

Badanie procesów fizykochemicznych w materiałach porowatych techniką spektroskopii czasów życia pozytonów.

Celem niniejszej pracy było zbadanie możliwości zastosowania spektroskopii czasów życia pozytonów (ang. PALS) do analizy własności układów typu host-guest, jak również obserwacja i interpretacja zachodzących w nich procesów fizykochemicznych. Zbadano proces wypełniania porów mezoporowatego szkła trójskładnikowego typu vycor molekułami organicznego barwnika ROT-305 oraz nanocząstkami srebra. Wyniki pomiarów PALS porównano z innymi technikami porozymetrycznymi (SAXS, LN). Zaobserwowano, iż pomimo sprzyjających warunków geometrycznych, stopień wypełnienia mezoporów molekułami domieszek jest niewielki. Częsteczki barwnika zablokowały jedynie wloty mezoporów, nie osadzając się na ich ściankach. Nanocząstki srebra doprowadziły natomiast do niewielkiego zmniejszenia średnicy porów. W dalszej części pracy zbadano stabilność otrzymanych materiałów kompozytowych w funkcji temperatury i czasu. W temperaturze pokojowej nie zaobserwowano niestabilności czasowych parametrów PALS w żadnym z badanych materiałów. Długoterminowe zmiany, o średnim czasie sięgającym nawet kilkudziesięciu godzin, zaobserwowano w innych, w szczególności niskich, temperaturach. W zakresie temperatur: $-180\text{ }^{\circ}\text{C} \div 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zaobserwowano znaczne skrócenie czasów życia ortopozytu, względem wartości przewidywanych przez rozszerzony model Tao-Eldrupa (ETE), dla wszystkich badanych próbek. Prawdopodobną przyczyną tego efektu jest oddziaływanie pozytu z powierzchnią otwartych porów w matrycy krzemionkowej. Obecność domieszek obu rodzajów doprowadziła do niewielkiego osłabienia tego oddziaływania i zmniejszenia pętli histerezy czasu życia o-Ps, obserwowanej w niskich temperaturach. W zakresie $0\text{ }^{\circ}\text{C} \div 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ szkło vycor z dodatkiem barwnika ROT-305 nie wykazało niestabilności w funkcji temperatury, co może sprzyjać zastosowaniu takiego kompozytu do produkcji urządzeń optoelektronicznych. W przypadku materiału z dodatkiem nanocząstek srebra, wygrzanie powyżej $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ doprowadziło do przeorganizowania struktury próbki, wynikającego prawdopodobnie z oczyszczenia tlenku srebra i odtworzenia metalicznych nanocząstek.

W niniejszej pracy przebadano także materiały kompozytowe, w których molekuły domieszek dodawane były bezpośrednio w czasie preparatyki szkła techniką zol-żel. W materiałach tych występuje przeważająca liczba porów zamkniętych, a molekuły domieszek są jednorodnie rozproszone w całej objętości próbki. Pomiar PALS w funkcji temperatury nie wykazały znaczących rozbieżności pomiędzy wynikami doświadczalnymi, a przewidywaniami teoretycznymi zarówno dla materiału bazowego, jak i kompozytu z dodatkiem barwnika ROT-305. Pętla histerezy widoczna w niskich temperaturach jest

znacznie mniejsza, niż w przypadku szkła typu vycor. Potwierdza to wpływ oddziaływania porów otwartych z pozytem na skrócenie czasów życia. Jednorodne rozproszenie nanocząstek srebra w szkłe zol-żel doprowadziło wyraźnego gaszenia pozytu na skutek oddziaływania z cząstkami metalicznymi. Zaobserwowano także znaczącą rozbieżność pomiędzy wartościami doświadczalnymi a teoretycznymi. Wygrzanie materiału powyżej 130 °C doprowadziło do ustabilizowania struktury oraz własności badanego materiału. Potwierdza to brak pętli histerezy dla parametrów PALS w drugim cyklu pomiarów w funkcji temperatury. Prawdopodobną przyczyną tej stabilizacji było grupowanie się nanocząstek w większe klastery, co poskutkowało zmniejszeniem rozproszenia cząstek metalicznych wewnątrz próbki.

W celu pełniejszego poznania dynamiki wypełniania porów otwartych, zbadano proces adsorpcji tlenu i azotu w krzemionce uporządkowanej SBA-15. Zaobserwowano, że wypełnianie mezoporów ma charakter natychmiastowy, natomiast wypełnianie mikroporów następuje w sposób długoterminowy i nie zależy od rodzaju aplikowanego gazu. Zmiany natężeń poszczególnych składowych widma PALS w funkcji czasu pomiaru odbywają się w różnym tempie, zależnym także od rodzaju aplikowanego gazu. Sumaryczne zmiany natężeń o-Ps odbywają się jednak w takim samym tempie w przypadku adsorpcji zarówno tlenu, jak i azotu. Obserwacja zmian natężeń dwóch najdłuższych składowych ortopozytowych, spowodowanych gaszeniem pozytu w wyniku oddziaływania z paramagnetycznymi cząsteczkami tlenu, pozwoliła na pełniejsze poznanie zjawiska migracji pozytu z mniejszych wolnych objętości do większych.

Maneh Gargol

29.06.2016