

Katowice, 30 sierpnia 2016

dr hab. Jerzy Kansy

Recenzja rozprawy doktorskiej pana mgr Marka Gorgoła nt. „Badanie procesów fizykochemicznych w materiałach porowatych techniką spektroskopii czasów życia pozytonów”

Przedstawiona do recenzji rozprawa dotyczy wyznaczania rozmiarów i rodzajów objętości swobodnych (porów) w trzech typach krzemionek jak i sposobu wypełniania porów oraz obserwacji zachodzących procesów fizykochemicznych podczas domieszkowania badanych materiałów nanocząsteczkami lub podczas adsorpcji gazów. Jako główną metodę badawczą wybrano spektroskopię czasów życia pozytonów, która od lat wykorzystywana jest w pozorymetrii materiałów porowatych o porach rzędu ułamków nanometrów (np. polimery) do kilkudziesięciu nanometrów (np. zeolity, krzemionki).

Rozprawa liczy 103 strony. Cytowanych jest 117 pozycji bibliograficznych, w tym 7 pozycji ze współautorstwem własnym. Pierwsze pięć rozdziałów rozprawy to obszerny wstęp teoretyczny poświęcony omówieniu zjawisk fizycznych będących podstawą zastosowanej metody pomiarowej, technicznym aspektem pomiaru czasów życia pozytonów i sposobom analizy wyników pomiaru. Część ta posiada charakter przeglądowy. Jest napisana klarownie i zwięźle. Stanowi krótkie kompendium wiedzy z zakresu zastosowania metody anihilacji pozytonów w badaniach ciała stałego i może być wykorzystana przez osoby zainteresowane jako wstęp wprowadzający do tego przedmiotu. Strona merytoryczna jak i formalna części teoretycznej nie budzą zastrzeżeń, tekst jak oraz rysunki zredagowano jasno i przejrzysto.

Część eksperymentalna pracy (rozdziały od 6 do 9) obejmuje szereg zagadnień w tym

- preparatykę badanych materiałów i charakterystykę ich struktury,
- omówienie alternatywnych metod pomiaru porowatości materiałów (technika SAXS i LN),
- szczegóły związane ze sposobem przeprowadzenia pomiarów,
- wyniki analiz numerycznych zmierzonych widm czasów życia pozytonów i dyskusję uzyskanych wyników.

W rozdziale 6 na podstawie analizy MELT i LT wyznaczono rozmiar porów w szkłe vycor i porównano z wynikami technik SAXS i LN. Wszystkie zastosowane techniki w zakresie niepewności pomiarowych dały podobny rozmiar porów - $D \approx 19$ nm. Uzyskany wynik może być przekonującym potwierdzeniem przydatności spektroskopii pozytonowej w porozymetrii i świadczyć o poprawności modelu ETE do przeliczania czasu życia orto-pozytu na rozmiar objętości swobodnej.

Pokazano, że rozkłady czasów życia pozytonów w niedomieszkowanym szkłe, w szkłe domieszkowanym barwnikiem ROT-305 i w szkłe domieszkowanym nanocząstkami srebra są bardzo podobne, na podstawie czego wyciągnięto wniosek, że domieszki tylko w niewielkim stopniu gromadzą się wewnątrz mezoporów badanych szkieł.

Ciekawym zjawiskiem obserwowanym podczas zmian temperatury próbek szkła niedomieszkowanego jak i szkła z dwoma wymienionymi typami domieszek jest histereza czasu życia i natężenia składowej orto-pozytonowej. Zmierzone wartości czasu życia o-Ps, w niskich temperaturach (-10 do -180 °C) znacznie odbiegają od przewidywań teoretycznych. Zauważono, że powtórzenie temperaturowego cyklu pomiarowego nie odtwarza kształtu poprzedniej pętli histerezy co jest spowodowane niestabilnościami temperaturowymi oraz niestabilnościami czasowymi w materiale, znajdującymi odzwierciedlenie w zmianach parametrów orto-pozytonowej składowej widma.

Niestabilności czasowe były analizowane dokładnie dla szkła vycor domieszkowanego nanocząsteczkami srebra. Stwierdzono, że skokowe zmiany temperatury, prowadzą, na ogół, do skokowej zmiany czasu życia o-Ps w materiale, po czym wielkość ta dąży z czasem (w przybliżeniu wykładniczo) do wartości stałej.

Analogiczne pomiary jak dla szkła typu vycor przeprowadzono dla niedomieszkowanego i domieszkowanego szkła wyprodukowanego techniką żół-żół (rozdział 8). W tego typu szkiełach występują pory zamknięte chociaż nie wyklucza się również obecności porów otwartych. Na podstawie sposobu otrzymywania szkła domieszkowanego techniką żół-żół można oczekiwać, że pory szkła są zapełnione domieszką. W oparciu o wyniki pomiaru czasu życia orto-Ps w porach, obliczona za pomocą modelu ETE, średnia wartość średnic porów w szkłe niedomieszkowanym wynosi ok. 7.7 nm, a więc jest prawie trójkrotnie mniejsza niż w niedomieszkowanym szkłe vycor. Parametry anihilacyjne składowej orto-pozytonowej, mierzone w cyklu temperaturowym analogicznym do zastosowanego dla próbek szkła vycor, charakteryzują się znacznie mniejszą histerezą wartości niż w poprzednim przypadku. Zdaniem autora jest to wynik występowania w tych szkiełach dużej ilości porów zamkniętych.

Rozdział 9 poświęcono badaniom adsorpcji azotu i tlenu w krzemionce uporządkowanej SBA-15, poprzez obserwację zmian czasowych parametrów widma anihilacyjnego podczas procesu adsorpcji i desorpcji gazów. Stwierdzono, że główną przyczyną zmian parametrów PALS w obecności gazu, jest wypełnianie wolnych przestrzeni w krzemionkowych ścianach porów i że tempo procesów zachodzących w SBA-15 nie zależy od rodzaju gazu. Ponadto stwierdzono, że proces adsorpcji gazów przebiega wolniej niż proces desorpcji.

Przyczyny wszystkich badanych zjawisk są szczegółowo (choć trzeba przyznać często zawile) dyskutowane w przedstawionej rozprawie. Niestety, niektóre stwierdzenia wymagają uwag lub budzą pewne zastrzeżenia:

Str. 54 w.2

Średni czas życia para-Ps odczytany z położenia maksimum w rozkładzie czasów życia wyznaczonym za pomocą analizy MELT wynosi 122 ps co odbiega nieco od wartości teoretycznej 125 ps. Autor tłumaczy tę rozbieżność specyfiką zastosowanej metody analizy, która zamiast spodziewanej pojedynczej wartości, zawsze podaje rozkład wartości o skończonej szerokości połówkowej. Oczywiście, czynnik ten może mieć wpływ na wyznaczony średni czas życia. Należy jednak zauważyć, że obniżenie czasu życia para-Ps powinno zachodzić ze względu na proces pick-off, któremu podlega zarówno orto-Ps jak i para-Ps. Wyznaczony czas życia $\tau_{\text{para-Ps}} = (1/125 + 1/\tau_{\text{pickoff}})^{-1}$, co dla $\tau \approx 10$ ns daje wartość 123 ps. Poza tym, ze względu na rozkład τ_{pickoff} należy spodziewać się także rozkładu wartości $\tau_{\text{para-Ps}}$, szerszego niż rozkład wynikający z samej metody obliczeń.

Str. 54 w. 24

W komentarzu do rozkładu czasów życia uzyskanego metodą MELT dla szkła typu vycor (rys.33) zauważono, że czwarty pik w rozkładzie odpowiadałby porom w strukturze szkła o rozmiarach około 2 nm. Jednak *w badanym materiale nie istnieją jednoznaczne dowody na istnienie wolnych objętości o takim rozmiarze*. W związku z tym, powołując się na pracę Al.Ramadhan &Gidley, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) autor wysuwa hipotezę o związku tego piku z termalizacją pozytu. Ze względu na małe natężenie tego piku doktorant pomija bardziej szczegółową dyskusję tego tematu. Szkoda, że problem termalizacji pozytu w porach i wpływ tego procesu na kształt widma został nieuwzględniony.

Zagadnienie to zostało, między innymi, opisane w szeregu pracach ze współautorstwem obecnego recenzenta np.:

J.Kansy, *A new computer program for analysis of positron annihilation spectra of polymers and porous materials by ETLA*, Materials Science Forum 255-257 (1997) 315-317,

C Dauwe, G Consolati, J Kansy, B Van Waeyenberge, *A new view on positronium in polymers*, Physics Letters A 238 (1998) 379-384,

J Kansy, R Zaleski, *Positronium thermalization process in nanoporous materials and its influence on the shape of PALS spectrum*, Materials Science Forum Vol. 607 (2009) pp 39-41,

gdzie stwierdzono, że termalizacja pozytu, wewnątrz objętości swobodnej, zmienia tak kształt składowej dla o-Ps, że nie może on być opisany pojedynczą eksponentą, a pewnym szeregiem funkcji eksponencjalnych, o różnych współczynnikach zaniku. W konsekwencji, podczas analizy za pomocą programem MELT w widmie czasów życia zamiast jednego pik o-Ps, pojawia się ich kilka. Te dodatkowe składowe (tzw. pseudo-składowe) nie posiadają bezpośredniej interpretacji fizycznej, a są jedynie matematycznym efektem zastosowanej analizy numerycznej. Tym niemniej, składowa o najdłuższym czasie życia ma bezpośredni sens fizyczny i odpowiada czasowi życia pozytu stermalizowanego. Rozkłady czasów życia pozytonów dla badanych szkieł przedstawione na rys.33 i rys.39, a przede wszystkim wynik analizy MELT dla krzemionki SBA-15 (rys.53a) sugerują powolną termalizację pozytu w mezoporach wymienionych materiałów. Piki w pobliżu 10 do 20 ns na rysunkach 33 i 39 oraz piki w pobliżu 5 i 20 ns (rys.53a) to prawdopodobnie wspomniane wyżej pseudo-składowe widma.

Str.61 w7 od dołu

Stwierdzenie *Pole powierzchni pod wierzchołkiem odpowiada objętości mezoporów* jest mylące, ponieważ może sugerować, że chodzi o objętość poszczególnych mezoporów. Z kontekstu jednak wynika, że autor ma na myśli globalną objętość wszystkich mezoporów. Poza tym, powyższe stwierdzenie zakłada, że powierzchnia pod pikiem odnoszącym się do mezoporów, czyli jego natężenie, jest proporcjonalne do globalnej objętości mezoporów. Jednostką natężenia pik jest jego udział procentowy w widmie, dlatego nie tylko zależy ono od intensywności anihilacji pickoff orto-Ps wewnątrz mezoporów lecz także od natężenia innych składowych widma. Zresztą autor sam stwierdza, że ze względu na konieczność

sumowania natężeń wszystkich składowych do 100%, spadek natężenia jednej składowej może wynikać ze wzrostu natężenia innej.

Str. 68

Na rys.42 przedstawiono zmiany czasu życia dla najdłuższej składowej orto-pozytonowej τ_5 w niedomieszkowanym szkłe vycor podczas dwu kolejnych cykli chłodzenia i grzania próbki. Czas życia na początku drugiego cyklu tj. w temperaturze 20 °C, jest znacznie obniżony w stosunku do τ_5 przed rozpoczęciem I cyklu pomiarowego w tej samej temperaturze. W tym kontekście niefortunne wydaje się sformułowanie *podkreślić należy że podobnych zmian nie obserwowano na początku cyklu pomiarowego*. Chodzi prawdopodobnie o to, że dla próbki wyjściowej (tj. próbki przed I cyklem pomiarowym) w temperaturze 20 °C nie obserwowano zmian τ_5 w funkcji czasu.

Omawiana zmiana czasowa w temperaturze 20 °C przed II cyklem pomiarowym została spowodowana historią termiczną próbki podczas I cyklu. Fakt ten autor uzasadnia występowaniem niestabilności czasowych w badanym materiale. Niestety nie wyjaśnia o jakie konkretnie niestabilności chodzi, dlatego trudno uznać to uzasadnienie za wystarczające.

Wzór 68

Wzór 68 jest słuszny tylko w przypadku gdy szybkość tworzenia się i wychwytu Ps przez frakcję porów o danym promieniu jest proporcjonalna do całkowitej objętości tej frakcji. Jest to bardzo silne założenie, które niekoniecznie musi być prawdziwe. Dlatego dekonwolucja natężeń pików w rozkładzie czasów życia na zależność dV/dD powinna być traktowana jako grube przybliżenie.

Rozdział 8, Str. 77 w 11 od dołu

W podsumowaniu wyników rozdziału 7 stwierdzono, że *wiele z zaprezentowanych poprzednio zjawisk, takich jak pętle histerezy w zależnościach τ_5 i I_5 występuje w zakresie niskich temperatur i nie powinny negatywnie wpływać na działanie urządzeń zbudowanych na bazie materiałów kompozytowych szkło+barwnik lub szkło+nanocząstki srebra*. Trzeba zauważyć, że wymienione zjawiska dotyczą parametrów odnoszących się do składowych orto-pozytonowych w widmie anihilacyjnym. Jeśli wartości tych parametrów są związane z

oddziaływaniemi krzemionka-Ps (np. wiązaniem chemicznym Ps lub jego termalizacją), a nie ze zmianami struktury badanego kompozytu to zacytowane powyżej stwierdzenie traci jakikolwiek sens.

Str. 80 w. 10

Bardzo niejasne jest sformułowanie uzasadnienia stosunkowo niewielkiej odchyłki τ_4 od wartości teoretycznych w niskich temperaturach: „*skrócenie czasu życia o-Ps ma związek z oddziaływaniem pozytu z powierzchnią porów otwartych lub z występowaniem na powierzchni porów w materiałach uzyskanych odmiennymi technikami, różnych rodzajów wiązań chemicznych.*” Czy chodzi o to, że dla szkła otrzymanego metodą żol-żel odstępstwo czasu życia o-Ps od przewidywań teoretycznych jest znacznie mniejsze niż dla szkła vycor z powodu innego typu wiązań chemicznych pozytu z cząsteczkami na powierzchni porów?

Rys. 48

Na wykresie τ_4 w funkcji temperatury dla szkła żol-żel (kolor zielony) zaznaczono oprócz punktów doświadczalnych, krzywą teoretyczną obliczoną z modelu ETE przy założeniu, że średnica porów w temperaturze 20 °C wynosi 2,51 nm. Całkowita niezgodność pomiędzy wyznaczonymi i teoretycznymi wartościami τ_4 w zakresie niskich temperatur, zdaniem autora, pozwala jednoznacznie wykluczyć istnienie porów o tak niewielkim rozmiarze, a przyczyną małych wartości τ_4 jest gaszenie pozytu przez nanocząsteczki srebra. Wraz z obniżaniem temperatury próbki czas życia o-Ps rośnie, co autor próbuje uzasadnić oddziaływaniem plazmonów na proces anihilacji pozytu. (Przytoczone twierdzenie nie jest jednak w żaden przekonujący sposób wyjaśnione). Wydaje się, że wzrost τ_4 z obniżaniem temperatury można by wyjaśnić zmniejszającą się efektywnością gaszenia o-Ps podczas obniżania temperatury próbki.

Str. 88

Bezpośrednie pomiary średnicy pojedynczego poru w krzemionce SBA-15 uzyskane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego dają wynik $D=5$ nm, natomiast średnica porów obliczona na podstawie najdłuższego średniego czasu życia (wyznaczonego zarówno programem MELT jak i LT) jest ponad 4 razy większa. Autor stwierdza, że nie zna przyczyny takiej rozbieżności. Fakt ten powinien być koniecznie wyjaśniony w przyszłych

badaniach, ponieważ stawia duży znak zapytania co do przydatności metody anihilacyjnej w porozymetrii.

Str. 91

W dopasowywanej do danych doświadczalnych funkcji eksponencjalnej wyrażonej wzorem 71: $Y = Ae^{(-BX+C)} + D$, wprowadzono za dużą liczbę stałych dopasowania. Stałe A i C nie mogą być jednoznacznie wyznaczone poprzez dopasowanie.

Nie uniknięto kilku potknięć formalnych i redakcyjnych:

W wielu miejscach pracy (np. str. 53) użyto niepoprawnego zwrotu „błędy pomiarowe” zamiast niepewności pomiarowe. Dodatkowo należy zaznaczyć, że niepewności pomiarowych nie można obliczać a jedynie je szacować.

Kilka razy zdarzyło się postawić błędnie znak minus przed liczbą lub go pominąć

Str. 70 w. 3

W wyniku chłodzenia od 20 do 180 °C powinno być od 20 do -180

Str. 73 w.13 i w podpisie rys.45

Powinno być 140 zamiast -140

Reasumując stwierdzam, że dużym osiągnięciem przedstawionej pracy doktorskiej jest duża ilość materiału doświadczalnego dostarczonego w wyniku przeprowadzonych badań. Autor wykonał poważną pracę, mierząc dziesiątki widm czasów życia pozytonów badanych krzemionek, w szerokim zakresie temperatur oraz w funkcji czasu. Przeprowadził analizy numeryczne tych widm, na ogół dwoma metodami: MELT i LT. Chociaż interpretacja wyników pozostawia pewien niedosyt, to trzeba przyznać, że podjęty problem naukowy jest bardzo złożony i trudny do interpretacji. Zgodnie z sugestią doktoranta wiele poruszonych zagadnień może być punktem wyjścia do dalszych szczegółowych badań.

Moim zdaniem praca odpowiada wymaganiom stawianym pracom doktorskim, dlatego wnioskuję o dopuszczenie kandydata do jej publicznej obrony.