

طیف سنجی طول عمر نابودی پوزیترون ۱- مقدمه‌ای بر روش و کاربردهای آن در علم پلیمر Positron Annihilation Life-time Spectroscopy (PALS) I. Introduction and Applications in Polymer Science

بسپارش
فصلنامه پژوهشی-آموزشی
سال دوم، شماره ۱،
صفحه ۱۲-۴، ۱۳۹۱
ISSN: 2252-0449

الناز اسمی زاده^{۱*}، محمد رضوی نوری^۱، علی کلاتی وحید^۲

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

۲- اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۸۴۱۵۶۸۳۱۱۱

در فن طیف‌سنجی طول عمر نابودی پوزیترون، مدت زمان لازم برای نابودی پوزیترون پس از ورود آن به درون ماده به وسیله واکنش‌های پوزیترونیم اندازه‌گیری می‌شود. استفاده از این روش در علم شیمی و پلیمر امری نو و در حال پیش‌رفت است. این فن طیف‌سنجی قابلیت استفاده در بررسی حجم آزاد را در مواد مختلف از جمله پلیمرها، اندازه‌گیری دمای انتقال شیشه‌ای-لاستیکی پلیمرها و بررسی امتزاج‌پذیری آلیاژهای پلیمری دارد. به دلیل ناآشنا بودن بسیاری از پژوهشگران کشور با این روش، در قسمت اول این مقاله به معرفی دستگاه طیف‌سنجی طول عمر نابودی پوزیترون و معادلات استفاده شده برای تفسیر نتایج حاصل از آن پرداخته می‌شود. در قسمت دوم نیز به چند کاربرد این روش در علم پلیمر اشاره می‌شود.

چکیده



الناز اسمی زاده



محمد رضوی نوری



علی کلاتی وحید

واژگان کلیدی

پوزیترون،
پوزیترونیم،
طول عمر،
نابودی،
پلیمر

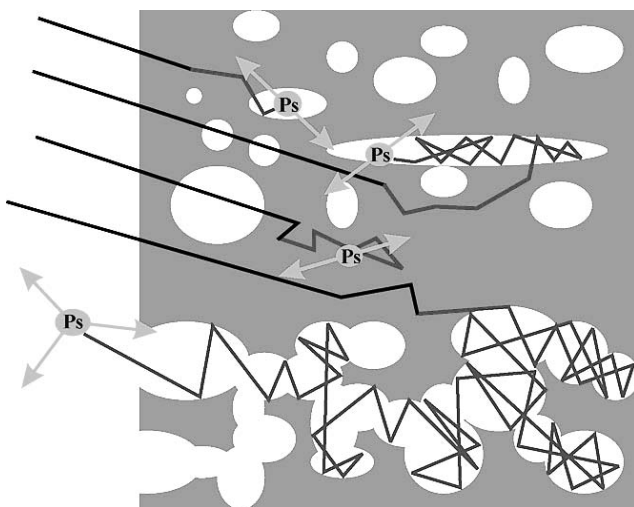
جدول ۱- اندازه نقص های موجود در مواد مختلف [۱].

نوع نقص	اندازه	مواد
تهی جاهای اتمی ^۱	۰/۱ nm	فلزات
ناجایی ها	۱ nm-۱۰ mm	فلزات
فضاهای خالی	۰/۱ nm-۱ mm	فلزات
سوراخ ها	۰/۱ nm-۱۰ mm	پلیمرها

atomic vacancies - ۱

به یک ذره تک بار و خیلی سبک همانند الکترون بود، اما در جهتی متناظر با بار مثبت منحرف می شد [۳]. پوزیترون به داخل مواد نفوذ می کند و درون نقص های آن گیر می افتد. اندازه و ابعاد نقص های موجود در مواد مختلف در **جدول ۱** آورده شده است [۱]. هنگامی که پوزیترون درون ماده نفوذ می کند، درون حفره ها و نقص های آن آنقدر باقی می ماند تا با یک واکنش نابودی به وسیله الکترون از بین رود و تولید پوزیترونیم (Positronium, Ps) به حالت یک پیوند شبه هیدروژنی بین یک الکترون و یک پوزیترون کند. **شکل ۲** نحوه نفوذ پوزیترون به درون حفره های مواد و سیر حرکت تصادفی آن پیش از واکنش پوزیترونیم را نشان می دهد [۴،۵].

واکنش یک پوزیترون با یک الکترون به سه حالت اتفاق می افتد. نابودی پوزیترون می تواند به طور آزاد باشد (ترکیب مستقیم آن دو و از بین رفتن آنها) یا اینکه در اثر واکنش یک پوزیترون با یک الکترون یک ذره پوزیترونیم نیمه پایدار تولید شود که خود می تواند دارای جهت چرخش پارا یا ارتو باشد. این مسئله در **طرح ۱** نشان داده شده است. پوزیترونیم که یک اتم اغزاتیکی (exotic) است، از پوزیترون به جای الکترون در اتم خود استفاده

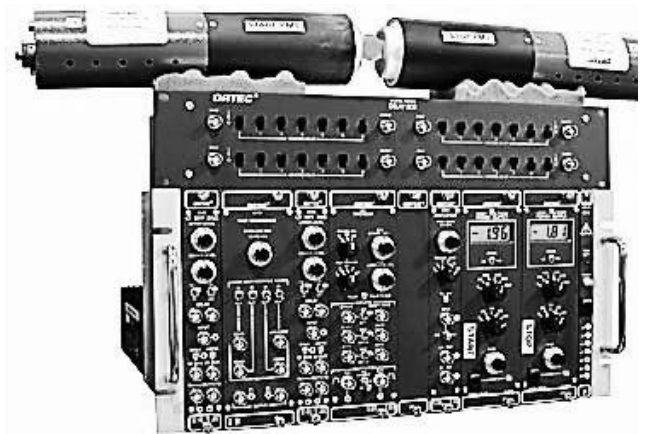


شکل ۲- نحوه گیرافتادن پوزیترون در فضاهای خالی [۴].

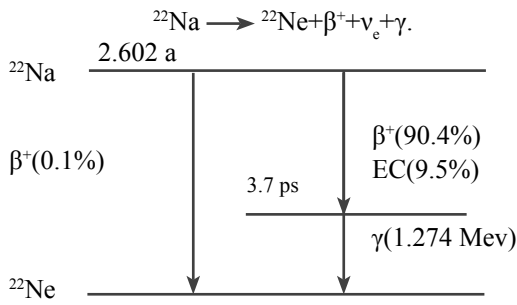
امروزه، بررسی و ایجاد آزمون های جدید برای به دست آوردن اطلاعاتی دقیق تر و کسب داده های تجربی که به واقعیت نزدیک تر باشند، یکی از اهداف بسیار مهم در پژوهش به شمار می آید. از روش های جدیدی که پژوهشگران در حال مطالعه، کشف کاربردهای جدید و تکمیل و بهبود آن هستند، روش طیف سنجی طول عمر نابودی پوزیترون (Positron Annihilation Lifetime Spectrometry, PALS) است. این طیف سنجی، روشی غیرمخرب برای شناسایی تخلخل مواد، حفره ها و نقص های جامدات است. امروزه، PALS تنها روش تجربی است که می تواند حجم آزاد موضعی را در مقیاس اتمی محاسبه کند. PALS در علم مواد مختلفی مثل فلزات، نیمه رساناها، دی الکتریک ها و پلیمرها کاربرد دارد. طرح واره ای از دستگاه PALS در **شکل ۱** آمده است [۱]. در این مقاله به معرفی پوزیترون، واکنش پوزیترونیم، اجزای دستگاه و معادلاتی پرداخته شده است که در آزمون طیف سنجی طول عمر نابودی پوزیترون کاربرد دارند.

مفاهیم پوزیترون و پدیده پوزیترونیم

پوزیترون ضد ذره الکترون است که با علامت +e یا β^+ نشان داده می شود. در سال ۱۹۲۸ برای اولین بار، نظریه وجود آن توسط دیراک ارائه شد [۲]. در سال ۱۹۳۲، اولین نشانه های وجود پوزیترون، یعنی ذره سبکی که تنها اختلاف آن با الکترون در علامت بار است، به کمک اتاقک ابر ویلسون به دست آمد. در این اتاقک واقع در میدان مغناطیسی، رد باریکی مشاهده شد که به طور آشکار مربوط



شکل ۱ - طرح واره ای از دستگاه طیف سنجی طول عمر نابودی پوزیترون [۱].

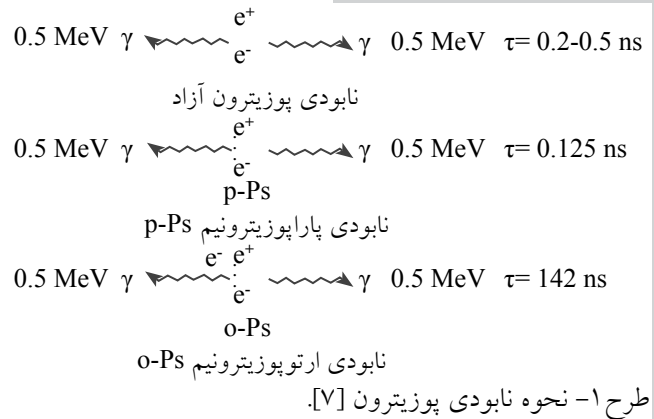


طرح ۲- طرحی از تخریب ایزوتوپ رادیواکتیو ^{22}Na [۹].

الکترون خشی و تابش گاما به حالت تهییج شده ^{22}Ne می‌رسد. حالت پایه ^{22}Na پس از گذشت زمانی معادل با $3/7 \text{ ps}$ و تابش گامای با قدرت $1/274 \text{ MeV}$ حاصل می‌شود. سایر فرایندهای رقابتی که احتمال آنها کمتر است، گرفتن الکترون و انتقال مستقیم به حالت پایه Ne است [۹]. از مزایای این روش می‌توان به نکات زیر اشاره کرد:

- ۱- به وجود آمدن پرتو گاما با قدرت $1/27 \text{ MeV}$ قابلیت اندازه‌گیری طول عمر پوزیترون را ممکن می‌سازد.
- ۲- ساخت منابع آزمایشگاهی آن ساده است و کاربری نمک‌های مختلف سدیم در محلول‌های آبی مثل سدیم کلرید یا سدیم استات امکان‌پذیر و ساده است.
- ۳- نیمه عمر $2/6$ ساله دارد و قیمت مناسب این ایزوتوپ باعث استفاده بیشتر از آن شده است.

۴- به جز ^{22}Na می‌توان از ایزوتوپ‌های دیگری همچون ^{58}Co ، ^{64}Cu و غیره نیز استفاده کرد، اما این ایزوتوپ‌ها خیلی مرسوم نیستند [۹]. منبع پوزیترون از تبخیر محلول ^{22}Na روی فلز نازک یا فویل‌های پلیمری تهیه می‌شود. معمول‌ترین مواد استفاده شده در فویل‌ها شامل Al ، Ni ، میلار (Mylar) یا کاپتون (Kapton) [۱۰] است. برای اطمینان از نابودی کامل پوزیترون در حجم نمونه، منبع فویل بین دو نمونه کاملاً مشابه قرار می‌گیرد که به آن آرایش ساندویچی می‌گویند (شکل ۳). منبع ساندویچی برای ثبت تولد و نابودی تابش گاما علامت‌های شروع-توقف را ثبت می‌کند. دنبال کردن تابش گاما با نوری انجام می‌گیرد که در جرقه‌زن‌ها (scintillators) ایجاد می‌شود. ضخامت نمونه باید تا حد ممکن کمینه باشد تا حداقل نابودی لازم برای پوزیترون در جفت نمونه‌ها تامین شود. جرقه‌زن‌ها باید تا جایی که ممکن است نزدیک به ساندویچ نمونه-منبع قرار گیرند. کسر کوچکی از پوزیترون‌ها در منبع دچار نابودی می‌شوند. این کسر مقداری بین ۲ تا ۱۵٪ است که مقدار آن به ضخامت فویل و عدد اتمی نمونه بستگی دارد. برای تحلیل طیف طول عمر پوزیترون، این مقدار باید محاسبه و از محاسبات کسر



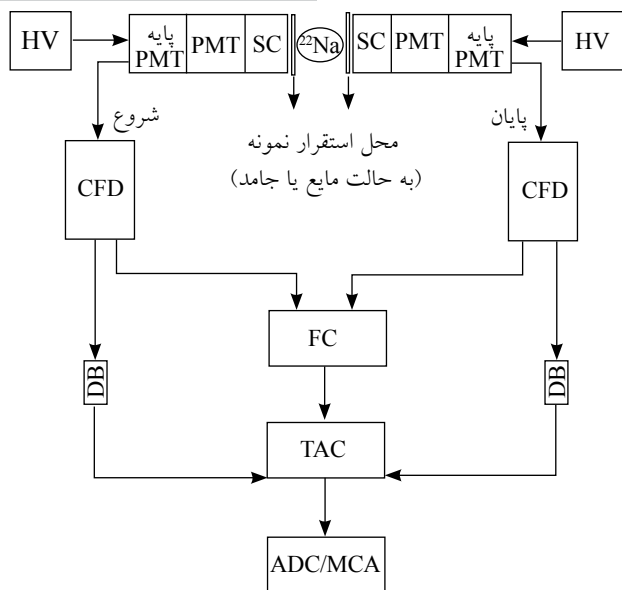
طرح ۱- نحوه نابودی پوزیترون [۷].

می‌کند. اتم اگزاتیک به اتمی گفته می‌شود که به جای ذرات بنیادی که اتم‌ها را می‌سازند، ذرات دیگری آنها را بسازد، مثلاً به جای الکترون، پوزیترون در ساختار آنها به کار رفته باشد. این‌گونه اتم‌ها غالباً عمر بسیار کوتاهی دارند، ولی پوزیترونیم نسبتاً طولانی دارد و می‌تواند یک طیف را تولید کند. نابودی پارا و ارتوپوزیترونیم به ترتیب هنگامی اتفاق می‌افتد که ذرات دارای جهت چرخش ناموازی و موازی باشد.

به عبارت دیگر، در پاراپوزیترونیم‌ها پوزیترون و الکترون مقید دارای اسپین مخالف و در ارتوپوزیترونیم‌ها پوزیترون و الکترون مقید دارای اسپین هم‌جهت‌اند. این موضوع باعث می‌شود، عمر ارتوپوزیترونیم‌ها صد برابر بیشتر از عمر پاراپوزیترونیم‌ها باشد [۶]. در یک پلیمر، طول عمر بیشتر ارتوپوزیترونیم به اندازه، غلظت و نحوه پخش حجم آزاد بستگی دارد. پاراپوزیترونیم یا پوزیترونیم دارای چرخش یکتایی، به علت داشتن طول عمر نابودی بسیار کوتاه ($\tau_s = 0/125 \text{ ns}$) برای دادن اطلاعات در باره اندازه فضاهای خالی مناسب نیست، اما طول عمر ارتوپوزیترونیم یا پوزیترونیم دارای چرخش سه‌تایی ($\tau_1 = 142 \text{ ns}$)، نسبت به حالت پارا بسیار طولانی‌تر است و برای اندازه‌گیری اندازه فضاهای خالی از نابودی ارتوپوزیترونیم استفاده می‌شود [۷-۸].

منابع تولید پوزیترون

تخریب پوزیترون یا تخریب β^+ از ایزوتوپ‌های رادیواکتیو
پوزیترون را به روش‌های مختلفی می‌توان تولید کرد که مهم‌ترین آنها تخریب پوزیترون یا تخریب β^+ از ایزوتوپ‌های رادیواکتیو است. یکی از این عناصر ^{22}Na است که واکنش تخریب آن در **طرح ۲** نشان داده شده است. بازدهی تولید پوزیترون از ایزوتوپ ^{22}Na در حدود ۹۰/۴٪ است. ۹۰/۴٪ از ^{22}Na با تابش یک پوزیترون β^+ ، یک



شکل ۴- نمودار درختی اجزای طیف‌سنج طول عمر نابودی پوزیترون [۱].

بنا شده است که طیف‌سنج طول عمر نابودی پوزیترون بر این اساس است.

۲- روش دوم بر اساس حساسیت پوزیترون‌ها به پخش اندازه حرکت الکترونی در نمونه می‌پردازد [۹].

نحوه به دست آوردن طول عمر پوزیترون

طول عمر پوزیترون تابعی از چگالی الکترونی در قسمت نابودی است. سرعت نابودی یا λ با طول عمر پوزیترون یا τ رابطه عکس دارد و از هم‌پوشانی چگالی پوزیترون $(\Psi^+(r) = |\Psi^+(r)|^2)$ و چگالی الکترون یا $n_-(r)$ به دست می‌آید:

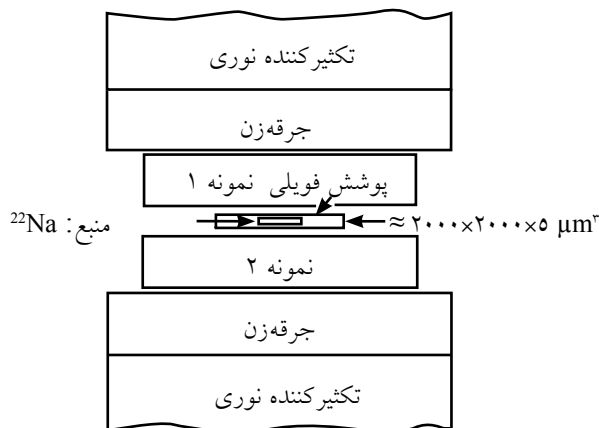
$$\lambda = \frac{1}{\tau} = \pi r_0^2 c \int |\Psi^+(r)|^2 n_-(r) \gamma dr \quad (1)$$

که در آن r_0 شعاع متداول الکترون، c سرعت نور، r بردار مکان و $\gamma = \gamma[n_-(r)] = 1 + \frac{\Delta n_-}{n_-}$ تابع هم‌بستگی است.

Δn_- افزایش چگالی الکترون به دلیل برهم‌کنش کولمبی بین پوزیترون و الکترون است که به آن افزایش می‌گویند [۹].

مدل‌های به کار رفته برای تعیین ابعاد حفره

هنگامی که پوزیترون در نقص‌های حجم‌های باز مثل تهی‌جاها و تجمع



شکل ۳- طرحی از آرایش ساندویچی نمونه و منبع برای ثبت تولد و نابودی تابش گاما به شکل علامت‌های شروع و توقف [۹].

شود. برای انجام چنین اصلاحی و کم کردن سهم منبع می‌توان محلول ایزوتوپ را به طور مستقیم روی سطح نمونه رسوب داد. اما روش مستقیم معایبی نیز دارد که از آن جمله می‌توان به آلودگی‌های رادیواکتیو اشاره کرد [۹].

سایر منابع

منابع دیگر برای تولید پوزیترون با سرعت جریان زیاد، بمباران الکترونی یک جاذب با عدد اتمی زیاد است که تابش گاما تولید کرده و جفت الکترون-پوزیترون ایجاد می‌کند. همچنین، پوزیترون را می‌توان از راکتورهای اتمی با استفاده از فلز ^{64}Cu به دست آورد [۹].

اجزای طیف‌سنج طول عمر نابودی پوزیترون

دستگاه طیف‌سنج طول عمر نابودی پوزیترون از اجزای مختلفی تشکیل شده است که نمودار درختی اجزای آن به طور ساده در شکل ۴ آمده است.

اجزای دستگاه عبارتند از: منبع قدرت با ولتاژ زیاد (HV)، جرقه‌زن پلاستیکی (SC)، پایه اصلی تکثیرکننده نوری (PMT Base)، لوله تکثیرکننده نوری (PMT)، مجزاگر جزء ثابت (CFD) که کسر پوزیترونی از بین رفته در منبع را کم می‌کند، انطباق سریع (FC)، جعبه تاخیر (DB)، مبدل زمان به دامنه (TAC)، مبدل قیاسی به رقمی - تحلیل‌گر چندکانالی (ADC/MCA) و منبع پوزیترون درون نمونه (^{22}Na) [۱].

اصول فنون مختلف به کارگیری پوزیترون به دو دسته اصلی تقسیم می‌شوند:

۱- روش اول بر اساس حساسیت پوزیترون‌ها به چگالی الکترونی

در مدل‌های زیادی برای به دست آوردن اندازه تخلخل از نتایج نمودارهای آزمون طیف‌سنجی طول عمر پوزیترون استفاده می‌شود که از مهم‌ترین مدل‌های موجود می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- ۱- مدل تئو-الدراپ (Tao-Eldrup, TE)
- ۲- مدل توکیو (Tokyo)
- ۳- مدل تئو-الدراپ مربعی (Rectangular Tao-Eldrup, RTE) [۱۱].

مدل تئو-الدراپ

این مدل برای اندازه‌گیری فضاهای خالی با شعاع کوچک‌تر از ۱ nm کاربرد دارد. یعنی حالتی که سرعت نابودی ارتوپوزیترونیم در خلاء یا $\gamma_{3\lambda} = 1/\tau_T$ قابل صرف نظر باشد. در این حالت، طبق این مدل سرعت نابودی ارتوپوزیترونیم $(\lambda_{TE}(R))$ که در فضاهای خالی به شعاع R تا $R+\Delta R$ گیر افتاده‌اند، با معادله (۳) به دست می‌آید:

$$\lambda_{TE}(R) = \lambda_A \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R}\right) \right] \quad (3)$$

در این معادله سرعت متوسط نابودی در خلاء نسبت به جهت چرخش (λ_A) به شکل معادله (۴) بیان می‌شود:

$$\lambda_A = \frac{\lambda_S + 3\lambda_T}{4} \sim 2ns^{-1} \quad (4)$$

ΔR به طور تجربی برابر با ۱/۶۶ nm دست آمده است. شکل فضاهای خالی در این مدل به شکل کروی در نظر گرفته شده است [۱۱].

مدل توکیو

در فضاهای خالی بزرگتر سرعت نابودی در خلاء $(\lambda_{3\gamma})$ قابل اغماض نیست. مدل توکیو بر اساس شعاع بحرانی برای فضاهای خالی (R_a) به دو دسته زیر تقسیم می‌شود:

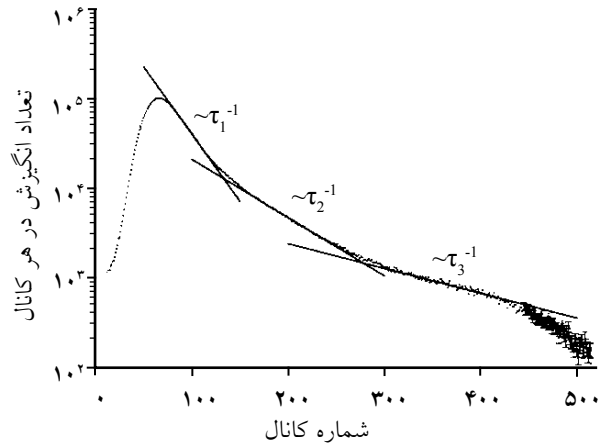
$$\text{If } R < R_a \rightarrow \lambda_{Tokyo}(R) = \lambda_{TE} + \lambda_{3\gamma} \quad (5)$$

$$\text{If } R \geq R_a \rightarrow \lambda_{Tokyo}(R) = \lambda_{TE}(R_a) \left[1 - \left(\frac{R - R_a}{R + \Delta R} \right)^b \right] + \lambda_{3\gamma}$$

در معادله فوق $R_a = 0.8$ nm و $b = 0.55$ است که هر دو به طور تجربی حاصل شده‌اند. در این مدل نیز فضاهای خالی به شکل کروی در نظر گرفته می‌شوند [۱۱].

مدل تئو-الدراپ مربعی

در این مدل، تابعیت دمایی بر اساس روش آماری بولتزمن (Boltzmann) در نظر گرفته می‌شود. همچنین، فضاهای خالی به شکل کروی در



شکل ۵- نمونه‌ای از طیف سه جزئی حاصل از آزمون طیف‌سنجی طول عمر پوزیترون [۱۱].

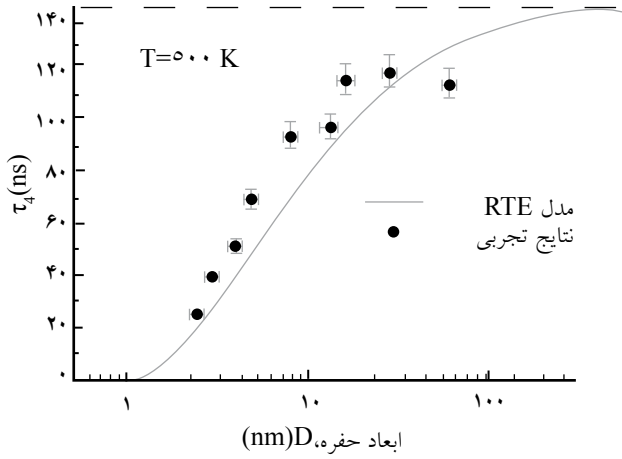
فضاهای خالی گیر می‌افتد، طول عمر پوزیترون نسبت به نمونه بدون نقص افزایش می‌یابد. این موضوع به علت کاهش چگالی الکترونی در محل نقص است. طول عمر بیشتر مقیاسی از اندازه حجم نقص است. شدت و قدرت آن مربوط به غلظت نقص است. در مجموع در این آزمون اندازه و غلظت نقص با انجام یک آزمون قابل اندازه‌گیری است و این از اصلی‌ترین مزایای طیف‌سنجی طول عمر پوزیترون است [۹].

طیف حاصل از آزمون طیف‌سنجی طول عمر پوزیترون را می‌توان به تناسب شکل آن به سه یا چهار قسمت تقسیم و بر هر بخشی خطی منطبق کرد. به نمودارهای حاصل از آزمون طیف‌سنجی طول عمر پوزیترون بر حسب تعداد خطوط منطبق‌شده، سه یا چهارجزئی اطلاق می‌شود. شکل ۵، نمونه‌ای از نمودار سه جزئی را نشان می‌دهد که از آزمون طیف‌سنجی طول عمر پوزیترون به دست آمده است. هر یک از مقادیر $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$ در مواد مختلف دارای تعبیر جداگانه‌ای هستند. برای مثال در شیشه‌های متخلخل، τ_1 نشان‌دهنده نابودی پاراپوزیترونیم، τ_p نشان‌دهنده نابودی آزاد پوزیترون و τ_3 و τ_4 به ترتیب بیانگر نابودی ارتوپوزیترونیم در نواحی بی‌شکل و نیز تخلخل‌های شیشه است [۱۱].

طول عمر نابودی، اطلاعاتی در باره اندازه تخلخل ارائه می‌کند که از سرعت نابودی ارتوپوزیترونیم محاسبه می‌شود. فرمول سرعت نابودی ارتوپوزیترونیم $(\lambda_0 - p_s)$ که به حالت عکس زمان نابودی ارتوپوزیترونیم تعریف می‌شود، در معادله (۲) داده شده است:

$$\frac{1}{\tau_0 - p_s} = \lambda_0 - p_s = \lambda_{2\gamma} + \lambda_{3\gamma} = \lambda_{2\gamma}^0(P) + \lambda_{3\gamma}^0(1-P) \quad (2)$$

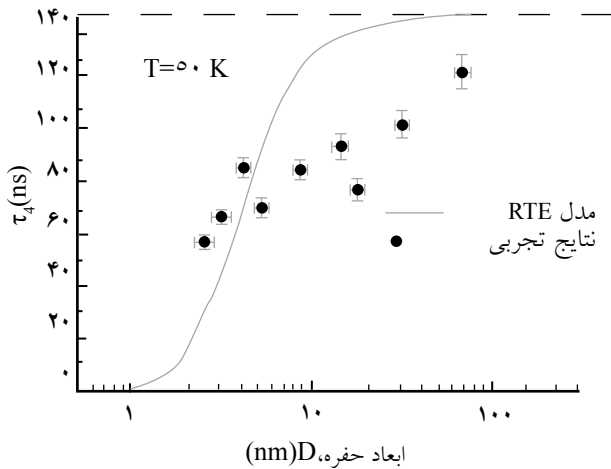
که P نشان‌دهنده احتمال پیدا کردن ارتوپوزیترونیم در دیواره تخلخل، $\lambda_{3\gamma}$ سرعت نابودی در خلاء، $\lambda_{2\gamma}$ سرعت نابودی در دیواره تخلخل و $\lambda_{2\gamma}^0$ و $\lambda_{3\gamma}^0$ اعداد ثابت هستند [۹].



شکل ۷- مقایسه داده‌های تجربی اندازه فضاهای خالی شیشه متخلخل با نتایج مدل RTE در دمای ۵۰۰ K. تطابق بین داده‌های تجربی با مدل ضعیف است [۱۱].

عمر نابودی ارتوپوزیترونیوم و ابعاد فضاهای خالی (D) رسم شد. سپس برای بررسی کارایی مدل، آزمون در دو دمای ۵۰ K و ۵۰۰ K نیز انجام شد. در دمای بسیار زیاد (۵۰۰ K) تطابق مناسبی بین داده‌های تجربی و نتایج مدل دیده نشد. این امر در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۸ دیده می‌شود، در دمای بسیار کم (۵۰ K) برای فضاهای خالی کوچک‌تر از ۳ nm طول عمر محاسبه شده بسیار طولانی‌تر از طول عمر مشاهده شده است.

در حالی که برای فضاهای خالی بزرگتر از ۵ nm روند برعکس است. به عبارتی، طول عمر محاسبه شده بسیار کوتاه‌تر از طول عمر مشاهده شده است. همچنین، برای بررسی اینکه مدل RTE برای چه ابعادی از فضاهای خالی قابل استفاده است، طیف طول عمر فضاهای خالی با قطر بین ۲/۵ تا ۲۷ nm در دماهایی بین ۵۰ تا ۵۰۰ K



شکل ۸- مقایسه داده‌های تجربی اندازه فضاهای خالی شیشه متخلخل با نتایج مدل RTE در دمای ۵۰ K. مدل با داده‌های تجربی تنها در ابعاد ۴ nm انطباق دارد [۱۱].

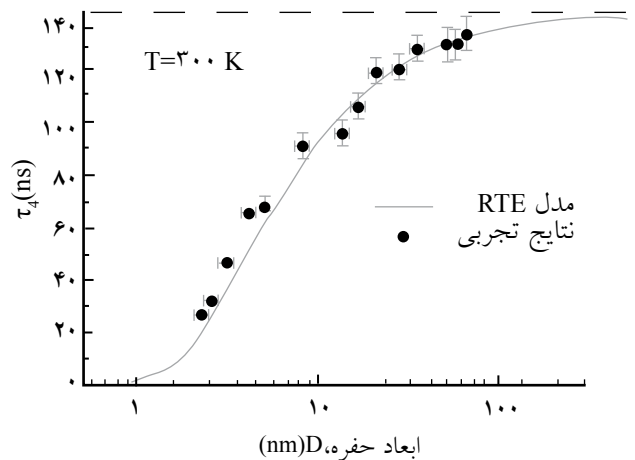
نظر گرفته نمی‌شوند، بلکه مربعی با ضلع D فرض می‌شوند. در این حالت، سرعت نابودی با معادله (۶) بیان می‌شود:

$$\lambda_{\text{RTE}}(D, T) = \lambda_A - \frac{\lambda_S + \lambda_{3\gamma}}{4} \left[1 - \frac{2\delta}{D} + \frac{\sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i\pi} \sin\left(\frac{2i\pi\delta}{D}\right) e^{\left(\frac{-\beta i^2}{D^2 kT}\right)}}{\sum_{i=1}^{\infty} e^{\left(\frac{-\beta i^2}{D^2 kT}\right)}} \right] \quad (6)$$

پارامتر δ برابر با ۰/۱۸ nm و مشابه پارامتر ΔR در مدل تئو-الدراپ است [۱۱]. کارایی مدل تئو-الدراپ مربعی (RTE) در یافتن اندازه فضاهای خالی شیشه توسط گروه ترانرت (Thraenert) بررسی شده است. شیشه دارای ساختاری متشکل از ۷۰٪ SiO_2 ، ۲۳٪ B_2O_3 و ۷٪ Na_2O است که با گرم کردن به دو فاز مجزای غنی از SiO_2 و غنی از B_2O_3 دارای Na_2O تفکیک می‌شود. با قرار دادن شیشه در اسید، Na_2O و B_2O_3 در اسید حل شده و فضاهای خالی در آن ایجاد می‌شود. در پژوهش گروه ترانرت نتایج حاصل برای اندازه فضاهای خالی از روش جذب نیتروژن به دست آمده و با نتایج حاصل از آزمون طیف سنجی طول عمر پوزیترون که با معادله RTE برازش شده‌اند، مقایسه شده است.

همان‌طور که قبلاً اشاره شد، در شیشه‌های متخلخل τ_1 نشان دهنده نابودی پاراپوزیترونیوم، τ_2 نشان دهنده پوزیترونیوم پوزیترون آزاد و τ_3 و τ_4 به ترتیب بیانگر نابودی ارتوپوزیترونیوم در نواحی بی‌شکل و تخلخل‌های شیشه هستند [۱۱].

در ابتدا، نتایج آزمون طیف سنجی طول عمر پوزیترون در دمای ۳۰۰ K (شکل ۶) به عنوان منحنی کالیبره کردن برای بیان رابطه طول



شکل ۶- مقایسه داده‌های تجربی اندازه فضاهای خالی شیشه متخلخل در دمای محیط با نتایج مدل RTE در دمای ۳۰۰ K. داده‌های تجربی با مدل هم‌خوانی دارد [۱۱].

جدول ۲- پارامترهای گرمایی برای اپوکسی‌های دارای چگالی شبکه‌ای متفاوت [۱۲].

ضریب انبساط حجم آزاد (K ⁻¹)	Tg (°C)	نمونه (DAB/DDH/DGEBA)
$4/4 \times 10^{-4}$	۲۸	۰:۵:۵
$4/0 \times 10^{-4}$	۵۷	۲:۳:۵
$3/1 \times 10^{-4}$	۱۲۵	۵:۰:۵
---	۶۲	۲/۲:۲/۸:۵

DAB: ۴،۱ - دی آمینوبوتان
DDH: N'،N - دی میتیل - ۶،۱ - دی آمینوهگزان
DGEBA: دی گلیسیدیل اتر بیس فنول A

آوردن ابعاد فضاهای خالی می‌توان به کسر حجم آزاد (f_v) نیز دست یافت. این پارامتر به طور مستقیم با خواص مکانیکی پلیمر ارتباط دارد. رابطه غلظت حفره (C_p) با شدت (I_3 یا I_4) نمودار طول عمر ناپودی پوزیترون با معادله (۷) به طور خطی بیان می‌شود [۱۲]:

$$C_f = AI + B \quad (7)$$

می‌توان برای این معادله دو حالت در نظر گرفت:

- ۱- حالت $A=0$ که در آن غلظت حفره‌ها ثابت در نظر گرفته می‌شود.
- ۲- حالت $B=0$ که در آن غلظت حفره‌ها به طور مستقیم با I رابطه دارد. از سوی دیگر، کسر حجم آزاد (f_v) با غلظت حفره (C_p) به شکل زیر رابطه خطی دارد:

$$f_v = V_f + C_f \quad (8)$$

با جایگزینی معادله (۷) در معادله (۸)، معادله (۹) به دست می‌آید:

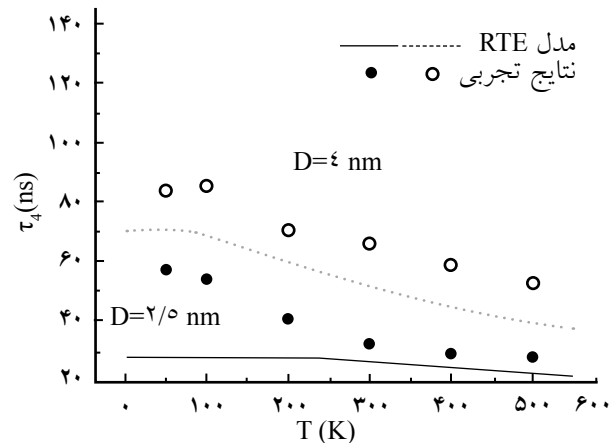
$$f_v = V_f (AI + B) \quad (9)$$

می‌توان برای مقادیر f_v از معادلات مربوط به انبساط گرمایی استفاده کرد و با قرار دادن مقادیر آن در معادله (۹) مقادیر A و B را محاسبه کرد. معادله (۱۰) که در آزمون انبساط گرمایی یا دیلاتومتری استفاده می‌شود به شکل زیر است:

$$f_v = WLF + (T - T_g) \alpha_f \quad (10)$$

$$WLF = 0.025$$

بر اساس این معادله، WLF کسر حجم آزاد در دمای انتقال شیشه‌ای در پلیمرها و برابر با ۲/۵٪ است و مقادیر α_f از آزمون دیلاتومتری به دست می‌آید. جدول ۲ مقادیر α_f حاصل را برای تعدادی از

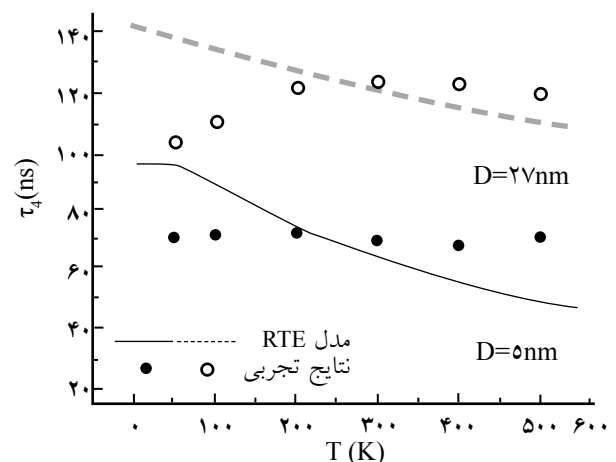


شکل ۹- وابستگی دمایی طول عمر در ابعاد فضاهای خالی متفاوت. برای فضاهای خالی کوچک طول عمر در دماهای کم بسیار کوتاه است. فضاهای خالی با ابعاد ۴ nm مطابقت خوبی با مدل دارند [۱۱].

اندازه‌گیری شده است (شکل‌های ۹ و ۱۰). همان‌طور که از این شکل‌ها پیداست، برای فضاهای خالی با ابعاد کوچک‌تر، انطباق داده‌های تجربی با نتایج مدل بهتر از فضاهای خالی است که اندازه ابعاد آنها بزرگ‌تر است. برای فضاهای خالی با ابعاد ۵ nm تابعیت دمایی وجود ندارد و حتی در فضاهای خالی بزرگ‌تر مثل ۲۷ nm رفتار داده‌های تجربی کاملاً بر خلاف نتایج پیش‌بینی شده از مدل RTE است [۱۱].

نحوه محاسبه کسر حجم آزاد

از آزمون طیف‌سنجی طول عمر ناپودی پوزیترون افزون بر به دست



شکل ۱۰- طول عمر نمونه با فضاهای خالی به ابعاد ۵ nm به دما وابسته نیست، اما در فضاهای خالی بزرگ‌تر داده‌های تجربی با نتایج مدل کاملاً در تناقض است که در نمونه با ابعاد ۲۷ nm دیده می‌شود [۱۱].

جدول ۳- داده‌های استفاده شده برای محاسبه مقدار متوسط A و B [۱۲].

B (A=۰)	A (B=۰)	I ₃ (%)	V _f (Å ³)	τ _s (ns)	f _v (%)	دما (°C)	نمونه (DAB/DDH/DGEBA)
۰/۴۱	۰/۰۲۰	۲۰/۱	۰/۱۳۹	۲/۴۲	۰/۰۵۷	۱۰۰	۰:۵:۵
۰/۴۱	۰/۰۲۱	۱۹/۰	۰/۰۸۶	۱/۸۸	۰/۰۳۵	۵۰	۰:۵:۵
۰/۳۷	۰/۰۱۸	۲۰/۷	۰/۱۱۴	۲/۱۷	۰/۰۴۲	۱۰۰	۲:۳:۵
۰/۳۴	۰/۰۱۷	۲۰/۷	۰/۰۷۶	۱/۷۶	۰/۰۲۶	۶۰	۲:۳:۵
۰/۴۴	۰/۰۱۸	۲۵/۰	۰/۱۰۹	۲/۱۲	۰/۰۴۸	۲۰۰	۵:۰:۵
۰/۳۷	۰/۰۱۵	۲۴/۸	۰/۰۷۲	۱/۷۲	۰/۰۲۷	۱۳۰	۵:۰:۵
۰/۳۹ ±۰/۰۳	۰/۰۱۹ ±۰/۰۰۲						مقدار متوسط

(1+8R)، با در نظر گرفتن شکل کروی برای فضاهای خالی، تابع چگالی احتمال حجم آزاد (V_f(pdf)) با معادله (۱۳) نوشته می‌شود [۱۳]:

$$V_f(\text{pdf}) = -3.32 \frac{\left\{ \cos \left[\frac{2\pi R}{R+1.66} \right] - 1 \right\} \alpha(\lambda)}{\pi^2} \quad (13)$$

در این بخش معادلات به کار رفته برای تفسیر نتایج حاصل از آزمون طیف‌سنجی طول عمر نابودی پوزیترون ارائه شد. نحوه کاربرد و تفسیر نمودارهای حاصل از این آزمون به تفصیل در بخش دوم مقاله آورده می‌شود.

نتیجه گیری

پوزیترون ضدذره الکترون با بار مثبت است که پس از نفوذ به نقص‌های مواد با یک واکنش نابودی به وسیله الکترون از بین می‌رود و تولید پوزیترونیوم می‌کند. پوزیترون را می‌توان از منابع مختلفی همچون تخریب پوزیترون ایزوتروپ‌های رادیواکتیو، بمباران الکترونی یک جاذب با عدد اتمی زیاد یا راکتورهای اتمی به دست آورد.

اصلی‌ترین مدل‌های استفاده شده برای تعیین اندازه فضاهای خالی مواد با استفاده از آزمون طیف‌سنجی طول عمر نابودی پوزیترون، مدل تئو-الدراپ، توکیو و تئو-الدراپ مربعی است. از نتایج این روش می‌توان کسر حجم آزاد و نحوه توزیع آن را نیز به دست آورد. مطالعه کاربردی این آزمون به قسمت دوم مقاله واگذار می‌شود.

نمونه‌های اپوکسی پخت شده با آمین نشان می‌دهد. مقادیر مربوط به Tg از راه آزمون گرماسنجی پویایی تفاضلی به دست آمده است. مقدار A، B و مقادیر متوسط آن در جدول ۳ ارائه شده است. با توجه به این مقادیر معادله کلی به شکل زیر در می‌آید [۱۲]:

$$\begin{aligned} f_v &= 0.019 V_f I & \text{در } B=0 \\ f_v &= 0.39 V_f & \text{در } A=0 \end{aligned} \quad (11)$$

نحوه پخش فضای خالی حجم آزاد

چون فضاهای خالی حجم آزاد موجود در یک جسم دارای توزیع اندازه ابعاد هستند، بهتر است به جای آنکه مقادیر آنها به طور جداگانه مطرح شوند، به کمک یک تابع توزیع بیان شوند. بنابراین، طیف طول عمر پوزیترون حاصل را می‌توان به شکل معادله (۱۲) نوشت:

$$N(t) = \int_0^\infty \lambda \alpha(\lambda) e^{-\lambda t} d\lambda + B \quad (12)$$

که در آن، N(t) تعداد نابودی پوزیترون در زمان t و λ سرعت نابودی پوزیترون است که از معکوس زمان طول عمر پوزیترون (τ) به دست می‌آید. α(λ) تابع چگالی احتمال نابودی و B مقدار زمینه طیف است. برای رسم نمودارهای λ α(λ) بر حسب λ با استفاده از طیف طول عمر نابودی پوزیترون از برنامه‌های رایانه‌ای استفاده می‌شود.

اگر احتمال گیرافتادن ارتوپوزیترونیوم در فضاهای خالی با اندازه شعاع‌های مختلف (R) دارای رابطه خطی با K(R) باشد (=K(R))

مراجع

1. Termonia Y., Structure–property Relationships in Nanocomposites, *Polymer*, **48**, 6948-6954, 2007.
2. Dirac P.A.M., *The Quantum Theory of the Electron*, Proceedings of the Royal Society of London, Series A, **117**, 610-624, 1928.
3. Elsayed M., *The Appearance of Vacancies during Cu and Zn Diffusion in III-V Compound Semiconductors*, Martin-Luther-Universität Halle, Wittenberg, 2011.
4. Rozanski A.G. and Debowska M., Initiation of Cavitation of Polypropylene during Tensile Drawing, *Macromolecules*, **44**, 20-28, 2011.
5. Hutchinson J.M., Physical Aging of Polymers, *Prog. Polym. Sci.*, **20**, 703-760, 1995.
6. Tao S., The Formation of Positronium in Molecular Substances, *Appl. Phys. A: Mater.*, **10**, 67-79, 1976.
7. Freeman B., *Membrane Gas Separation*, Wiley, New York, 26, 2011.
8. Cassidy D. and Mills A., The Production of Molecular Positronium, *Nature*, **449**, 195-197, 2007.
9. Rehberg R.K., *Positron Annihilation in Semiconductors: Defect Studies*, Springer, Halle, 1999.
10. Kalaitzidou K., Flexural and Tensile Moduli of Polypropylene Nanocomposites and Comparison of Experimental Data to Halpin-Tsai and Tandon-Weng Models, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 1796-1803, 2007.
11. Thraenert S., Verifying the RTE Model: Ortho-positronium Lifetime Measurement on Controlled Pore Glasses, *Phys. Status Solidi*, **4**, 3819–3822, 2007.
12. Wang Y.Y., Positron Annihilation in Amine-cured Epoxy Polymers- Pressure Dependence, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **28**, 1431-1441, 1990.
13. Liu J., Jean Y.C., and Yang H., Free-Volume Hole Properties of Polymer Blends Probed by Positron Annihilation Spectroscopy: Miscibility, *Macromolecules*, **28**, 5774-5779, 1995.