosť detekcií takmer 100x väčšia, doba merania sa skraca. Nevýhodou je horšie uhlové rozlíšenie ($1\text{keV} \cong 1\text{mrad}$). Je potrebné tiež udržať stabilitu aparatury.

Metóda sa používa na sledovanie relatívnych zmien, ku ktorým dochádza vo vzorke pri zmene vonkajších fyzikálnych parametrov.

Dalšie metódy

Metóda merania 3γ anihilácie pomocou **trojnej koincidencie** poskytuje informácie o množstve výskytov 3γ anihilácie, ktoré svedčí o vzniku oPs v látke. Pri meraní sa využíva komplanárnosť vzniknutých γ kvánt.

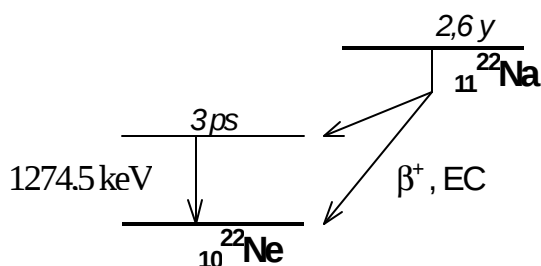
Ako zdroj e^+ sa začínajú využívať aj **pozitrónové zväzky**, získané urýchlením pozitrónov reemitovaných z látky. Výhodou použitia zväzku je možná zmena energie pozitrónov vstupujúcich do vzorky a tiež možnosť fokusovať zväzok na malé plochy. Meranie je zložitejšie tým, že je potrebné detekovať okamih vstupu e^+ do vzorky.

Zaujímavou meracou metódou je **korelácia merania dôb života a dopplerovskeho rozšírenia** anihilacnej ciary. Metóda je náročná na správnu trojnú koincidenciu, dobu merania a stabilitu aparatury.

2. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

2.1 ZDROJ POZITRÓNOV

V experimente bol použitý izotop sodíka ^{22}Na (obr. 2.1), ktorý má polčas rozpadu 2,6 roka. Stredná energia pozitronov je 215,5 keV a maximálna energia je 545,5 keV. Rádioaktívny ^{22}Na sa vo forme roztoku soli NaCl nakvapká na kaptonovú fóliu o hrúbke $8\mu\text{m}$ a prekryje sa rovnakou fóliou. Fólie sú zlepené epoxidovým lepidlom a vystužené hliníkovým rámcom (obr. 2.2).



Obr. 2.3 Rozpadová schéma ^{22}Na .

Kapton je materiál s dobrými mechanickými vlastnosťami v širokom tepelnom intervale (-269°C až 400°C). Z hľadiska PAS má len jednokomponentné spektrum ($\tau_1 = 0,383\text{ ns}$), t.j. netvorí sa v nom Ps, čo je dôležité pri korekciách merania dôb života.

Výhodou sodíkového zdroja je dlhá životnosť a jeho dostupnosť. Znalosť rozpadovej schémy ^{22}Na navyše umožňuje využiť emitované γ kvantum s energiou $1274,5\text{ keV}$ ako štartovací signál pre časovú aparatúru.

Aktivita žiarica používaného pri meraniach na Fyzikálnom ústave SAV v Bratislave bola $\sim 1,5\text{ MBq}$.

Odhad dávkovej rýchlosti žiarenia

V dozimetrii je dávka D definovaná ako energia ΔE , ktorú stratia rádioaktívne častice v elemente látky Δm . Ak uvažujeme, že zdroj emituje pozitrony s danou strednou energiou $\langle E_{e+} \rangle$ a celkovou aktivitou A , potom hrubý odhad dávkovej rýchlosti žiarenia je :

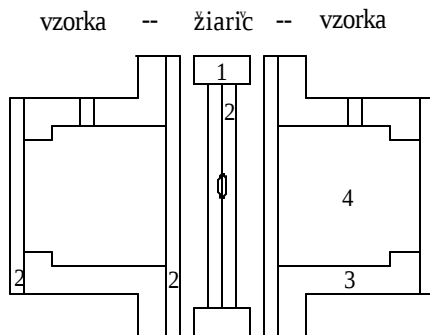
$$D/t \sim \langle E_{e+} \rangle \cdot A / m = \langle E_{e+} \rangle \cdot A / (S \cdot d \cdot \rho), \quad (2.1)$$

kde S je ožiarená plocha, d je dolet pozitronov vo vzorke a ρ je hustota vzorky. Ak máme žiaric s aktivitou 1,5 MBq a plochou $\sim 2 \text{ mm}^2$, kde stredná energia pozitronov je 215,5 keV, získavame pre vzorku s hustotou $0,664 \text{ kg/dm}^3$ dávkovú rýchlosť $\sim 140 \text{ Gy/hod}$ ($8,8 \cdot 10^{-17} \text{ eVg}^{-1} \text{ hod}^{-1}$). Uvažovali sme pri tom, že sa pozitrony absorbujú v hĺbke $\sim 1 \text{ mm}$. V prípade, že máme pozitronový žiaric tej istej aktivity s plochou $\sim 14 \text{ mm}^2$, dávková rýchlosť sa o rád zníži ($\sim 20 \text{ Gy/hod}$). Vidíme, že dávková rýchlosť žiarica je citlivá na rozloženie rádioaktívnej soli NaCl medzi kaptonovými fóliami.

2.2 VZORKA

Kvapalná vzorka bola naplnená v dvoch identických hliníkových nádobách (obr. 2.2) s priemerom 1,2 cm, hrúbkou 0,6 cm. Nádoby boli z oboch strán uzavreté kaptonovou fóliou s hrúbkou $8 \mu\text{m}$.

Vzorka bola umiestnená po oboch stranách zdroja v tzv. sendvicovom usporiadaní (obr. 2.2). Celá sústava vzorka – žiaric sa vložila do vákuovej komory kryogenerátora.



Obr. 2.2. Sendvicové usporiadanie vzorka–žiaric, 0 – rádioaktívny žiaric, 1 – hliníkový rámček, 2 – kaptonová fólia ($8 \mu\text{m}$), 3 – hliníková nádoba, 4 – vzorka.

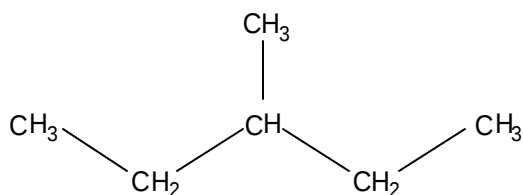
Charakterizácia vzorky

Merala sa vzorka 3 – metylpentánu (3MP) vyrobená firmou ACRÓS ORGANICS n.v./s.a., Belgicko. Je to priehľadná kvapalina s hustotou $\rho = 0,664 \text{ gcm}^{-3}$ pri teplote 20°C . Pri teplote sklovitého prechodu je hustota $\rho (77 \text{ K}) = 0,88 \text{ gcm}^{-3}$. Molová hmotnosť 3MP je $86,18 \text{ gmol}^{-1}$.

Významné teploty sú:

teplota sklovitého prechodu	$T_g = 77 \text{ K}$
teplota topenia podľa [26]	$T_m = 110.2 \text{ K}$
teplota topenia podľa [27, 28]	$T_m = 155.2 \text{ K}$
teplota varu	$T_b = 336.4 \text{ K}$

Molekula 3MP pozostáva zo 6 atómov uhlíka a 14 atómov vodíka (obr. 2.3).

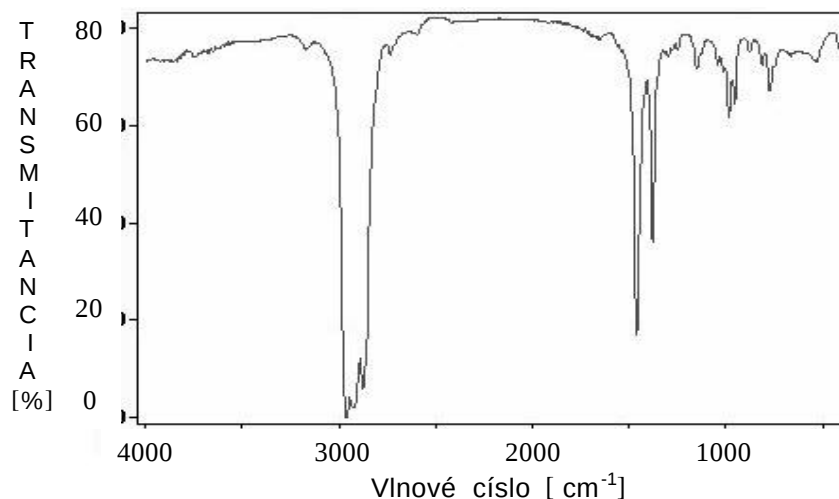


Obr. 2.3 Chemický vzorec molekuly 3 - metylpentánu

Absorbné IR spektrum vzorky 3MP leží prevažne vo vzdialenej a strednej infracervenej oblasti (tab. 2.1, obr. 2.4). Vidíme, že výrazná absorpcia je v pri vlnových dĺžkach $\sim 3,4 \mu\text{m}$, $7,3 \mu\text{m}$ a $11\mu\text{m}$.

Tabulka 2.1 Transmisné IR spektrum 3MP [29].

	Vlnové číslo $n [\text{cm}^{-1}]$	Transmitancia $T[\%]$	Vlnová dĺžka $\lambda [\mu\text{m}]$	Energia $E(f) [\text{eV}]$
Spektrum	773	67,07	12.94	0.096
	953	64,53	10.49	0.118
	985	61,62	10.15	0.122
	1378	36,13	7.26	0.171
	1461	17,12	6.84	0.181
	2876	5,91	3.48	0.357
	2927	1,97	3.42	0.363
	2962	-	3.38	0.368



Obr. 2.4 Infracervené transmisné spektrum 3MP [29].

2.3 CHLADENIE, SVETELNÉ ZDROJE

Chladienie bolo zabezpečené héliovým kryogenerátorom, ktorý umožňoval merania v teplotnom intervale 14K - 300K. Nastavenie teploty sa kontrolovalo stabilizátorom s presnosťou ± 2 K.

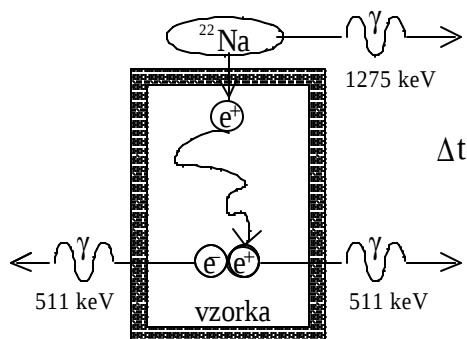
Teplotná závislosť anihilacných parametrov sa merala v dvoch cykloch: ohrev a chladienie. V cykle ohrev sa vzorka prudko ochladila na teplotu pod teplotu sklovitého prechodu T_g vzorky za dobu ~ 2 hod. Anihilacné parametre sa merali pri konkrétnej teplote 2 - 12 hod. Rýchlosť ohrevu medzi jednotlivými meraniami bola 5 - 10 K/min. V cykle chladienie sa vzorka pomaly chladila z izbovej teploty, pri každej teplote sa meralo počas 2 - 12 hod. Rýchlosť chladenia bola 10 K/min.

V prípade, že sme sledovali vývoj anihilacných parametrov v case, kedy sa vzorka udržiavala pri konkrétnej teplote, chladienie na danú teplotu prebiehalo počas ~ 2 hod. Rýchlosť chladenia je 5 - 10 K/min.

Ako **zdroj svetla** sa používala žiarivka s výkonom 11W (350-750nm) a polovodivový laser v blízkej infracervenej oblasti s vlnovou dĺžkou 809.5 nm, maximálnym výstupným optickým výkonom 10 mW v spojitom režime. Svetlo vnikalo do vzorky cez kaptonové okienko na nádobke so vzorkou.

2.4 USPORIADANIE APARATÚRY PRE MERANIE DÔB ŽIVOTA

Metóda je založená na meraní časového intervalu medzi vznikom a anihiláciou pozitrónu (obr. 2.5), zhruba 10^{-10} s, preto je potrebné použiť



Obr. 2.5 Princíp metódy: doba života pozitrónu je daná časovým rozdielom Δt medzi vznikom e^+ v žiarici a jeho anihiláciou s e^- vo vzorke.

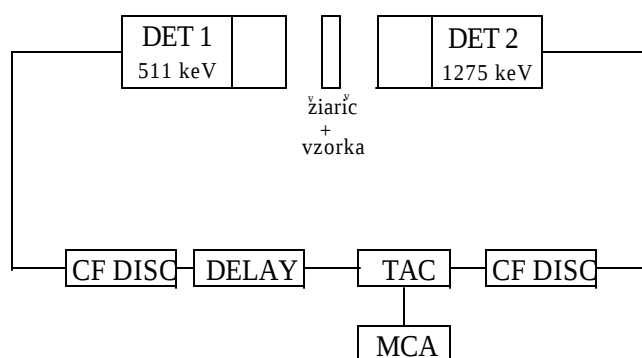
rýchlou elektroniku a casovo-amplitúdový prevodník (TAC).

Schéma zapojenia aparatury pre meranie doby života je na obr. 2.6. Pozostáva z dvoch vetiev. Jedna registruje štart signál, v tomto prípade γ kvantum 1274,5 keV, ktoré je emitované zo zdroja takmer súčasne s pozitrónom ($\Delta t = 3\text{ps}$). Druhá vetva registruje stop signál anihilacného 511,0 keV γ kvanta.

Plastické scintilacné detektory Pilot-U (Nuclear Enterprises) s fotonásobiacimi XP2020 (Philips) registrujú štartovacie (1274,5keV) a anihilacné γ kvantum (511keV). Pracovné napätie je -1900 V . Zosilnenie fotokatódy je 10^8 . Z anódy fotonásobica sa odoberá analógový signál zápornej amplitúdy ($\sim -3\text{V}$) a prevádza sa do diskriminátorov s konštantnou frakciou (Ortec 583), kde sa vytvorí logický signál. Diskriminácia hladina je nastavená na registráciu 1274,5 keV kvanta v štart vetve a 511 keV v stop vetve. Diskriminátor vytvára logický signál tak, aby casovo nezávisel od amplitúdy vstupného impulzu. Vstupný analógový signál posunie, konvertuje a scíta s pôvodným. Takto vytvorený bipolárny impulz následne generuje logický signál pri prechode nulovou hladinou.

Casovo-amplitúdový prevodník (Canbera 2145) produkuje z logických štart a stop signálov analógový signál s amplitúdou zodpovedajúcou časovému rozdielu medzi príchodom štart a stop signálu.

Výstup s TACu sa ukladá do mnohokanálového analyzátora (Adcam Analyst EG&G Ortec), ktorý je tvorený počítačom XT so zberovou kartou.



Obr. 2.6 Schéma zapojenia aparatury pre meranie dôb života, DET - scintilacný detektor, CF DISC - diskriminátor s konštantnou frakciou, DELAY - oneskorovacia linka, TAC - casovo-amplitúdový prevodník, MCA - mnohokanálový analyzátor.

2.5 SPRACOVANIE SPEKTIER DÔB ŽIVOTA

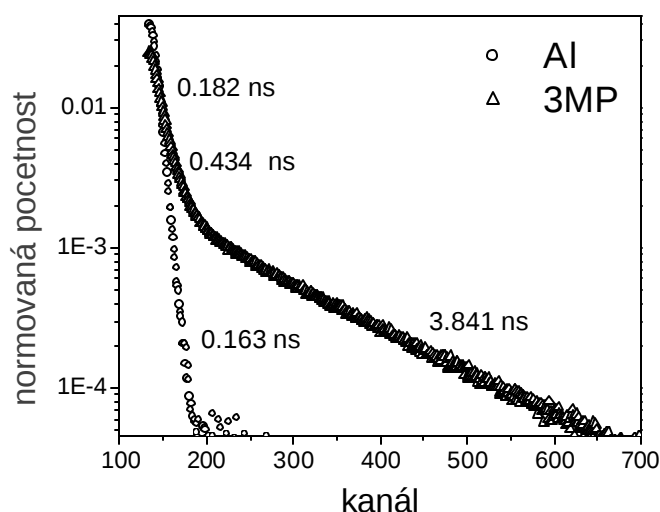
Spektrum dôb života $N(t)$ pozitronu vo vzorke (obr. 2.7) má exponenciálny tvar:

$$N(t) = N_0 \sum_{i=1}^n I_i \frac{1}{\tau_i} e^{-\frac{t}{\tau_i}}, \quad (2.2)$$

kde n je počet diskrétnych stavov, τ_i je príslušná stredná doba života s relatívnym zastúpením (intenzitou) I_i v porovnaní ku všetkým anihiláciám N_0 .

V polyméroch a molekulových látkach, kde sa tvorí Ps, rozpoznávame v spektre 3 až 4 komponenty. Urcenie počtu komponent vyžaduje opatrnosť, lebo každé zvýšenie počtu komponent do fitu síce zlepší analytický popis spektra, ale nemusí odzrkadľovať fyzikálnu podstatu.

Experimentálne spektrum je konvoluované rozlišovacou funkciou $R(t)$, pretože aparátúra má konečnú rozlišovaciu schopnosť. Merané spektrum je tiež naložené na pozadí B , preto v skutočnosti meraním získavame spektrum,



Obr. 2.7 Spektrum dôb života pozitronov pri izbovej teplote po dekonvolúcii: jednokomponentné spektrum v kove (Al) a trojkomponentné spektrum v molekulovom prostredí (3MP).

ktoré sa dá zapísať v tvare:

$$N(t) = R(t) * \left[N_0 \sum_{i=1}^n I_i \frac{1}{t_i} e^{-\frac{t}{t_i}} + B \right]. \quad (2.3)$$

Na dekonvolúciu nameraných spektier a identifikáciu diskretných dôb života τ_i s ich intenzitami I_i sa používa program PATFIT-88, ktorý je súčasťou programového balíka POSITRONFIT [30]. Program PATFIT-88 vyžaduje explicitne zadať počet komponentov v spektre.

Iný prístup predpokladá, že pozitronium anihiluje s pravdepodobnosťou λ , ktorá môže tvoriť spojité spektrum. Namerané spektrum sa potom dá zapísať v tvare:

$$N(t) = R(t) * \left[N_0 \int_0^{\infty} I(l) l e^{-lt} dl + B \right]. \quad (2.4)$$

Program MELT4.0 [31], ktorý pracuje v prostredí programu MATLAB, umožňuje určiť spojitú distribúciu dôb života zo spektier s vysokou početnosťou (rádovo 10^7 impulzov).

Na spracovanie nameraného spektra pomocou programov PATFIT – 88 a MELT4.0 je potrebné poznať:

- časovú kalibráciu
- rozlišovaciu funkciu
- veľkosť príspevku do spektra od anihilácie v okolitých materiáloch

Kalibrácia času

Casová kalibrácia sa určuje pomocou oneskorovacej linky (DELAY). Vypočíta sa z rozdielu polohy ťažiska spektra po zapnutí casového oneskorenia 4ns (resp. 8ns) oproti pôvodnej polohe ťažiska. Typická hodnota casovej kalibrácie bola 27,5 ps/kanál.

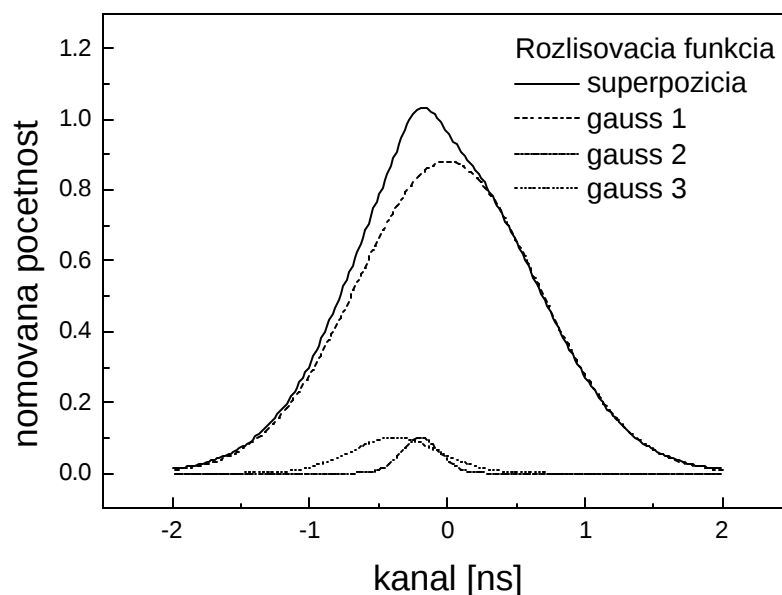
Rozlišovacia funkcia

Rozlišovaciu funkciu analyticky opisujeme superpozíciou troch Gaussiánov. Konkrétne parametre pre danú aparatúru získavame z meraní dôb života v ^{13}Al , ktoré má jednu dobu života pozitronu $\tau_1 = 166$ ps (obr. 2.8).

Tabulka 2.2 Rozlišovacia funkcia ako superpozícia 3 gaussiánov.

Gaussián	FWHM (ns)	poloha (ns)	intenzita (%)
1	0,3107	0	88
2	0,6562	-0,1939	10
3	1,5390	-0,3852	2

Pri urcovaní rozlišovacej funkcie sa musí brať do úvahy aj anihilácia v kaptonovej fólii a okolí. Namerané spektrum v hliníkovom etalóne preto pozostáva z troch komponent: 166 ps (Al), 382 ps (kapton), a 1,8 ns (ostatné) v zastúpení 82%, 16%, 2%.



Obr. 2.8 Rozlišovacia funkcia.

Príspevok od anihilácie v zdroji a okolitom prostredí

Pozitróny môžu anihilovať v zdroji a okolitom materiáli (22NaCl, kaptonová fólia a pod.) alebo sa môžu na hranici fólie a vzorky odrazit späť do zdroja. Príspevok v spektre od anihilácie v zdroji a okolitom materiáli je daný geometriou sendvicového usporiadania vzorky a zdroja (obr. 2.2). Množstvo pozitrónov, ktoré anihiluje v kaptonovej fólii hrúbky 8 μm možno približne vyjadriť vzťahom:

$$N = P(8\text{mm}) + P(16\text{mm}) \cdot (R^1 + R^2 + R^3 + \dots) = P(8\text{mm}) + P(16\text{mm}) \frac{R}{(1 - R)} \quad (2.5)$$

$P(x)$ je pravdepodobnosť anihilácie pozitronu pri prechode fóliou hrúbky x a R je koeficient spätného odrazu na rozhraní fólia-vzorka, ktorý je daný empirickým vzťahom:

$$R = 0.342 \log_{10} Z - 0.146, \quad (2.6)$$

kde Z je efektívne atómové číslo vzorky.

Velkosť príspevku od anihilácie v kaptone a okolí predstavuje 12% so strednou dobou života 385 ps a približne 1% so strednou dobou života $\sim 1,8$ ns.

3. VÝSLEDKY MERANÍ A DISKUSIA

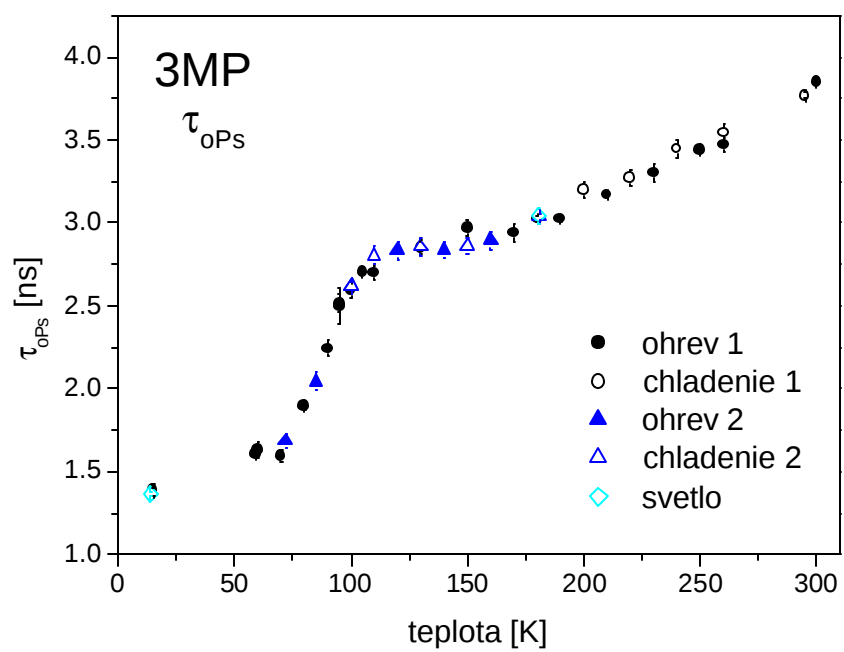
3.1 VPLYV TEPLoty NA TVORBU oPs

Namerané spektrá dôb života sa spracovali prostredníctvom programu PATFIT-88, v ktorom je nutné zadať počet diskretných komponent v spektre. Spektrá boli spracované preložením dvoj, troj a štvorkomponentnou exponenciálnou krivkou (2.3). Analýzou spektier meraných pri rôznych teplotách sa určilo, že spektrum dôb života vo vzorke 3 – metylpentánu pozostáva s troch komponentov. Najkratší komponent τ_1 ($\sim 100 - 300$ ns) sa všeobecne pripisuje anihilácii parapozitrónia, τ_2 ($\sim 300 - 600$ ps) charakterizuje anihiláciu voľného pozitronu s elektrónom. Najdlhšia doba života τ_3 ($\sim 1 - 4$ ns) sa fyzikálne interpretuje ako doba života ortopozitrónia. Na základe týchto predpokladov môžeme povedať, že v molekulárnom prostredí uhlovodíka 3MP sa tvorí pozitronium.

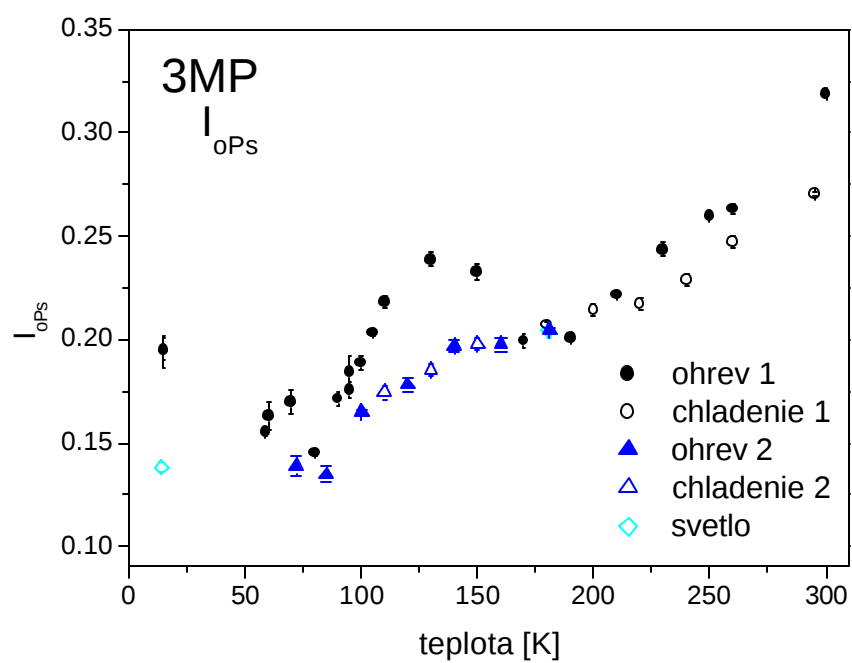
Tabulka 3.1 Porovnanie významných teplôt 3MP

	Merania nezávislé od PAS metódy	meranie PAS
Teplota sklovitého prechodu	$T_g = 77$ K	$71 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$
Teplota topenia podľa [26]	$T_m = 110.2$ K	$108 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$
Teplota topenia podľa [27,28]	$T_m = 155.2$ K	$157 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$

DOBA ŽIVOTA ORTOPOZITRÓNIA τ_{oPs} v závislosti od teploty je na obr. 3.1a. Teplotná závislosť sa merala v dvoch cykloch: ohrev a chladenie. Vidíme, že priebeh τ_{oPs} nezávisí od zvoleného cyklu. Doba života rastie s teplotou. Prvý výrazný zlom v teplotnej závislosti dôb života oPs v 3MP je pri $T_1 = 71 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$ ($\tau_3 = 1.64 \text{ ns} \pm 0.04 \text{ ns}$). Táto teplota zodpovedá teplote sklovitého prechodu (tab. 3.1) a v oblasti pod touto teplotou je látka v tzv.



Obr. 3.1a Teplotná závislosť strednej doby života ortopozitrónia v 3MP.



Obr. 3.1b Teplotná závislosť intenzity ortopozitrónia v 3MP.

sklovitom stave, kedy sa s klesajúcou teplotou už štruktúra prakticky nemení.

Další zlom nastáva pri teplote $T_2 = 108 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$ ($\tau_3 = 2,82 \text{ ns} \pm 0.03 \text{ ns}$) a pri teplote $T_3 = 157 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$ ($\tau_3 = 2,87 \text{ ns} \pm 0.04 \text{ ns}$). Teplota T_2 zodpovedá teplote topenia [26]. Podľa iných publikácií [27,28] je hodnota teploty topenia 3 – metylpentánu stanovená na 155,15 K. Táto hodnota koreluje s tretím zlomom T_3 v teplotnej závislosti doby života oPs.

Rast doby života ortopozitrónia v závislosti od teploty sa vysvetľuje volnoobjemovým modelom a Tao – Eldrup modelom [8,9], ktorý predpokladá lokalizáciu pozitronia v diere. Pravdepodobnosť anihilácie súvisí s interakciou ortopozitrónia a elektrónu z okolia diery. Keďže volný objem sa z rastúcou teplotou rozširuje, doba života rastie s nárastom rozmeru diery (1.9). Pri teplotách $T < T_g$ je rast omnoho pomalší oproti $T > T_g$. Súvisí to so zamrznutou štruktúrou 3MP. Nad T_g sa uvoľňuje pohyb molekúl a expanzia diery voľného objemu je rýchlejšia. Koreláciou pravdepodobnosti pick-off anihilácie oPs s polomerom diery získavame stredný objem diery (1.9, 1.10). Stredná veľkosť diery v 3MP pri teplote T_g je $V_d = 68 \text{ \AA}^3 \pm 4 \text{ \AA}^3$ a pri teplote topenia je $V_d = 179 \text{ \AA}^3 \pm 6 \text{ \AA}^3$.

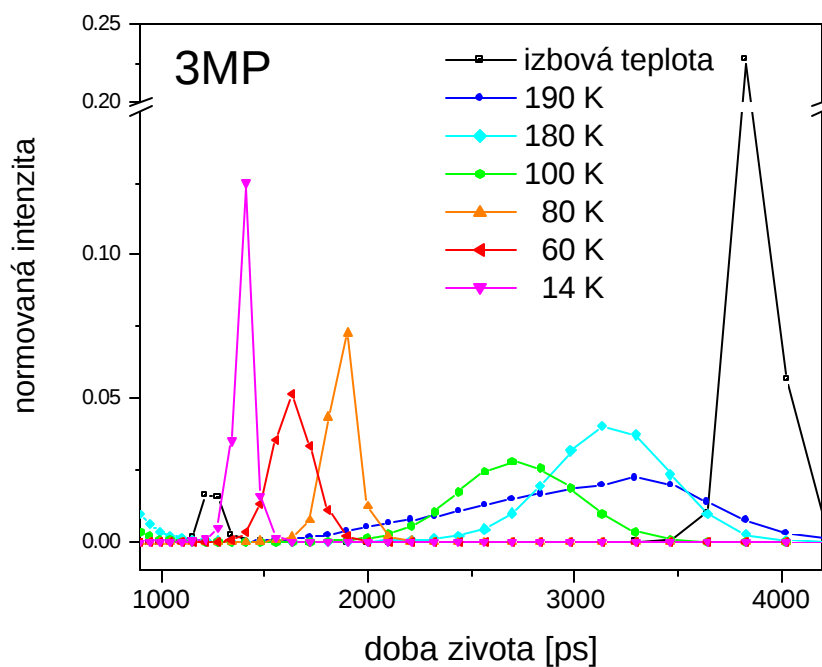
V oblasti 103 K – 156 K pozorujeme, že doba života sa s teplotou prakticky nemení. Tento jav sa dáva do súvisu s bublinovým stavom pozitronia v kvapaline. Inou teóriou je, že pozorovaná závislosť súvisí s dynamickými procesmi v látke, ktoré prebiehajú na úrovni doby života oPs.

Nad teplotou 156 K, kde je látka v kvapalnom stave, doba života oPs začína opäť prudšie rásť až po izbovú teplotu. Príčiny tohoto rastu doby života oPs nie sú bližšie a uspokojivo objasnené.

Podľa publikácie [35] boli v spektre dôb života v 3MP pri izbovej teplote určené štyri doby života. V tabulke 3.2 je porovnanie troj a štvorkomponentného fitu (2.3) pomocou programu POSFIT. Komponent, ktorý sa objavuje pri 4 – komponentnom fite je málo intenzívny. Je ťažké posúdiť, či tento komponent má fyzikálne opodstatnenie, alebo ide len o zlepšenie numerického popisu nameraného spektra.

Tabulka 3.2 Určenie počtu (komponentov) dôb života pozitronov
v spektre 3MP pri izbovej teplote.

Spracovanie pomocou:	τ_1 [ns]	I_1 [%]	τ_2 [ns]	I_2 [%]
PATFIT (3-komp.)	$0,182 \pm 0,005$	33 ± 1	$0,434 \pm 0,007$	35 ± 1
PATFIT (4-komp.)	$0,120 \pm 0,008$	18 ± 1	$0,349 \pm 0,007$	47 ± 1
MELT	0,149	19 ± 2	0,364	47 ± 2
Podla [35]	0,131	16,8	0,429	39,1
Spracovanie pomocou:	τ_3 [ns]	I_3 [%]	τ_4 [ns]	I_4 [%]
PATFIT (3-komp.)			$3,84 \pm 0,01$	$32,0 \pm 0,1$
PATFIT (4-komp.)	$1,6 \pm 0,2$	$5,0 \pm 0,4$	$4,03 \pm 0,04$	$29,4 \pm 0,6$
MELT	1,245	$3,8 \pm 0,7$	3,859	$29,6 \pm 0,8$
Podla [35]	2,03	5,7	4,31	38,4



Obr. 3.2 Distribúcia doby života ortopozitronia v závislosti od teploty.

Na obr. 3.2 je znázornená spojitá distribúcia doby života ortopozitrónia pri rôznych teplotách. Vidíme, že s rastom teploty sa distribúcia τ_{oPs} rozširuje až po teplotu $T = 190$ K. Pri izbovej teplote (~ 300 K) pozorujeme v distribúcii už dva komponenty: τ_3 a τ_4 . Urcenie spojitých distribúcií pomocou programu MELT naznačuje, že nad teplotou 190 K by mohli existovať dva stavy ortopozitrónia s rôznou dobou života. Spracovanie pomocou programu MELT má však vysoké nároky na počet impulzov v spektre dôb života. Počet impulzov v našom prípade bol nízky ($\sim 700 - 900$ tis. impulzov). Štatisticky významné vyhodnotenie je až pri hodnotách $3 \cdot 10^6 - 8 \cdot 10^6$ impulzov v spektre. Na zvýšenie počtu impulzov pri použití pôvodného zdroja pozitronov by bolo potrebné meranie počas ~ 250 hodín pri konkrétnej teplote. Táto možnosť je veľmi náročná na udržanie zvolenej nízkej teploty. Riešením by bolo použitie zdroja pozitronov s vyššou aktivitou.

INTENZITA ORTOPOZITRÓNIA v závislosti od teploty je na obr. 3.1b. Priebeh I_{oPs} v závislosti od teploty je zložitejší ako priebeh $\tau_{oPs}(T)$. Vidíme, že intenzita ortopozitrónia závisí od cyklu (ohrev, chladenie), teda závisí od teplotnej histórie vzorky. V prvom cykle ohrev po prudkom ochladení vzorky pod T_g sa merala I_3 v závislosti od teploty. S narastajúcou teplotou klesala intenzita oPs až po teplotu ~ 75 K ($T_g = 77$ K). S ďalším narastaním teploty intenzita rastie a nadobúda lokálne maximum v okolí bodu 130 K. Druhé minimum sa objavuje pri teplote topenia $T_m = 155,15$ K. Opísaná teplotná závislosť intenzity ortopozitrónia v 3MP nie je zatiaľ pochopená.

V ostatných teplotných meraniach (obr. 3.1b) pod teplotou sklovitého prechodu pozorujeme pokles intenzity ortopozitrónia. Lokálne minimum intenzity sa nadobúda v okolí teploty sklovitého prechodu ($T_g = 77$ K). S ďalším nárastom teploty po izbovú teplotu (~ 300 K) intenzita rastie.

Porovnajme výsledky teplotnej závislosti intenzity s volnoobjemovou teóriou, ktorá intenzitu oPs dáva do súvisu s koncentráciou dier v molekulovom prostredí. Ak látku prudko ochladíme (cyklus ohrev) z kvapalného stavu pri izbovej teplote na teplotu pod T_g , tepelný pohyb molekúl sa prudko spomalí. Štruktúra takto pripravenej vzorky nestihne vyrelaxovať do energeticky rovnovážneho stavu a v látke zostane väčšie množstvo dier, čo sa prejaví v zvýšenej intenzite oPs pod T_g oproti intenzite v cykle chladenie. S rastúcou teplotou sa pohyb molekúl uvoľní, látka je schopná relaxácie, čím môže klesať počet dier.

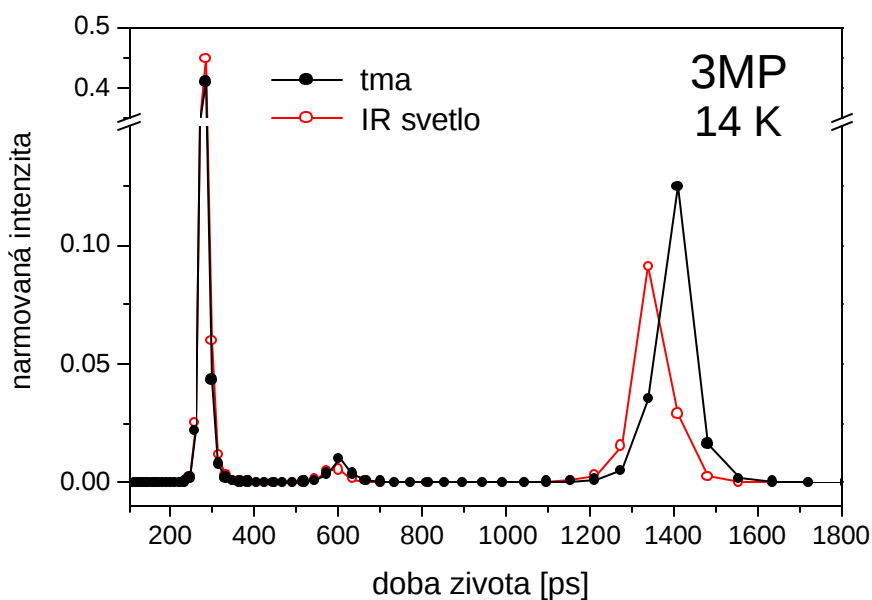
Tabulka 3.3 Účinok svetla na intenzitu oPs.

Vzorka	Teplota (K)	$I_{oPs}(t_{ma}) - I_{oPs}(\text{svetlo})$ (%)	Zdroj svetla
3 M P	180	-	IR laser (809,5 nm)
	65	-	žiarivka (350-750nm)
	60	$(1,29 \pm 0,24)$	IR laser (809,5 nm)
	14	$4,75 \pm 0,28$	IR laser (809,5 nm)

3.2 VPLYV SVETLA NA TVORBU Ps

Experimenty na polyméroch ukazujú, že pri pomalom chladení je intenzita oPs nad T_g rovnaká pri experimente so svetlom a bez svetla. Zmena nastáva pod T_g , kde sa pozorujú rozdiely v intenzite oPs v osvetlenej a neosvetlenej vzorke. Známe sú hlavne experimenty na polyméroch PIB, PBD[36] a PE[37], ktoré majú teplotu sklovitého prechodu vyššiu ako je v 3MP. Preto je tam umožnené sledovať závislosť anihilacných parametrov v širšom rozsahu teplôt pod T_g .

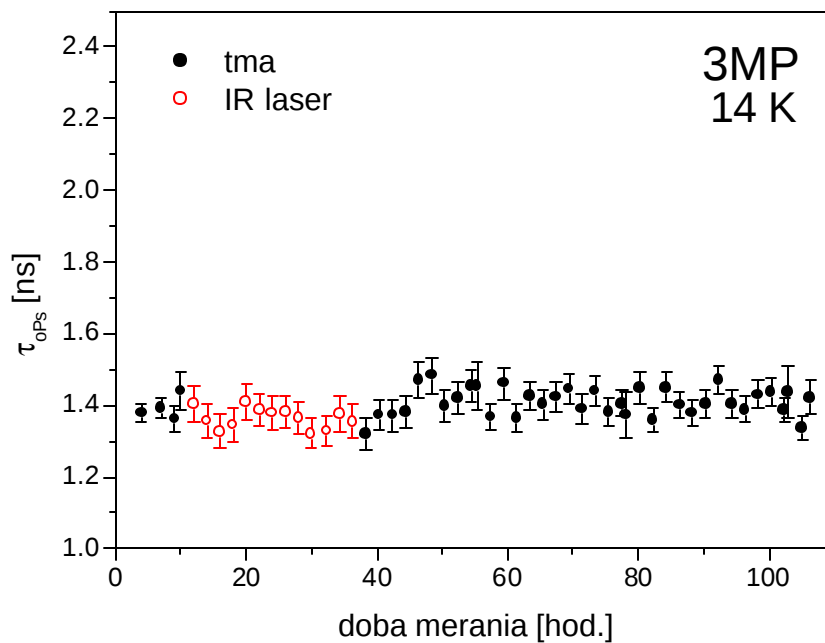
V prípade vzorky 3MP je teplotný interval pod teplotou sklovitého prechodu málo zmapovaný (obr. 3.1a,b). Nachádza sa vo veľmi nízkych teplotách $T < 77$ K, ktoré je náročné dosiahnuť a udržať. Pri teplote nad T_g a teplote 65 K účinok svetla na anihiláciu oPs v 3MP nebol v rámci chyby merania pozorovaný (tab. 3.3).



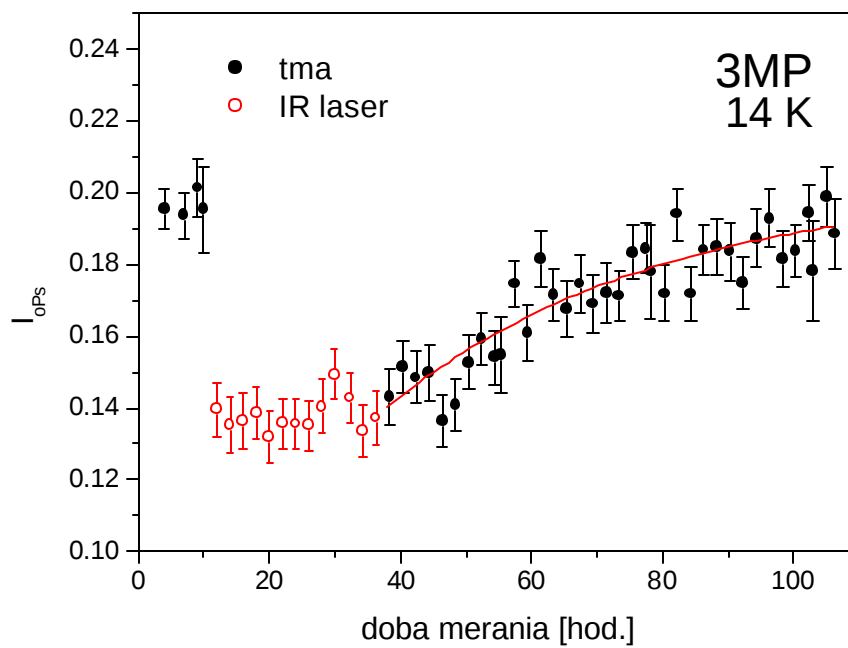
Obr. 3.2 Vplyv IR svetla na distribúciu dôb života pozitronov v 3-metylpentáne pri teplote 14 K.

Vplyv svetla v blízkej IR oblasti pozorujeme pri teplote 14 K (obr. 3.1b). Priebeh merania pri teplote 14 K na obr. 3.3b ukazuje, že hodnota intenzity oPs sa s účinkom IR svetla takmer okamžite zmenila z hodnoty $\sim 19\%$ (tma) na $\sim 14\%$ (IR laser). Celková maximálna zmena intenzity oPs je $\Delta I_{\text{oPs}}(\text{max.}) = 4,7\% \pm 0,3\%$. Po odstránení osvetlenia vzorky intenzita rastie a v priebehu cca. 50-60 hod. nadobúda pôvodnú hodnotu ako pred osvetlením.

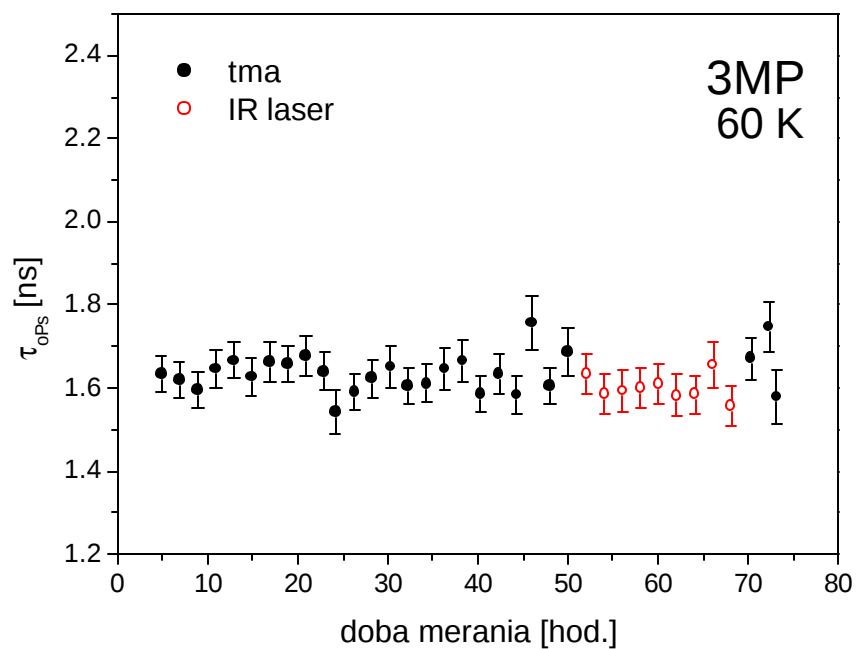
Stredná doba života oPs ostala v rámci chyby merania nezmenená ($\Delta\tau_3 = 0,039 \text{ ns} \pm 0,016 \text{ ns}$) (obr. 3.3a). Ak sledujeme spojitú distribúciu dôb života (obr. 3.2) (spracovanú pomocou programu MELT), vidíme, že distribúcia dôb života ortopozitrónia (pík v oblasti 1400 ps) je rôzna pri meraní v tme a pri meraní na vzorke osvetlenej IR svetlom. Pozorujeme rozdiel v intenzite a tiež v polohe píku. Rozdiel v polohe ($\sim 50 \text{ ps}$) je na úrovni σ distribúcie. Zo spomínaných zmien v distribúcii nie je možné robiť jednoznačné fyzikálne závery o vplyvu svetla na τ_{oPs} , nakoľko pre spracovanie spektier pomocou programu MELT je potrebná vyššia štatistika ($\sim 10^7$ namiesto získaných $\sim 10^6$).



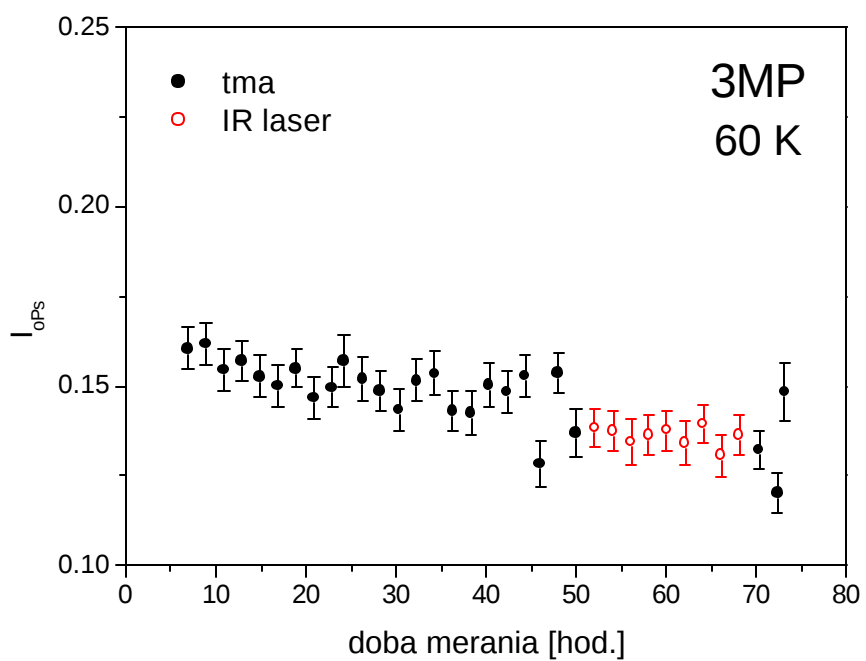
Obr. 3.3a Vplyv IR svetla na dobu života ortopozitrónia.



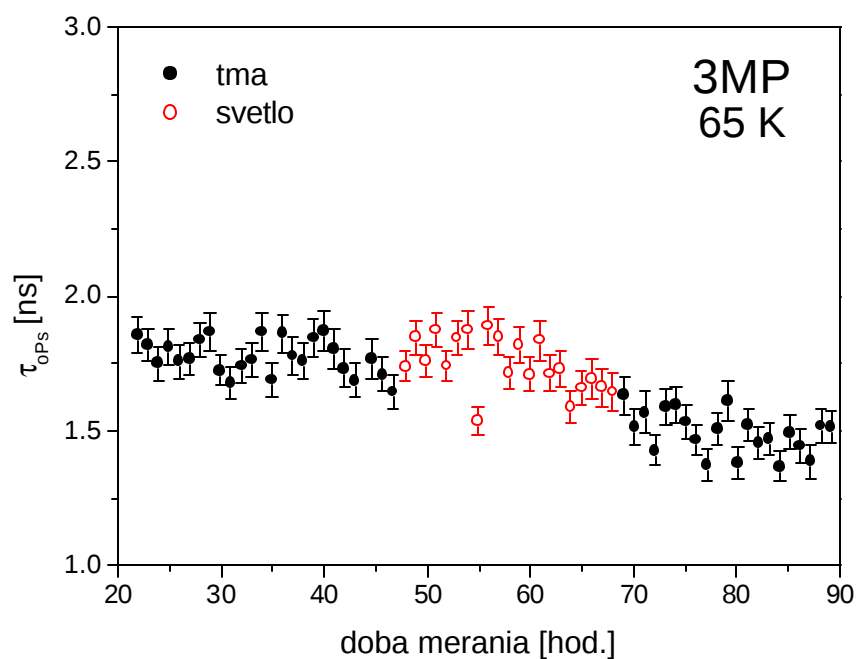
Obr. 3.3b Vplyv IR svetla na intenzitu ortopozitrónia.



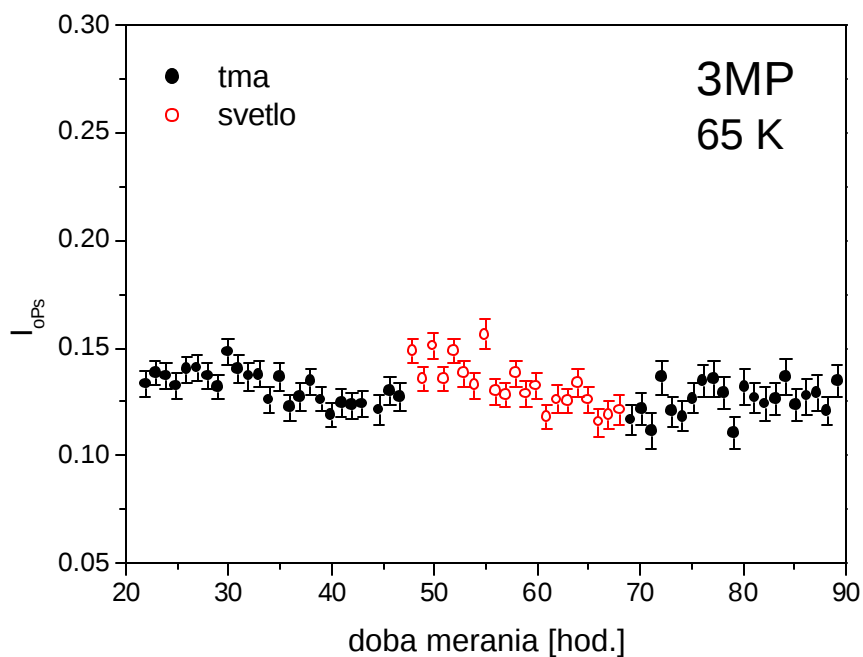
Obr. 3.4a Vplyv IR svetla na dobu života ortopozitrónia.



Obr. 3.4b Vplyv IR svetla na intenzitu ortopozitrónia.



Obr. 3.5a Vplyv svetla na dobu života ortopozitrónia.



Obr. 3.5b Vplyv svetla na intenzitu ortopozitrónia.

3.3 TVORBA ORTOPOZITRÓNIA POD T_g A VPLYV ZACHYTENÝCH ELEKTRÓNŮV

Vzhľadom na pozorované efekty (napr. vplyv svetla) na intenzitu ortopozitrónia pri nízkych teplotách je zrejmé, že samotná volnoobjemová teória nedokáže úplne opísať proces tvorby a anihilácie ortopozitrónia.

Pri ožarovaní prostredia pozitronmi alebo γ - žiarením pri teplotách pod T_g sa v látke môžu akumulovať zachytené elektróny, ktoré sa môžu z pascí uvoľniť termálnym pohybom molekúl alebo elektromagnetickým žiarením v oblasti viditeľného alebo IR svetla.

V 3MP boli pomocou merania optickej hustoty (OD) pozorované zachytené elektróny [21], ktorých priebeh s dávkou je na obr. 1.6. S dávkou koncentrácia e^-_{tr} rastie a nadobúda maximum pri dávke ~ 16 kGy. Podobný priebeh akumulácie elektrónov bol pozorovaný pri ESR meraniach pri teplote 71 K [32]. Pri nižších teplotách sa pozoroval stabilný ESR signál zachytených elektrónov [36].

Ak predpokladáme, že tvorba Ps v molekulovom prostredí môže vznikáť reakciou:



potom by sme mali pozorovať nárast intenzity oPs pri nízkych teplotách v korelácii koncentráciou e^-_{tr} .

Namerané závislosti anihilačných parametrov (τ_{oPs} a I_{oPs}) na dobe ožarovania t.j. v závislosti od dávky D sú na obr. 3.3a – 3.5b. Intenzita ortopozitrónia bola pri teplote 65 K meraná v priebehu ~ 70 hodín (obr. 3.5b). Počas celej doby ožarovania bola intenzita oPs v rámci chyby merania konštantná (~ 14 %). Konštantný priebeh intenzity oPs s dobou ožarovania sa objavuje aj pri teplote 60 K (obr. 3.4b).

Odhadovaná dávka absorbovaná vzorkou 3MP počas merania zodpovedá dávke, pri ktorej dochádza podľa ESR meraní k lineárnemu nárastu intenzity zachytených elektrónov [36].

Tabulka 3.4 Porovnanie rýchlosti rastu hustoty e^-_{tr} a rýchlosti nárastu intenzity oPs [23], [38].

Vzorka	Teplota (K)	Rýchlosť nárastu hustoty zachytených elektrónov ($\text{spin.g}^{-1} \text{ kGy}^{-1}$)	Rýchlosť nárastu intenzity oPs ($\% \text{ kGy}^{-1}$)	Ref.
PE	77	$2,5 \cdot 10^{-15}$	7	[23]
PMMA**	77	$1,9 \cdot 10^{-16}$	0.8	[23]
3MP	71-77	$2,4 \cdot 10^{-18}$	0*	[35]

Pozn. Číselné hodnoty v tabulke sú určené odhadom, odčítaním z grafu

* prezentovaný experiment - nárast intenzity oPs v 3MP sme nepozorovali

Zmena v priebehu intenzity oPs pri $T = 65 \text{ K}$ sa neprejavila ani po zapnutí viditeľného svetla a tiež po odstránení svetelného zdroja (obr. 3.5b). Pri teplote 60 K pozorujeme nepatrnú zmenu v intenzite oPs. Zmena je však na úrovni chyby merania (tab. 3.3).

V práci Hirade a kol. [23] bola pozorovaná lineárna korelácia intenzity oPs a hustoty zachytených elektrónov vo vzorkách PE a PMMA. V tabulke 3.4 je porovnanie rýchlosti rastu hustoty zachytených elektrónov vo vzorkách PE, PMMA a 3MP. Vidíme, že v PE je rýchlosť rastu hustoty zachytených elektrónov o tri rády vyššia a v PMMA o dva rády vyššia ako v 3MP. Rýchlosť rastu I_{oPs} v závislosti dávky je pritom pri PMMA o rád nižšia ako pri PE. Koncentrácia zachytených elektrónov v 3MP môže byť natolko nízka, prípadný vplyv e^-_{tr} na tvorbu oPs reakciou (3.1) pri teplotách 60 K a 65 K nie je možné v rámci chyby merania pozorovať.

Dosiahnut dávku 16 kGy , pri ktorej nadobúda koncentrácia zachytených elektrónov maximum, by predstavovalo meranie po dobu $\sim 800 \text{ hod.}$ (1 mesiac) kontinuálne pri danej zvolenej teplote. V podmienkach PAS je možné zvýšiť dávku zvýšením aktivity zdroja pozitronov alebo použiť prídavný zdroj mäkkého γ -žiarenia.

ZÁVER

Cielom predloženej diplomovej práce bolo odmerať anihilacné parametre v štruktúre nízkomolekulovej látky a pokúsiť sa korelovať výsledky merania intenzity ortopozitrónia s meraniami koncentrácie zachytených elektrónov. Vhodnou vzorkou pre tento účel sa stal uhlovodík 3-metylpentán, ktorý je častým experimentálnym materiálom a teda jeho vlastnosti sú zdokumentované v mnohých publikáciách. V oblasti PAS meraní je experiment na vzorke 3MP prvým meraním pri nízkych teplotách.

Práca sa zaoberá meraním dôb života v závislosti od teploty. V meranej oblasti teplôt (14 K – 300 K) sa mení termodynamický stav vzorky 3MP od amorfného stavu pri 14 K až po kvapalný stav pri izbových teplotách. V teplotnej závislosti dôb života existujú význačné teplotné zlomy, ktoré je možné korelovať s teplotou sklovitého prechodu a teplotou topenia sa kryštálov.

Experimentálne výsledky v oblasti nízkych teplôt ukázali, že intenzita ortopozitrónia meraná pri teplotách v okolí teploty sklovitého prechodu 3MP (77 K) je počas ožarovania konštantná a nemení sa ani vplyvom svetelného žiarenia. Toto nie je v konzistencii s ESR meraniami, kde koncentrácia zachytených elektrónov s dávkou rastie. Na základe meraní však nemožno stanoviť jednoznačnú koreláciu. Účinok svetla na tvorbu oPs bol pozorovaný pri teplote 14 K, kde takmer ihneď po osvetlení vzorky poklesla intenzita oPs. Pre objasnenie efektu svetla na oPs by bolo vhodné urobiť systematické merania v oblasti nízkych teplôt.

LITERATÚRA

- [1] Czarniecky A., Karshenboim S.G., 14th International Workshop on High Energy Physics & Quantum Field Theory, máj 1999 Moskva.
- [2] Nico J.S., Gidley D.W., Rich A., a Zityewitz, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 1344
- [3] Al-Ramadhan A.H. a Gidley D.W., *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 1632
- [4] Mogensen O.E., *J. Chem. Phys.* **60** (1974) 998
- [5] Byakov N.M., Goldanskij V.I., Shantarovich V.P., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **219** (1974) 663
- [6] Ore A., Univ. Bregen Arbok 1949, *Naturv. Rekke* No. 9 (1949)
- [7] Ito Y., *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **210** (1996) 327
- [8] Tao S.J., *Appl. Phys.* **B10** (1976) 67.
- [9] Eldrup M., Lightbody D. and Sherwood J. N., *Chem. Phys.* **63** (1981) 51
- [10] Nakanishi H. and Ujihira Y. J., *Phys. Chem.* **86** (1982) 4446
- [11] *Alpha-, beta- and gama-ray spectroscopy*, ed. K.Siegbahn, Amsterdam 1965
- [12] Suzuki N., Takamori A., Baba J., Matsuda J., Hyodo T., Okamoto Y., Miyagi H., *Radioisotopes* (Tokio). **44** (1995) 608
- [13] Fox T.G., Flory P.J., *J. Phys. Chem.* **55** (1951) 211
- [14] Fox T.G., Flory P.J., *J. Appl. Phys.* **21** (1951) 21
- [15] Doolittle A.K., *J. Appl. Phys* **22** (1951) 1471
- [16] Wang Y.Y., Nakanishi H., Jean Y.C., Sandreczky T.C., *J. Polym. Sci.* **B 28** (1990) 1431
- [17] Zrubcová J., *Dizertacná práca*, FÚ SAV, Bratislava 2001
- [18] Bandžuch P., Krištiak J., Šauša O. and Zrubcová J., *Phys. Rev. B*, Vol. 61, **13** (2000) 8784
- [19] Banžuch P., *Dizertacná práca*, MFF UK, Bratislava 1997
- [20] Keyser A.M., Tsuji K., Williams F., *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, ed. Dole M., academic Press, NY (1972)
- [21] Ekstrom A., Willard J.E., *J. Phys. Chem.* **72** (1968) 4599
- [22] Ekstrom A., Suenram R., Willard J.E., *J. Phys. Chem.*, **74** (1970) 1888
- [23] Hirade T., Maurer F.H.J., Eldrup M., *Radiat. Phys. Chem.* **58** (2000) 465
- [24] Keyser R.M., Williams F., *J. Phys. Chem.* **73** (1969) 1623
- [25] Atkins P.W., *Physical Chemistry*, Oxford University Press (1994), 5th edition
- [26] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; ed. D.R.Lide, H.P.R.Frederike; CRC Press; Boca Raton, Am Arbor, London, Tokio (1994),

- [27] Hoog, H.; Smittenberg, J.; Visser, G.H., *Ile Congr. Mondial Pet. 2, Sect. 2, Phys. Chim. Raffin - age*, (1937) 489
- [28] Bruun J.H.; Hicks-Brunn M.M., *J. Res. Natl. Bur. Stand. (U. S.)*, **5** (1930) 933
- [29] Tonge A. P., Rzepa H. S. and Yoshida H., *J. Chem. Inf. Comp. Sci.* (1999) 483
- [30] Kirkegaard P., Pedersen N.J., M. Eldrup, *PATFIT-88*, Risø Report –M-2740 (1989)
- [31] Shukla A., Peter M., Hoffmann L., *Nucl. Instrum. Methods, Phys. Res. A* **335** (1993) 310
- [32] Lin D.P., Kevan L., *J. Chem. Phys.* **55** (1971) 2629
- [33] Zrubcová J., Krištiak J., Pedersen W.B., Pedersen N.J., Eldrup M., *Mat. Sci. Forum*, **363** (2001) 359
- [34] Ito Y., Hirade T., Hamada E., Suzuki T., Ito Y., *Acta Physica Polonica A*, **95 (4)** (1999) 533
- [35] Mogensen O.E., *Positron Anihilation in Chemistry*, Springer – Verlag, Berlín 1995
- [36] Lin J., Tsuji K., Williams F., *J. Am. Chem.Soc.*, **90** (1968) 2766