



DEPARTAMENTO DE FÍSICA

FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

UNIVERSIDADE DE COIMBRA

**Espectroscopia de tempos de vida de aniquilação
do positrão no estudo dos processos de relaxação
e absorção de humidade num polímero comercial**

*Dissertação submetida para a obtenção do Grau de
Mestre em Física Nuclear e de Partículas*

José Manuel Marques Luís

Orientador: Professor Doutor Paulo Manuel A. Mendes Gordo

Coimbra, 2010

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos os que me ajudaram a tornar possível esta tese, nomeadamente a Dr^a Maria de Fátima Ferreira Marques, o Dr. Marco Naia e o Dr. José Morais.

Ao meu orientador, Dr. Paulo Manuel Antunes Mendes Gordo, não só pela aprendizagem que me proporcionou mas também pela sua disponibilidade, compreensão e amizade. Obrigado.

Não posso deixar de agradecer a todos os professores que durante a minha vida académica me leccionaram, pois sem eles não teria chegado aqui.

Gostaria também de deixar um agradecimento a todos os meus amigos que souberam dar-me tranquilidade quando dela necessitei. Sem a vossa amizade tudo seria bem mais difícil.

Um agradecimento especial à minha família em especial à minha esposa e às minhas queridas filhas Rita e Diana.

A todos, muito obrigado.

Resumo

Nos últimos anos têm sido realizados vários estudos, em diversos materiais, com a finalidade de tentar explicar algumas propriedades físicas, químicas e mecânicas desses materiais, as quais são fortemente dependentes dos volumes livres, ao nível atômico e molecular, que estes apresentam. Os polímeros são uma classe bem particular deste tipo de material.

A espectroscopia de tempos de vida de aniquilação do positrão é uma das técnicas amplamente utilizada neste tipo de estudos, dada a sua elevada sensibilidade e selectividade na identificação de defeito do tipo volume aberto ou livre.

Dado que, o movimento molecular nos polímeros depende da presença de cavidades (volumes livres) o conhecimento destes volumes livres é de extrema importância para o correcto entendimento destes processos físicos, químicos e mecânicos neste material. Entende-se que o movimento molecular e, subsequentemente muitas das propriedades físicas, químicas e mecânicas que os polímeros exibem, não podem ocorrer sem a presença destes volumes livres. Desta forma, o conhecimento destas cavidades revela-se de extrema importância quando se pretendem estudar alguns tipos de processos.

Neste trabalho, utilizou-se esta técnica de espectroscopia de tempo de vida de aniquilação do positrão para tentar perceber o mecanismo associado ao processo de absorção de humidade que leva a um aumento de massa e, conseqüentemente, a um aumento de volume do polímero comercial objecto do nosso estudo e também tentar perceber o mecanismo associado ao processo de relaxação molecular sofrido por este mesmo polímero quando depois de rejuvenescido é arrefecido bruscamente.

Palavras-chave: Absorção de humidade, relaxação molecular, espectroscopia de tempos de vida de aniquilação do positrão, polímero.

Abstract

In the last years there have been made several studies, involving many materials, with the aim of trying to explain some physical, chemical and mechanical macroscopic properties of the materials, across the study of the free volumes at the atomic and molecular level.

The positron annihilation lifetime spectroscopy is one of the most widely used in this type of studies, because of its high sensibility and selectivity in defects identification.

Since the molecular motion in polymers depends of the presence of cavities (free volumes), the knowledge of these free volumes has an extreme importance for the proper understanding of these physical, chemical and mechanical processes in these materials. It is believed that the molecular motion and, subsequently, many of the physical, chemical and mechanical properties that the polymers exhibit, can't happen without the presence of these free volumes. So, the knowledge of these cavities has a very big importance when the goal is the study of some types of processes.

In this work we have used this technique to try to understand the mechanism associated with the process of moisture absorption that results in the increment of the mass and volume of the commercial polymer, that is object of our study, and also trying to understand the mechanism associated with the molecular relaxation process suffered by the same material when, after being rejuvenated, it is abruptly cooled.

Keywords: Moisture absorption, molecular relaxation, positron annihilation lifetime spectroscopy, polymer.

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Índice de tabelas	vii
Índice de figuras	viii
Contextualização do trabalho realizado	xi
1 - Introdução	1
1.1 – Introdução Histórica	1
1.2 – Interação positrão-electrão	3
1.3 – Características básicas do positrão	6
1.4 – Formação do Positrónio	7
1.5 – Onde obtemos positrões?	15
2 – Física do positrão e Positrónio	17
2.1 – Implantação do positrão na matéria	17
2.2 – Densidade de probabilidade de aniquilação do par electrão-positrão e observáveis	19
2.3 – Espectroscopia de tempos de vida de aniquilação do positrão–PALS	22
2.4 – Relação entre o tempo de vida do <i>o</i> -Ps e o volume livre em polímeros	26
3 – Aplicação de espectroscopia PALS em polímeros	29

4 – Sistema experimental	34
4.1 – Princípio de operação de um sistema PALS	34
4.2 – Fonte radioactiva	36
4.3 – Amostras	38
4.4 – Detectores	39
4.5 – Electrónica utilizada em espectroscopia de positrões	40
4.6 – Análise dos espectros de tempos de vida do positrão	43
5 – Procedimento experimental	46
5.1 – Absorção e difusão de humidade	47
5.2 – Relaxação molecular	50
5.3 – Aquisição de espectros	54
5.4 – Resolução temporal do sistema	56
5.5 – Contribuições da fonte	59
6 – Resultados e discussão	62
6.1 – Introdução	62
6.2 – Absorção de humidade	64
6.3 – Relaxação molecular	68
7 – Conclusões	73
7.1 – Absorção de humidade	73
7.2 – Relaxação molecular	75

7.3 – Considerações finais	76
Referências	77
Anexo A	81

Índice de Tabelas

Tabela 1: Humidade relativa para os vários conjuntos de amostras	47
Tabela 2: Tempo aproximado passado por cada conjunto de amostras na estufa entre medidas e tempo total na estufa	49
Tabela 3: Humidade relativa para os vários conjuntos de amostras	50
Tabela 4: Parâmetros das duas gaussianas obtidas para a resolução temporal do sistema	57
Tabela 5: Tempos de vida de aniquilação do e^+ para obtenção das contribuições da fonte utilizada	59
Tabela 6: Correções da fonte	59
Tabela 7: Dados obtidos através do programa LT	61
Tabela 8: Temperaturas T_g para as amostras estudadas	68

Índice de Figuras

Figura 1. Imagem de um positrão obtida por Anderson	2
Figura 2. Diagramas de Feynman de ordem mais baixa para o processo de aniquilação do e^+ com o e^-	3
Figura 3. Comparação entre o átomo de hidrogénio e o átomo de Positrónio	8
Figura 4. Níveis de energia para o estado fundamental e o primeiro estado excitado do Ps	9
Figura 5. Termalização do e^+ e formação do Ps	11
Figura 6. Termalização, difusão e aprisionamento do e^+	12
Figura 7. Termalização, difusão e aprisionamento do Ps	13
Figura 8. Átomo de Ps (<i>o</i> -Ps) aprisionado em volumes livres diferentes	14
Figura 9. Esquema do decaimento do isótopo ^{22}Na	15
Figura 10. Espectro de energia típico para e^+ emitidos por uma fonte radioactiva	16
Figura 11. Implantação do e^+ na matéria	17
Figura 12. Tempos de vida típicos do e^+ e do Ps em diversos materiais	18
Figura 13. Esquema de um sistema de tempos de vida de aniquilação de e^+	22
Figura 14. Espectro de tempo de vida de e^+ obtido utilizando o programa LT	24
Figura 15. Confinamento do <i>o</i> -Ps conforme o modelo de Tao-Eldrup	26
Figura 16. Barreira de potencial utilizado no modelo de Tao-Eldrup	27
Figura 17. Representação do modelo de Tao-Eldrup	28

Figura 18. Acondicionamento das cadeias num polímero	29
Figura 19. Comparação entre as várias técnicas utilizadas para exame de cavidades	30
Figura 20. Variação de volume com a temperatura de um polímero	31
Figura 21. Absorção de humidade, a diferentes temperaturas, por um polímero	32
Figura 22. Sistema experimental utilizado	35
Figura 23. Fonte de ^{22}Na utilizada no trabalho	37
Figura 24. Aspecto das amostras utilizadas	38
Figura 25. Imagem do detector	39
Figura 26. Rack com a electrónica utilizada neste trabalho	40
Figura 27. Sinal à saída do ânodo de um dos dois detectores	41
Figura 28. Espectro de tempos de vida obtido	42
Figura 29. Esquema do decaimento do ^{60}Co	44
Figura 30. Desconvolução do espectro da primeira medida das amostras #5 e 7 e representação das curvas teórica e experimental, obtida através do programa LT	45
Figura 31. Pormenor do conjunto colocado na estufa a 120°C para proceder ao rejuvenescimento das amostras	51
Figura 32. Gráfico do volume do polímero em função da temperatura. Pormenor do tempo necessário para o relaxamento molecular a 50°C	52
Figura 33. Aspecto final do conjunto a estudar	54
Figura 34. Detectores com o conjunto a estudar no seu meio	54

Figura 35. Gráfico com os dados obtidos experimentalmente e a curva teórica para a resolução do sistema	56
Figura 36. Dados experimentais e curva teórica obtida para o decaimento de ^{60}Co	58
Figura 37. Espectro obtido para uma das amostras de silício	60
Figura 38. Absorção de humidade pela amostra exposta a diferentes humidades relativas	64
Figura 39. Intensidade do $o\text{-Ps}$ em função da raiz quadrada do tempo medido	65
Figura 40. Tempo de vida do $o\text{-Ps}$ em função da raiz quadrada do tempo medido	65
Figura 41. $\tau_{1,2}$ em função da raiz quadrada do tempo medido	66
Figura 42. $I_3\tau_3$ em função da raiz quadrada do tempo medido	67
Figura 43. Esquema exemplificativo da variação de volume em função da temperatura	69
Figura 44. Intensidade do $o\text{-Ps}$ em função do tempo medido	69
Figura 45. Tempo de vida do $o\text{-Ps}$ em função do tempo medido	70
Figura 46. $T_{1,2}$ em função do tempo medido	71
Figura 47. $I_3\tau_3$ em função do tempo medido	71

Contextualização do trabalho realizado

Os polímeros além de serem detentores de propriedades mecânicas bastante superiores à grande maioria dos materiais, têm também uma estabilidade térmica excelente e uma elevada resistência química. Devido a estes factores têm sido largamente utilizados em vários tipos de aplicações. No entanto também apresentam algumas desvantagens pelo facto de serem na sua grande generalidade higroscópicos, i.e. absorverem humidade.

A sua natureza higroscópica resulta numa absorção de humidade por parte destes que pode chegar até 5% da sua massa. Vários estudos têm vindo a ser realizados para investigar o processo de absorção e difusão de água em polímeros, mas o mecanismo que governa este processo dentro do material ainda continua por entender. Tem-se notado, no entanto, uma tendência para atribuir o comportamento, tanto da absorção de humidade, como do aumento de volume do polímero, ao o volume livre existente no interior destes.

Outro processo que ocorre com a absorção de água é a plasticização do polímero dado que a água que é absorvida pelo polímero actua como agente plasticizante do polímero. Isto significa que a mobilidade das macromoléculas no estado vítreo (sólido) aumenta com a absorção de água, facto que se traduz numa redução da temperatura de transição vítrea, T_g , i.e traduz-se numa redução na temperatura para a qual o polímero amolece.

Neste estudo pretendemos clarificar os mecanismos que governam a absorção de água por parte do polímero e também a acção da água como agente plasticizante do polímero.

Dado que na comunidade científica existe uma cada vez maior tendência para atribuir estes comportamentos às cavidades (volume livre) existentes ao nível atómico e molecular nos polímeros, a espectroscopia de tempos de vida de aniquilação do positrão, deverá ser uma técnica capaz de esclarecer os mecanismos que governam estes processos.

1 – Introdução

1.1 – Introdução Histórica.

A primeira possibilidade da presença de uma partícula com a mesma massa da do electrão (doravante referido como “ e^- ”), mas com carga oposta, apareceu com a formulação da primeira equação de onda relativística, em 1926, por Oskar Klein e Walter Gordon. Uma das soluções da equação previa a presença de uma partícula livre com energia negativa. Esta solução foi considerada um ponto fraco da equação pois, nessa época, não havia nenhuma explicação para partículas livres com energia negativa. A reescrita da equação relativística por Paul Dirac, em 1928, para ter em conta a presença do spin, não removeu este comportamento da equação, Dirac (1928: 610-624). Dirac foi o primeiro físico que acreditou existir uma explicação física para as soluções com energia negativa.

Para explicar os estados com energia negativa, Dirac propôs a explicação na teoria que ele denominou “*Dirac hole theory*”.

De acordo com esta teoria, nós estamos rodeados por um vácuo preenchido com partículas livres de energia negativa que não podemos detectar. Dirac também sugeriu a presença de uma partícula positiva correspondente a um buraco no mar negativo de electrões. A ausência, neste vácuo, de um único e^- de energia negativa produz um buraco no vácuo. Este buraco funcionaria como uma partícula de energia positiva e de carga positiva. Esta foi a primeira predição da presença de um e^- carregado positivamente. A sua interpretação para os estados das partículas livres com energia negativa foi mais tarde modificada por uma interpretação reconhecida como mais convincente de Richard Feynman e Ernst Stueckelberg. Eles interpretaram os estados com energia negativa como representando uma nova partícula com energia positiva.

A predição e a subsequente descoberta do positrão (doravante referido como “ e^+ ”) constituiu um dos maiores sucessos da teoria da Mecânica Quântica Relativística. A descoberta dos e^+ nos raios cósmicos, em 1932, por Carl Anderson, numa câmara de Wilson (nevoeiro), *vide* figura 1, quando estudava radiação cósmica, rapidamente confirmada por Blacket e Occhialini em 1933, veio consolidar a teoria de Dirac.

Anderson notou que fótons de alta energia provenientes do chuveiro de raios cósmicos davam, algumas vezes, origem a duas partículas com a mesma massa mas carga oposta. Este processo designa-se por *produção de pares*. A partícula de carga oposta era a prevista pela equação relativística de Dirac.

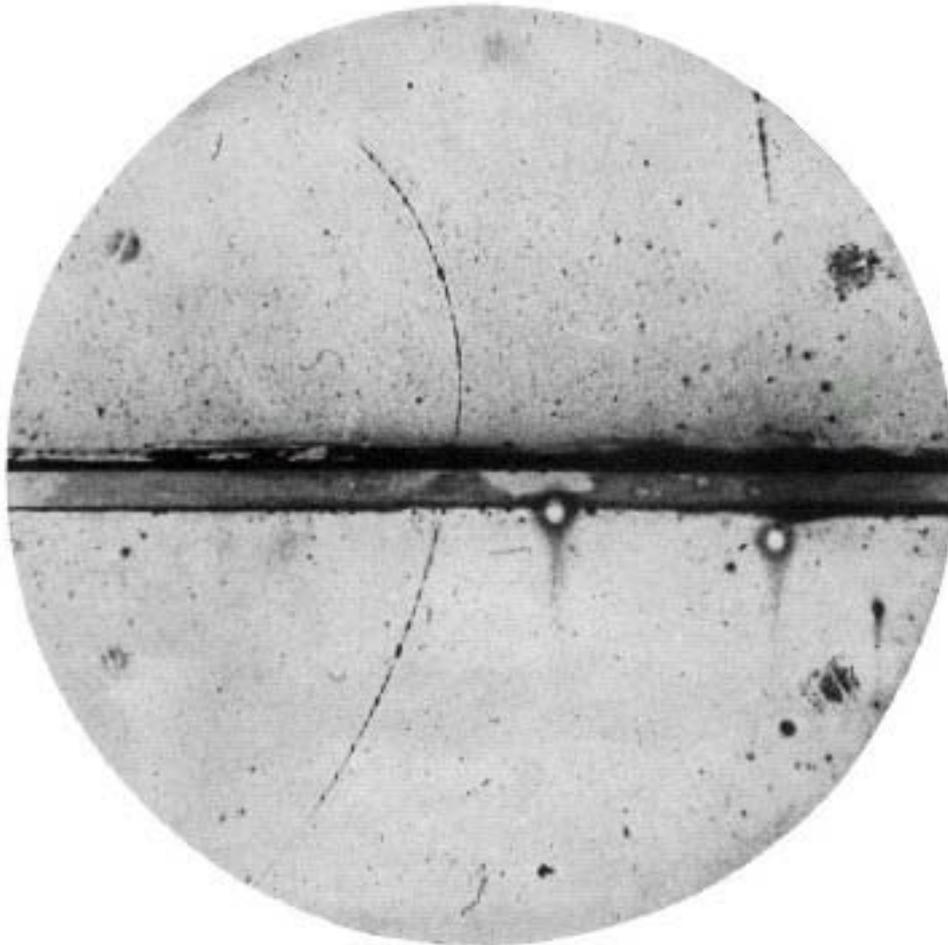


Figura 1. Imagem de um positrão obtida por Anderson. Ao fundo, do lado esquerdo, podemos observar a entrada de uma partícula. Da curvatura pode-se deduzir que é uma partícula carregada positivamente. Através da distância do trajecto percorrido pela partícula e pela sua perda de energia, pôde-se estimar um máximo para a sua massa. Segundo os cálculos efectuados na altura a massa desta partícula seria inferior a duas vezes a massa do electrão.

Imagem reproduzida a partir do sítio

<http://www.daviddarling.info/encyclopedia/P/positron.html>

1.2 - Interação positrão-electrão.

Adicionalmente à descoberta da partícula com carga positiva, com a mesma massa e carga oposta à do e^- , Anderson também notou que as duas partículas algumas vezes entravam de novo em contacto e desapareciam, libertando energia. Este processo é designado por *aniquilação* e foi observado, pela primeira vez, também por Anderson.

Seguiu-se o entendimento dos vários modos de aniquilação possíveis do e^+ na presença de e^- : sem emissão de radiação; com emissão de um raio gama; com emissão de dois raios gama (sendo este o modo predominante); com emissão de três raios gama. Na figura 2, encontram-se representados os diagramas de Feynman de ordem mais baixa para o processo de aniquilação de um e^+ com um e^- .

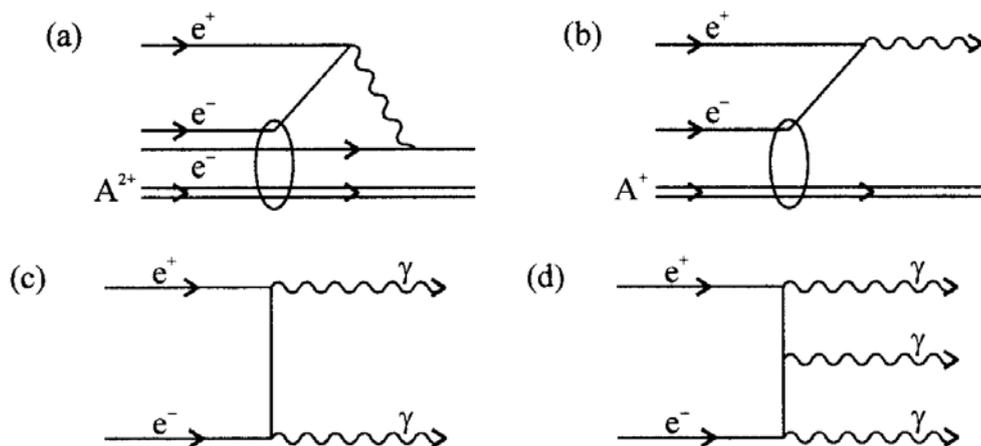


Figura 2. Diagramas de Feynman de ordem mais baixa para o processo de aniquilação do e^+ com o e^- .

Imagem reproduzida a partir de Charlton, *et al.* (2001: 5)

Os processos representados em (a) e (b) são processos de interação com átomos e/ou moléculas no estado gasoso e com baixa pressão. Estes processos necessitam de interagir com o núcleo ou o átomo, por forma a conservar, em simultâneo, a energia e o momento.

Os processos representados em (c) e (d) são os processos de aniquilação dominantes na matéria condensada.

O processo representado em (a) é designado por *radiationless* (sem emissão de radiação que resulta na emissão de um e^-).

Em (b), (c) e (d) estão representados os processos de interacção com emissão de um, dois e três raios gama, respectivamente.

O e^+ pode ainda aniquilar-se com um e^- da camada interior, num processo sem emissão de radiação e onde a energia libertada dá origem a uma excitação nuclear (cf. Saigusa e Shimizu, 1994).

No processo de aniquilação do e^+ com e^- , o número de fótons emitidos depende da orientação relativa do spin de ambas as partículas envolvidas na aniquilação. Se o par e^+e^- formar um estado singuleto ($S=0$ – spins antiparalelos), então a aniquilação dá origem a um número par de fótons gama. Contudo, se o par e^+e^- formar um estado tripleto ($S=1$ – spins paralelos), então a aniquilação dá origem a um número ímpar de fótons gama. Assim sendo, o par e^+e^- pode aniquilar-se com emissão de um número arbitrário de fótons. Todavia, só aquelas com emissão de dois ou três fótons gama são importantes, pois as secções eficazes para a emissão com 4, 5, 6, etc... fótons gama são muito menores que as secções eficazes para as aniquilações com 2 ou 3 fótons gama.

O processo de aniquilação mais provável quando o e^+ e o e^- estão num estado de spin singuleto é o processo (c), com emissão de dois fótons gama. A secção eficaz para este processo foi derivada por Dirac (1930) e é dado pela expressão

$$\sigma_{2\gamma} = \frac{4\pi r_0^2}{\gamma+1} \left[\frac{\gamma^2 + 4\gamma + 1}{\gamma^2 - 1} \ln(\gamma + \sqrt{\gamma^2 - 1}) + \sqrt{\gamma^2 - 1} - \frac{\gamma + 3}{\sqrt{\gamma^2 - 1}} \right],$$

onde $r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}$ é o raio clássico do e^- e γ está relacionado com a velocidade do e^+

relativamente ao e^- estacionário através da expressão $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$.

Para e^+ com energias baixas, onde $v \ll c$, a expressão para a secção eficaz reduz-se à forma $\sigma_{2\gamma} = 4\pi r_0^2 \frac{c}{v}$. Esta é a que ocorre predominantemente na matéria.

Notemos que apesar da secção eficaz tender para infinito quando v tende para zero a taxa de aniquilação que é proporcional ao produto $v\sigma_{2\gamma}$, permanece finita.

Para e^+ incidentes com energias baixas os dois fotões gama são emitidos quase colinearmente, sendo a energia de cada um próxima de $m_e c^2$ (511KeV).

A aniquilação pode também ocorrer com a emissão de três (ou mais) fotões gama. A razão entre as secções eficazes do processo de três e o de dois fotões gama foi calculado por Ore *et al.* (1946: 1696-1699) e é $\frac{\sigma_{3\gamma}}{\sigma_{2\gamma}} \approx \frac{1}{370}$ sendo por isso o processo de dois fotões gama o dominante. É expectável que para processos de ordem mais alta o factor de redução seja da mesma ordem. Adachi *et al.* (1949:3201-3208) mostraram que a razão entre as secções eficazes para o processo de quatro fotões gama e o de dois fotões gama é aproximadamente de $1,5 \times 10^{-6}$ ($\frac{\sigma_{4\gamma}}{\sigma_{2\gamma}} = 1,5 \times 10^{-5} = \frac{1}{150000}$).

1.3 – Características básicas do positrão

O e^+ é uma partícula com spin $\frac{1}{2}$ e por isso é um *fermião*. De acordo com o teorema *CPT* (Carga, Paridade e inversão Temporal) - o qual afirma que as leis fundamentais da física são invariantes quando sujeitas à acção combinada dos operadores conjugação de carga (C), paridade (P) e inversão temporal (T) - a sua massa, tempo de vida e razão giromagnética são iguais à do e^- , e têm a mesma magnitude de carga eléctrica mas sinal contrário.

Todas estas características do e^+ têm sido experimentalmente testadas e diversos estudos têm vindo a confirmar estas previsões teóricas.

Com efeito, já na década de 90, estudos experimentais como os de Van Dyck *et al.*, (1987) comprovaram que a relação giromagnética entre o e^- e o e^+ era igual a 1.

A magnitude entre as cargas do e^- e do e^+ foram observadas por Hughes e Deutch (1992). Também Müller e Thoma (1992: 1-7), utilizando um método diferente, baseado nos limites da neutralidade da matéria atómica, obtiveram idênticos resultados.

As teorias correntes da física das partículas preconizam que, no vácuo, o e^+ é uma partícula estável, e existem evidências resultantes de estudos laboratoriais que suportam este facto. Van Dyck, *et al.* (1987: 26-29) conseguiram realizar experiências nas quais o e^+ foi aprisionado e mantido por períodos da ordem dos três meses.

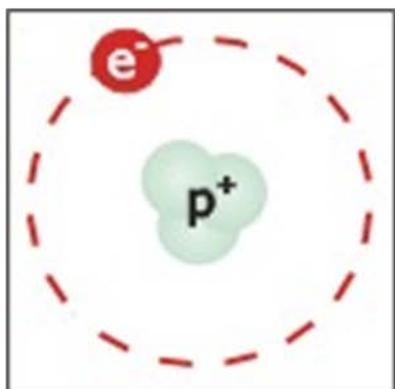
1.4 - Formação do Positrónio

Apesar da tendência do e^+ e do e^- se aniquilarem quando se encontram, eles podem, em certas condições, formar um estado ligado antes de ocorrer a aniquilação. Mohorovicic (1934: 93-108) propunha, precisamente, a existência de um estado ligado entre um e^+ e um e^- . O autor que acabamos de referir sugeriu incorrectamente, que este estado ligado pudesse ser responsável por características inexplicáveis nos espectros emitidos por algumas estrelas.

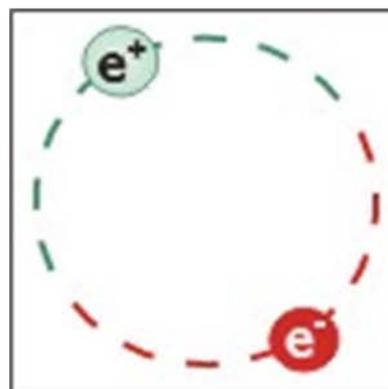
Contudo, como resumido por Kragh (1990: 196-197), as ideias de Mohorovicic para este novo átomo não eram convencionais e a designação que aquele estudioso lhe atribuiu, '*electrum*', não foi aceite pela comunidade científica, tendo sido, posteriormente, substituído pela denominação actual de *positrónio* com o símbolo químico Ps (cf. Ruark, 1945: 278). A formação do estado ligado entre o e^+ e o e^- pode ocorrer se o e^+ termalizado estiver na vizinhança de um e^- . O e^+ e o e^- são então atraídos pelas suas cargas electrostáticas e, em vez de se aniquilarem, formam um átomo "exótico" designado *positrónio* (doravante referido como Ps). A descoberta do Ps foi devida a Martin Deutsch (1951), no seu laboratório no MIT.

O Ps apresenta propriedades muito próximas das do hidrogénio, e é idêntico também o seu tratamento quântico. Todavia, e devido à massa reduzida deste átomo ser $\frac{m_e}{2}$, os valores para os níveis de energia são reduzidos para metade, em relação aos valores encontrados para o átomo do hidrogénio. Na figura 3, estão comparados os átomos de hidrogénio e de Ps.

Modelo orbital para o átomo do Hidrogénio



Modelo orbital para o Positronium



1.0080	Massa atómica (amu)	0.00110
0.99946	Massa reduzida (a.u.)	0.5
1s, 2s, 2p,..., (n, m, l)	Orbitais	1s, 2s, 2p,..., (n, m, l)
1.5 a ₀ raio	Raio atómico	3 a ₀ diâmetro
13.598 eV	Energia de ionização	6.803 eV
J = 0 (<i>para</i>)	Spin	J = 0 (<i>para</i>)
J = 1 (<i>ortho</i>)		J = 1 (<i>ortho</i>)
∞	Tempo de vida	125ps=1.25x10 ⁻¹⁰ s(S=0- <i>para</i>)
		142ns=1.42x10 ⁻⁷ s (S=1- <i>ortho</i>)

Figura 3. Comparação entre o átomo de hidrogénio e o átomo de Positronium

O valor da energia de ligação dos estados permitidos para o Ps pode então determinar-se partindo da expressão do átomo de hidrogénio, fazendo a respectiva

alteração no valor da massa reduzida, $E_n = -\frac{\mu e^4}{8h^2 \epsilon_0^2 n^2}$. Neste caso, a massa reduzida é

igual a $\mu = \frac{m_e m_{e^+}}{m_e + m_{e^+}} = \frac{m_e}{2}$. Substituindo então a expressão encontrada para a massa

reduzida na expressão da energia obtemos: $E_n = -\frac{m_e}{2} \frac{e^4}{8h^2 \epsilon_0^2 n^2} \approx -\frac{6,8}{n^2} eV$.

O valor da energia de ligação do estado fundamental (n=1) do Ps é, como se acabou de demonstrar, de aproximadamente -6,8 eV.

O Ps tem para $l=0$ dois possíveis estados de spin: o estado singuleto (s=0) e o estado tripleto (s=1). No estado singuleto (s=0), no qual o e⁺ e o e⁻ têm spins

antiparalelos, é designado por *para-Positrônio* (doravante designado por *p-Ps*), enquanto que o estado tripleto ($s=1$), no qual o e^+ e o e^- têm spins paralelos, é designado por *ortho-Positrônio* (doravante designado por *o-Ps*). O spin tem uma influência significativa na estrutura dos níveis de energia do Ps, assim como no seu tempo de vida (autoaniquilação).

Na figura 4, estão representados os níveis energéticos para o estado fundamental e para o primeiro estado excitado do Ps.

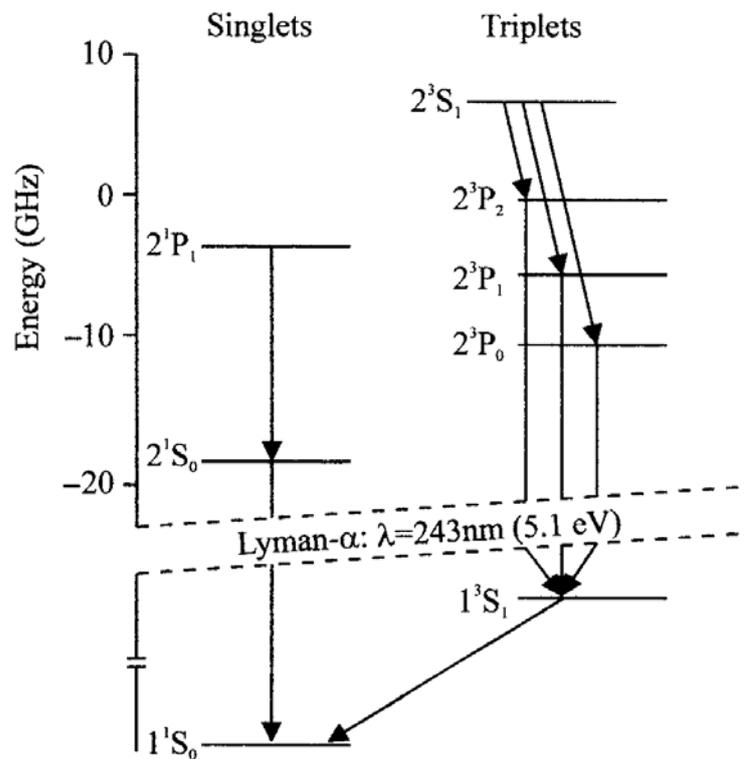


Figura 4. Níveis de energia para o estado fundamental e o primeiro estado excitado do Ps.

Imagem reproduzida a partir de Charlton, *et al.* (2001: 8).

A conservação do momento angular e a imposição da invariância CP conduziram Yang (1950) e Wolfenstein e Ravenhall (1952) a concluir que o Ps, num estado com spin s e momento orbital angular l , só podia aniquilar em n_γ raios gama, de acordo com a expressão $(-1)^{n_\gamma} = (-1)^{l+s}$. Para o estado fundamental com $l=0$, a aniquilação do singuleto 1^1S_0 e do tripleto 1^3S_1 , de acordo com esta regra de selecção, só é possível

com a emissão de um número par de fótons gama, para o singuleto, e de um número ímpar de fótons gama para o tripleto. Assim, na ausência de qualquer perturbação, a aniquilação do p -Ps emite 2, 4, 6, ... fótons gama e a aniquilação do o -Ps emite 3, 5, 7, ... fótons gama. Em ambos os casos, os processos de ordem mais baixa dominam, apesar de haver observação dos outros decaimentos, Matsumoto *et al.* (1996: 1947-1951). Na prática, todavia, só as aniquilações com emissão de dois ou três fótons gama desempenham um papel importante, uma vez que as secções eficazes para as aniquilações num número maior de fótons são várias ordens de grandeza mais baixas do que as secções eficazes para as aniquilações por dois e por três fótons gama. A formação do Ps envolve a captura de um e^- do meio pelo e^+ incidente para formar o estado ligado Ps. Este é um dos exemplos mais simples de rearranjo depois de uma colisão. O Ps pode ser formado então quando o e^+ interage com o meio de acordo com a equação $e^+ + X \rightarrow Ps_{(n_{Ps}, l_{Ps})} + X^+_{(n_{X^+}, l_{X^+})}$.

As contribuições de ordem mais baixa, para as taxas de aniquilação do Ps nos estados $n_{Ps} 1S_0$ e $n_{Ps} 3S_1$, foram calculadas por Pirenne (1946: 233-272) e por Ore e Powell (1949: 1696-1699) e são dados pelas expressões:

$$i) \Gamma_{2\gamma}(n_{Ps} 1S_0) = \frac{1}{2} \frac{mc^2}{\hbar} \frac{\alpha^5}{n_{Ps}^3}$$

$$ii) \Gamma_{3\gamma}(n_{Ps} 3S_1) = \frac{2}{9\pi} (\pi^2 - 9) \frac{mc^2}{\hbar} \frac{\alpha^6}{n_{Ps}^3}$$

onde α é a constante de estrutura fina, aproximadamente igual a 1/137.

Da análise destas expressões podemos concluir que a taxa de aniquilação em dois fótons gama é muito superior à taxa de aniquilação em três fótons gama. Fazendo $n_{Ps}=1$, encontramos que a taxa de aniquilação em dois fótons gama é de, aproximadamente, 8GHz enquanto que a taxa de aniquilação em três fótons gama é somente de 7MHz. O tempo de vida do Ps é dado pelo inverso das suas taxas de aniquilação, *i. e.*, aproximadamente, 125ps ($1,25 \times 10^{-10}$ s) para o p -Ps e de 142ns ($1,42 \times 10^{-7}$ s) para o o -Ps.

$$\Gamma_{2\gamma}(n_{Ps} = 1^1S_0) \approx 8GHz \rightarrow \tau_{p-Ps} \approx 1,25 \times 10^{-10} s$$

$$\Gamma_{3\gamma}(n_{Ps} = 1^3S_1) \approx 7MHz \rightarrow \tau_{o-Ps} \approx 1,42 \times 10^{-7} s$$

O Ps formado numa colisão e^+ -átomo pode encontrar-se num estado com número quântico principal até n_{Ps} , desde que a energia cinética do positrão incidente, E_{e^+} , seja superior à diferença entre a energia de ionização do átomo ou molécula alvo, E_i , e a energia de ligação do Ps nesse estado, *i.e.* $E_{e^+} \geq E_i - \frac{6,8}{n_{Ps}^2} eV$.

Os mecanismos que descrevem a formação do Ps na matéria condensada são principalmente os seguintes:

- Mecanismo de Ore.

O Ps pode ser formado da ionização produzida por um e^+ energético com a subsequente ligação ao e^- livre assim produzido.

- Mecanismo de Spur.

O Ps forma-se através da captura de um dos vários e^- , criados pelas várias ionizações, durante o processo de perda de energia do e^+ .

Na figura 5, está esquematizado o processo de termalização do e^+ e a formação do Ps na matéria condensada onde a formação do Ps é possível.

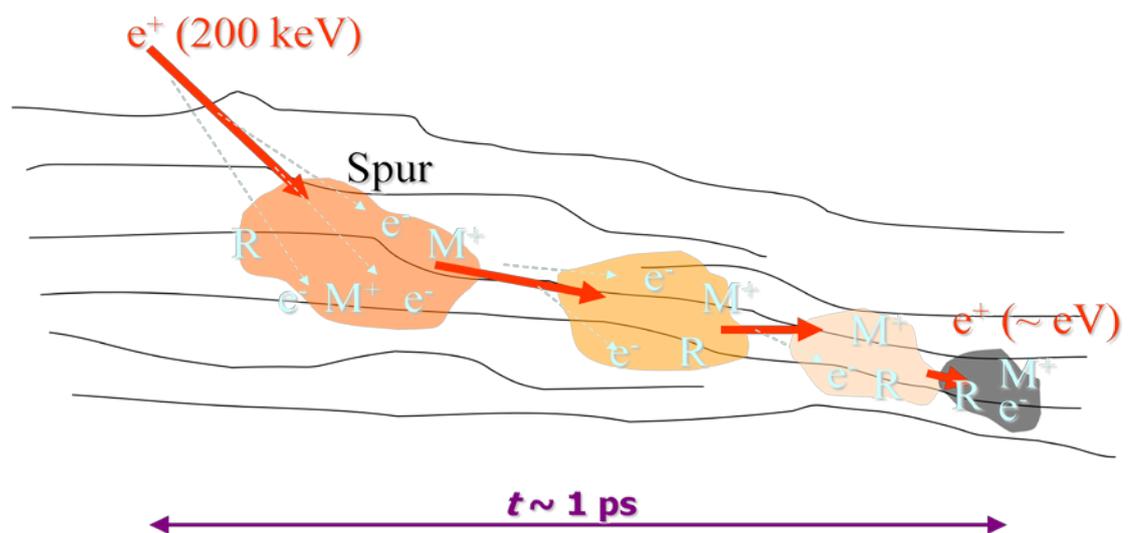


Figura 5. Termalização do e^+ e formação do Ps.

Imagem reproduzida a partir de *Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS) Principles and applications for nano science*.

Quando e^+ provenientes de uma fonte radioactiva (espectro contínuo de energia) encontram matéria duas situações podem acontecer: ou entram na matéria ou são retrodifundidos. Aqueles que entram na matéria sofrem um conjunto de processos que conduzem à sua termalização, com posterior difusão e captura numa cavidade até à sua aniquilação com um e^- do meio como ilustra a figura 6.

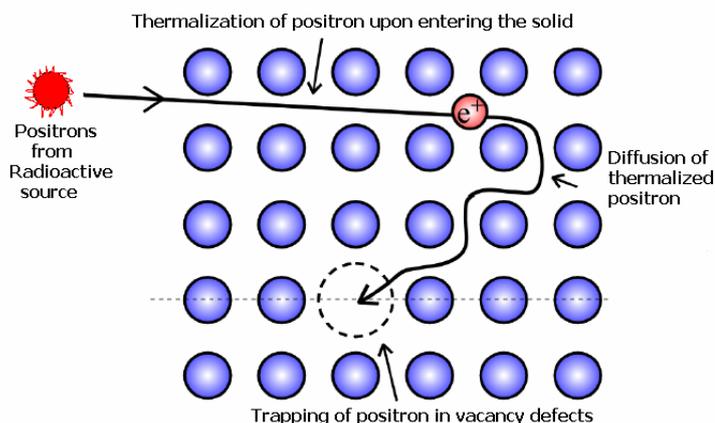


Figura 6. Termalização, difusão e aprisionamento do e^+ .

Imagem reproduzida a partir de *Positron Lifetime Spectroscopy*.

No entanto, em certos materiais pode também ocorrer a formação de Ps.

A formação de Ps ocorre frequentemente em gases, líquidos e polímeros sólidos. Em cristais iónicos, a sua formação está associada à presença de defeitos (ausência de átomos, moléculas ou conjuntos destes). Em metais e semicondutores, a sua formação é inibida pela estrutura compacta. A possibilidade de formação de Ps nos metais e semicondutores fica limitada à superfície, quer seja a superfície exterior do material, ou a superfície que limita cavidades de grandes dimensões, no interior do mesmo.

O Ps formado difunde e irá localizar-se, preferencialmente, em defeitos com défice de e^- , tais como cavidades, poros e volumes livres de todo o tipo. A fraca resposta dieléctrica do meio, num volume livre, tem como consequência uma energia de ligação maior para o Ps. Desta forma, o Ps próximo de um volume livre é atraído para dentro do mesmo. Uma vez dentro da barreira de potencial do volume livre, o Ps ficará,

eventualmente, aprisionado nesse volume livre, depois de perder uma pequena quantidade da sua energia, como ilustra a figura 7.

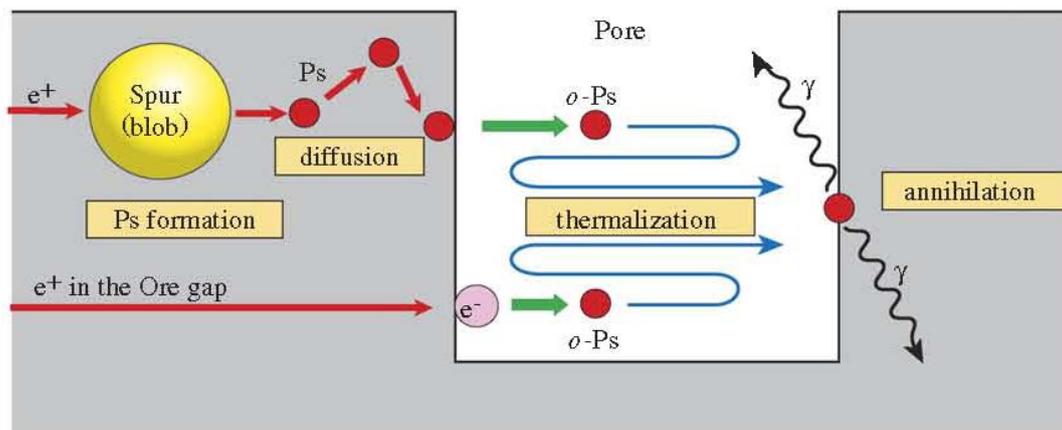


Figura 7. Termalização, difusão e aprisionamento do Ps.

Imagem reproduzida a partir de Kobayashi *et al.* (2007: 224-230).

Como vemos, nem sempre ocorre a formação de Ps. Para que haja formação de Ps têm que existir condições no meio onde o e^+ é implantado. Dessas condições destacam-se a existência de volumes livres que possam conter o átomo de Ps e uma baixa densidade electrónica.

Atendendo somente à estatística de spin espera-se que o Ps seja formado, em geral, com uma população de três o -Ps para um p -Ps. Na ausência de perturbações externas a razão entre os estados p -Ps e o -Ps é preservada desde a formação até à aniquilação e, conseqüentemente, a razão das aniquilações com emissão de dois e de três fótons é de 1/3. No entanto, o o -Ps pode converter-se em p -Ps e vice-versa em condições especiais por troca do e^- do Ps com um e^- do meio processo este denominado por conversão de spin.

O o -Ps tem um papel fundamental na pesquisa de cavidades em materiais com elevado número de volumes livres, como é o caso de materiais porosos e polímeros, pois a sua aniquilação pode ser fortemente perturbada com os electrões do meio que o circundam, reduzindo o seu tempo de vida e o seu modo de aniquilação. O o -Ps normalmente aniquila-se pelo processo de três fótons gama no vácuo. No entanto, as

frequentes colisões do *o*-Ps com os átomos e/ou moléculas vizinhas do meio podem resultar que o e^+ do Ps aniquile com um e^- do meio. Este processo em que o e^+ no *o*-Ps se aniquila não com o seu e^- ligado mas com um e^- circundante, designa-se por *pickoff*. Este processo de *pickoff* traduz-se na diminuição do tempo de vida do *o*-Ps de 142 ns para valores que podem chegar até ao ns e causa a sua aniquilação pelo processo de dois fótons gama em vez do de três. Na figura 8, estão representados dois volumes livres diferentes com um átomo de *o*-Ps aprisionado no seu interior. Devido ao número de choques entre o átomo de *o*-Ps e as paredes dos volumes livres pode ocorrer *pickoff*. É perfeitamente claro que, no volume livre de menores dimensões, dado que o número de choques com as paredes é superior, a probabilidade de aniquilação do *o*-Ps por *pickoff* é maior. Assim, o tempo de vida do *o*-Ps é menor no volume livre mais pequeno e superior no volume livre maior. Deste modo, existe uma relação clara entre o tempo de vida do *o*-Ps e o volume livre das cavidades em que ele é capturado.

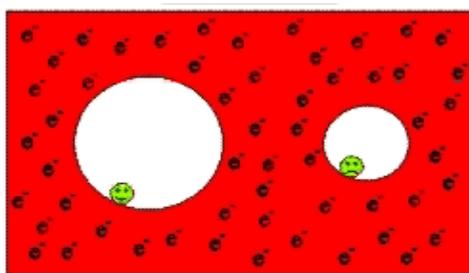


Figura 8. Átomo de Ps (*o*-Ps) aprisionado em volumes livres diferentes.

Imagem retirada do sitio <http://www.stolaf.edu/academics/positron/intro.html>.

1.5 - Onde obtemos positrões?

Uma forma natural de produzir e^+ é fazendo uso de substâncias radioactivas, tais como o ^{22}Na , ^{11}C , ^{58}Co , ^{64}Cu , etc.

Quando o núcleo radioactivo decai, através de um decaimento β^+ , ocorre a produção de um e^+ . Este processo está representado na figura 9 onde se mostra o esquema de decaimento do isótopo ^{22}Na .

Esquema do decaimento do isótopo ^{22}Na

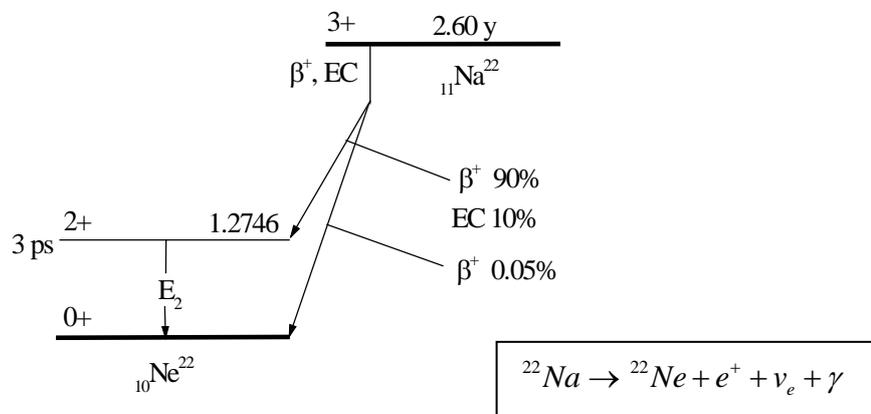


Figura 9. Esquema do decaimento do isótopo ^{22}Na .

Imagem reproduzida a partir de Jean, *et al.*, *Characterization of Free volumes in Nano-scale Polymeric and Composite Membrane Systems Using Positron Annihilation Spectroscopy*: 7.

Outra forma possível para a produção de e^+ é utilizando e^- de alta energia e fazendo-os chocar contra metais pesados. Desta forma, criam-se raios gama devidos ao processo de travagem (*Bremsstrahlung*) dos e^- , os quais, seguidamente, dão origem a pares e^+e^- . Na figura 10, está representado um espectro de energia típico de partículas β^+ (e^+), provenientes de um decaimento radioactivo como o representado na figura 9.

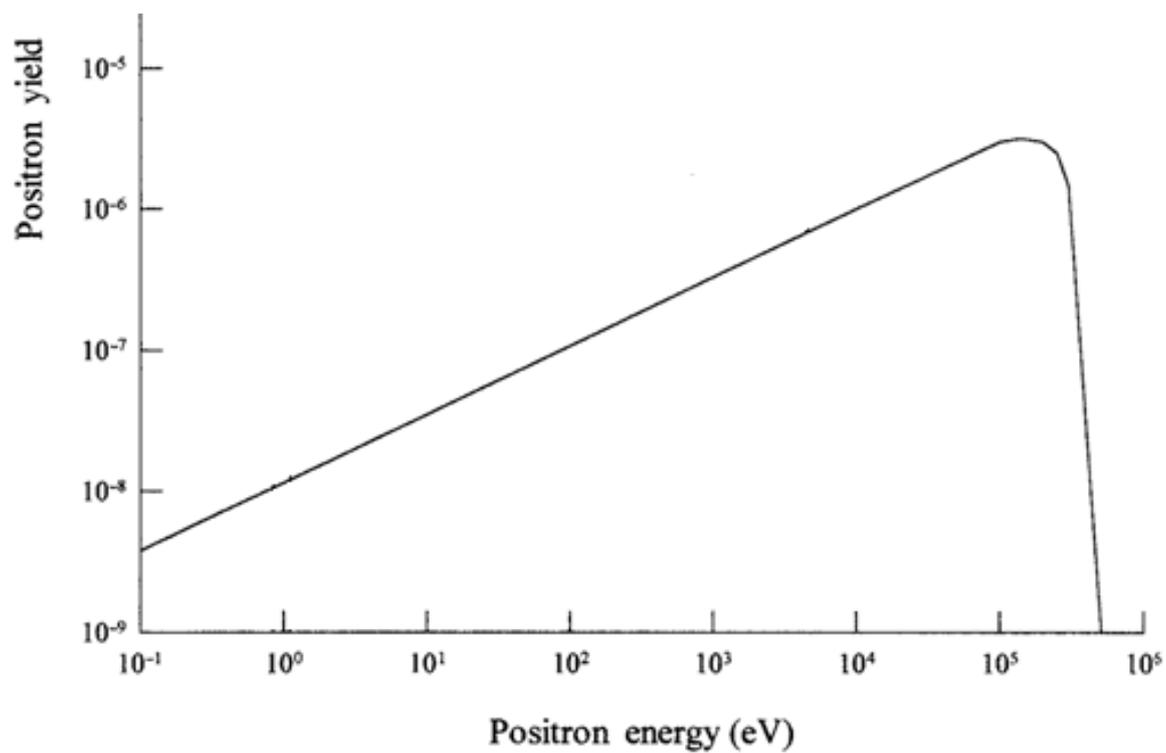


Figura 10. Espectro de energia típico para e^+ emitidos por uma fonte radioactiva.

Imagem reproduzida a partir de Charlton, *et al.* (2001: 17).

2 – Física do positrão e Positronio

2.1 – Implantação do positrão na matéria.

A implantação dos e^+ provenientes de decaimentos radioactivos na matéria (espectro contínuo de energia) e que não são retrodifundidos, têm uma probabilidade de penetração, $P(z)$, dada pela expressão, $P(z) = \alpha e^{-\alpha z}$, na qual z representa a profundidade medida a partir da superfície e o coeficiente de absorção α é dado por:

$$\alpha = 16 \frac{\rho}{E_{Max}^{1,4}} cm^{-1}$$
 (cf. Brandt e Paulin, 1977: 2511-2518). No coeficiente de absorção, ρ representa a densidade do material em gcm^{-3} e E_{Max} , em MeV, a energia máxima dos positrões emitidos pela fonte radioactiva.

Na figura 11, ilustra-se a implantação do e^+ na matéria.

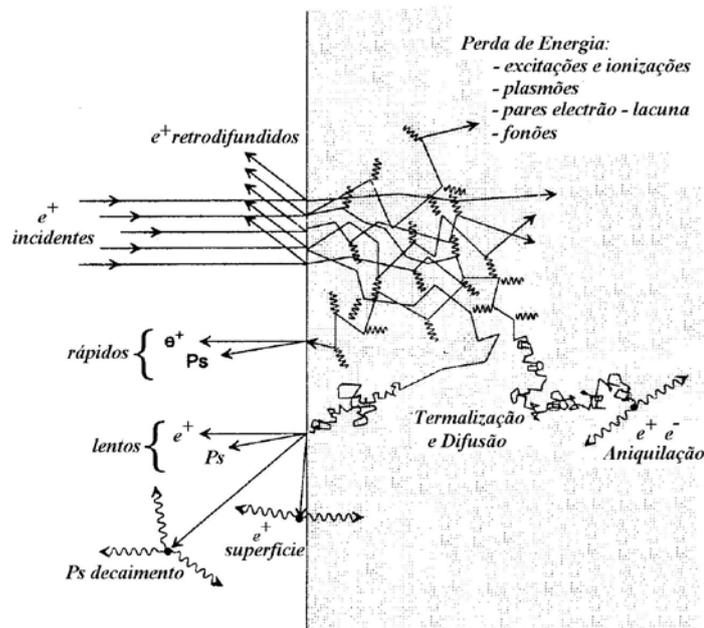


Figura 11. Implantação do e^+ na matéria.

Imagem retirada de Gordo, P. M. A. M., Tese de doutoramento, Coimbra (2005)

Os e^+ que não são retrodifundidos por colisões elásticas na superfície, quando entram na matéria perdem a maior parte da sua energia cinética no material através de excitações e ionizações. A fracção de positrões retrodifundidos depende da energia dos positrões incidentes, bem como das características do material; em particular do número atómico e da densidade.

O tempo de termalização dos e^+ , em matéria condensada, é muito reduzido, da ordem do ps (típicamente alguns ps), e pode ser desprezado, já que o tempo de vida médio do e^+ é significativamente superior. Na figura 12, estão representados os tempos de vida típicos do e^+ e do Ps, para vários materiais. Da análise da figura podemos concluir que o tempo de vida do e^+ depende da densidade electrónica do material onde é implantado e da formação de Ps.

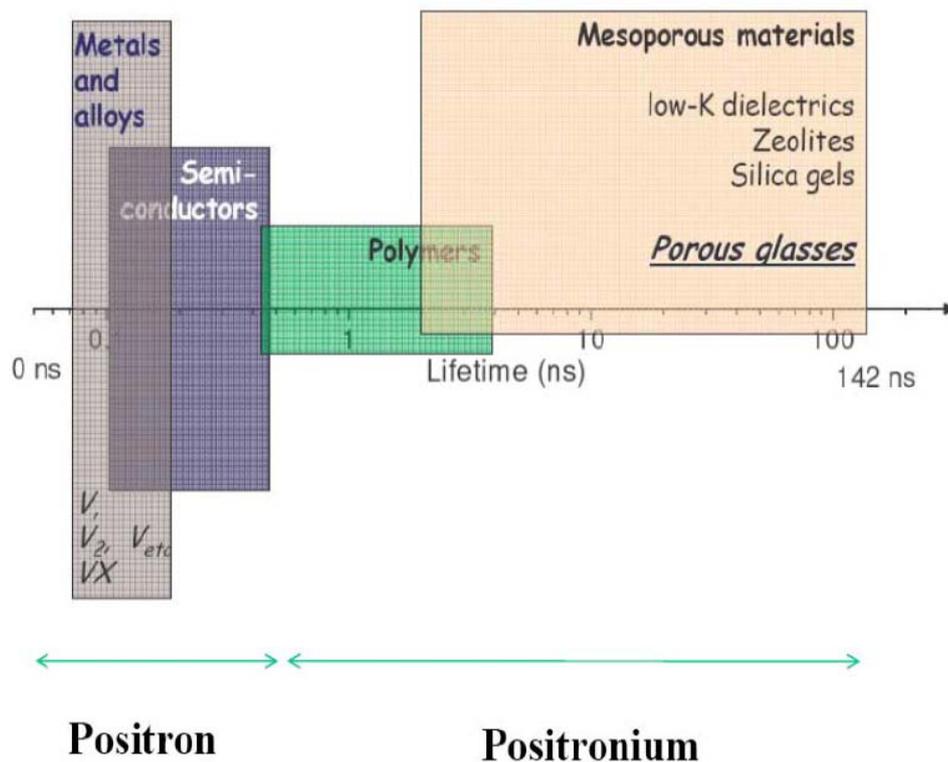


Figura 12. Tempos de vida típicos do e^+ e do Ps em diversos materiais.

Imagem reproduzida a partir de Jean, *et al.*, *Characterization of Free volumes in Nano-scale Polymeric and Composite Membrane Systems Using Positron Annihilation Spectroscopy*.

2.2 – Densidade de probabilidade de aniquilação do par electrão-positrão e observáveis.

O ponto de partida para o estudo das características da aniquilação do positrão está relacionado com o cálculo da probabilidade, por unidade de tempo, de um par electrão – positrão aniquilar num par de fotões com quantidade de movimento total $\vec{p} = \hbar\vec{k}$.

A equação apresentada na página 4 é um primeiro passo para o cálculo dessa probabilidade. Todavia, ela não tem em conta quer a interacção entre o positrão e os electrões do meio quer o momento linear do par envolvido na aniquilação. Um dos modelos usados com maior frequência é o modelo de partículas – independentes, em que o sistema de n partículas é descrito por n sistemas de partículas individuais, cada uma delas evoluindo no campo médio criado pelas restantes, incluindo um termo que entra em conta com a atracção coulombiana entre o electrão e o positrão (bem como as correlações entre todos os electrões do sistema), que se traduz num crescimento da taxa de aniquilação em virtude do aumento da densidade electrónica na vizinhança do positrão. Dentro destas aproximações, a densidade de probabilidade, por unidade de tempo, de aniquilação do par electrão – positrão em dois fotões de momento linear $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, também designada, usualmente, por densidade de momento linear, é dada por:

$$\rho_{2\gamma}(\vec{p}) = \frac{\pi r_0^2 c}{(2\pi)^3} \sum_{e^+, e^-} n_{e^+} n_{e^-} \left| \int d\vec{r} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}} \Psi_{e^+} \Psi_{e^-} \sqrt{\gamma[n(\vec{r})]} \right|^2,$$

onde r_0 é o raio clássico para o e^- , Ψ_{e^+} e Ψ_{e^-} são respectivamente as funções de onda do e^+ e do e^- ; n_{e^+} e n_{e^-} são respectivamente as funções de distribuição descrevendo a ocupação dos estados do e^+ e do e^- ; $\gamma[n(\vec{r})]$ representa o factor de amplificação da densidade electrónica no local da aniquilação. O factor de amplificação, $\gamma[n(\vec{r})]$, traduz o efeito da atracção e^+e^- .

O somatório estende-se sobre todos os estados ocupados pelo e^+ e pelo e^- . Para e^- de valência num sólido cristalino, n_{e^-} é a função de distribuição de Fermi-Dirac. E, nos

sistemas de e^+ normalmente utilizados, n_{e^+} é descrito em boa aproximação por uma função delta, pois só temos presente na amostra um e^+ de cada vez e termalizado.

Usando a expressão da densidade da probabilidade de aniquilação, $\rho_{2\gamma}(\vec{p})$, podem-se calcular as quantidades físicas que são observadas e medidas experimentalmente. A seguir, estão descritas as mais comuns:

- a integração de $\rho_{2\gamma}(\vec{p})$ em ordem a uma das componentes da quantidade de movimento dá origem ao observável distribuição angular bidimensional dos fótons gama emitidos na aniquilação, que abreviadamente (do inglês) se designa por 2D-ACAR, $N(\theta, \phi) \propto N(p_y, p_z) \propto \int \rho_{2\gamma}(\vec{p}) dp_x$;

- a integração de $\rho_{2\gamma}(\vec{p})$ em ordem a duas das componentes da quantidade de movimento dá origem ao observável distribuição angular unidimensional (1D-ACAR) e ao alargamento da distribuição de energia da radiação de aniquilação devido ao efeito de Doppler, $N(\theta) \propto N(E) \propto \iint \rho_{2\gamma}(\vec{p}) dp_x dp_y$;

- a integração de $\rho_{2\gamma}(\vec{p})$ em ordem às três componentes do momento linear dá origem ao observável probabilidade, por unidade de tempo, de aniquilação do par e^+e^- com emissão de dois fótons gama. Este valor corresponde ao inverso do tempo de vida do e^+ ; $\tau^{-1} = \lambda \equiv \iiint \rho_{2\gamma}(\vec{p}) dp^3$.

O tempo de vida do e^+ é então inversamente proporcional à densidade electrónica observada pelo e^+ no local de aniquilação. Se forem permitidos vários estados para o e^+ , então em cada estado i , o e^+ “sonda” diferentes densidades electrónicas a que correspondem diferentes tempos de vida, $\tau_i = 1/\lambda_i$.

Estes são os três principais observáveis usados na espectroscopia de e^+ no estudo de defeitos na matéria e as técnicas designam-se respectivamente por:

- 2D – ACAR;
- 1D – ACAR e medidas de alargamento de Doppler;

- medidas de tempo de vida.

Neste trabalho iremos utilizar somente a última destas três, i.e. a técnica de espectroscopia de tempos de vida de aniquilação do e^+ (doravante designada como PALS, *Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy*).

2.3 – Espectroscopia de tempos de vida de aniquilação do positrão - PALS.

O tempo de vida do e^+ , i.e. o tempo desde a sua formação até à sua aniquilação pode ser analisado através de um sistema PALS (do inglês Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy). Este sistema pode facultar-nos uma grande variedade de informações sobre as propriedades estruturais do material uma vez que o tempo de vida do e^+ contém informação sobre a densidade electrónica da matéria e no caso da formação de Ps o seu tempo de vida contém informação sobre a distribuição do volume livre. O tamanho das cavidades (volumes livres) é uma das propriedades mais directas que podem ser identificadas por meio deste sistema. O princípio básico de todos os sistemas tradicionais de medida de tempos de vida do positrão, ilustrado na figura 13, é a medida do tempo de vida individual dos vários e^+ registando os sinais, desde o seu nascimento até à sua eventual aniquilação com os e^- do meio onde os e^+ são implantados.

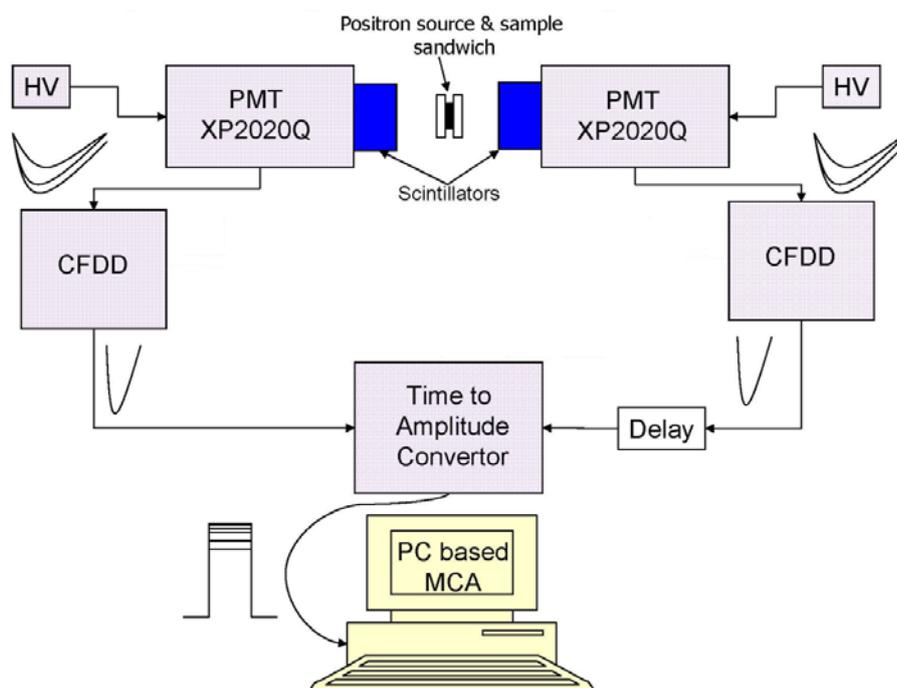


Figura 13. Esquema de um sistema de tempos de vida de aniquilação de e^+ .

HV – Fonte de Alta tensão; PMT – Tubos foto-multiplicadores; CFDD - Discriminadores diferenciais de fracção constante; MCA – Analisador multicanal.

Imagem reproduzida a partir de *Positron Lifetime Spectroscopy*.

Como explicita a figura, tanto o nascimento como a aniquilação do e^+ são registados utilizando cintiladores de raios gama (cf. Knoll, 1989).

Uma das fontes de e^+ mais utilizadas em estudos de tempos de vida é o isótopo ^{22}Na . Na figura 9, está representado de uma forma simplificada, o decaimento deste isótopo. O decaimento β^+ para este isótopo é de, aproximadamente, 90% e a emissão do e^+ é prontamente seguida (3 ps depois) da emissão de um fóton gama com a energia de 1,274 MeV. Este fóton gama é utilizado para registar o nascimento do e^+ , iniciando a contagem temporal. Os fótons gama de aniquilação com energias de 511 KeV são registados por um segundo cintilador, cuja função é a interrupção da contagem temporal. Os sinais de *start* e *stop* são normalmente processados utilizando dois discriminadores de fracção constante (Constant Fraction Discriminator - CFD), que combinam boas características temporais com a possibilidade de definir uma janela limitadora da largura do impulso aceite pelo equipamento. Assim, os fótons gama dos sinais de *start* e *stop* podem ser facilmente seleccionados nos discriminadores de fracção constante. Depois de inserido um atraso (*delay*) apropriado no sinal de *stop*, para introduzir um mínimo fixo entre os sinais de *start* e *stop*, os impulsos são inseridos nas entradas de um conversor tempo amplitude (*Time to Amplitude Converter* - TAC). A saída deste conversor, que é proporcional à diferença temporal entre o sinal de *start* e o de *stop* e, por isso, proporcional ao tempo de vida de cada e^+ , é então guardada, utilizando um analisador multicanal (*Multi-Channel Analyzer* – MCA). Um espectro de tempo de vida é assim construído contendo, frequentemente, milhões de eventos.

O espectro de tempo de vida obtido é, assim, a soma pesada dos diferentes termos exponenciais, convoluido com a resolução do sistema

$$N(t) = R(t) \otimes \left(\sum_i I_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} + \text{Fundo} \right).$$

Quando os positrões são implantados em polímeros, é elevada a probabilidade de ser formado Ps e os espectros de tempos de vida típicos obtidos revelam predominantemente 3 componentes. A componente associada ao tempo de vida mais curto está associado ao p -Ps (doravante referido como “ τ_1 ”), a componente intermédia às aniquilações do e^+ livre (doravante referido como “ τ_2 ”) e a componente mais longa

associada ao *o*-Ps (doravante referido como “ τ_3 ”) (cf. MacKenzie, 1983: 196-264). Dado que o valor τ_3 do *o*-Ps está associado com a dimensão do volume livre onde o Ps é capturado pode acontecer, em materiais que apresentem cavidades de dimensão variada, o aparecimento de outras componentes de tempo de vida as quais estão associadas aos diferentes volumes das cavidades. Nestes casos os vários τ ’s designam-se por τ_3, τ_4 , etc, sendo tantos quantos os diferentes tipos de defeitos.

Na figura 14, está representado um espectro típico de tempos de vida de e^+ para uma determinada amostra do tipo polímero.

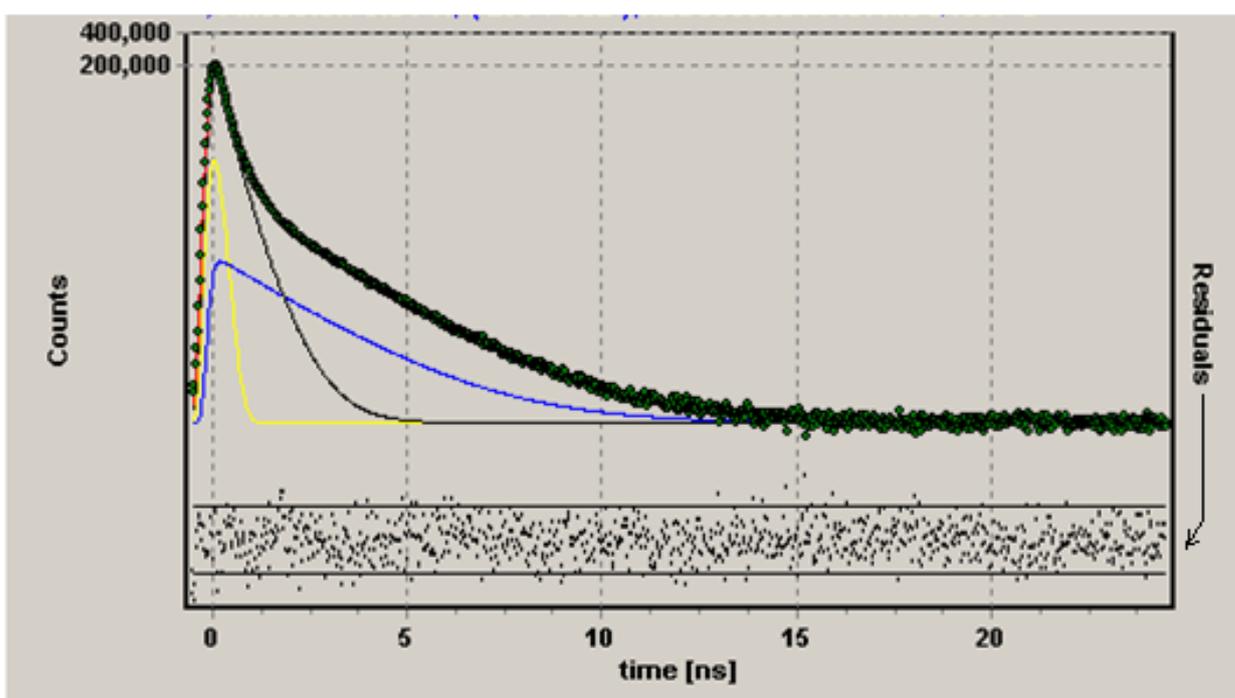


Figura 14. Espectro de tempo de vida de e^+ obtido utilizando o programa LT.

Imagem reproduzida a partir de *Positron Lifetime Spectroscopy*

A desconvolução do espectro obtido neste exemplo produzido por um programa informático, dá origem normalmente a três curvas representando cada uma delas, uma intensidade relativa e um tempo de vida. Na referida figura, a amarelo está representada a curva para a aniquilação do *p*-Ps, tipicamente próximo dos 125 ps; a negro está representada a aniquilação do e^+ livre que, para polímeros, tem um valor que oscila entre os 400 e os 500 ps; finalmente, a azul está representada a componente longa,

aniquilação do *o*-Ps a qual, para polímeros, tem um valor situado entre 1 e 4 ns. Assim, o espectro que está representado a vermelho (curva teórica obtida) é a soma das três curvas, ou seja: $N(t) = I_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + I_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + I_3 e^{-\frac{t}{\tau_3}}$. A verde estão representados os dados obtidos experimentalmente. O tamanho e a concentração das cavidades (volume livre) podem então ser obtidos através do seu tempo de vida (τ_3 e τ_4 se for o caso) e da sua intensidade (I_3 e I_4 se for o caso).

2.4 – Relação entre o tempo de vida do *o*-Ps e o volume livre em polímeros.

Como já vimos anteriormente, o tamanho médio das cavidades (volume livre) pode ser estimado através do tempo de vida do *o*-Ps (τ_3 nos casos com um só tipo de cavidade).

Um modelo simples, que incorpora considerações da mecânica quântica e empíricas, designado por modelo de *Tao-Eldrup* (cf. Tao, 1972 e Eldrup, 1981), permite, através de uma expressão analítica, relacionar o raio R do volume livre (que se assume ser esférico) com o τ_3 observado através de:

$$\tau_3 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right]^{-1}$$

Neste modelo, esquematizado na figura 15, assume-se que o *o*-Ps está confinado dentro de uma esfera rígida de raio R sem densidade electrónica, *i.e.* $U=0$ dentro da esfera. Na parede da esfera existe uma camada de e^- de espessura $\Delta R = R_0 - R$, e a taxa de aniquilação nesta camada é $2,0 \text{ ns}^{-1}$ ($1/4$ da taxa de aniquilação do *p*-Ps, e equivalente ao limite do tempo de vida do e^+ em cavidades). Assume-se também que o *o*-Ps está encurralado dentro do volume esférico livre, através de uma barreira de potencial rectangular infinita, como se ilustra na figura 16, e pode decair espontaneamente ou através de *pickoff*.

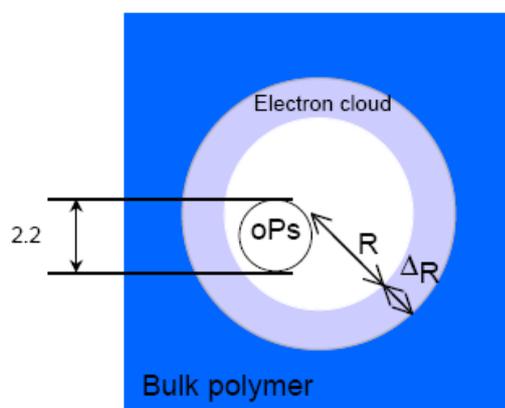


Figura 15. Confinamento do *o*-Ps conforme o modelo de Tao-Eldrup.

Imagem reproduzida a partir de *Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS) Principles and applications for nano science*.

O parâmetro ΔR representa a espessura da penetração da função de onda do *o*-Ps nas paredes do volume esférico que é modelado pela barreira de potencial rectangular infinita e raio R . Este parâmetro é obtido experimentalmente e varia com o tipo de amostra.

Para polímeros, a espessura normalmente utilizada é: $\Delta R = R_0 - R = 1,66 \text{ \AA}$, Nakanishi *et al.* (1988: 292).

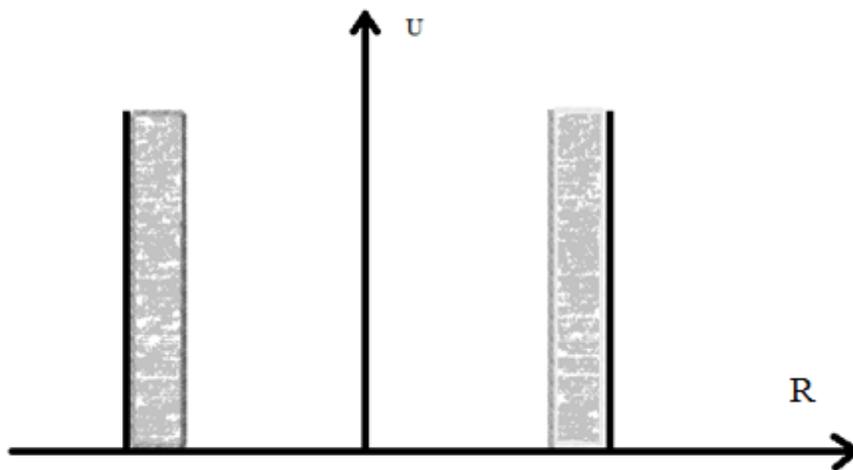


Figura 16. Barreira de potencial utilizado no modelo de Tao-Eldrup.

Imagem reproduzida a partir de *Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS) Principles and applications for nano science*.

Este modelo foi elaborado para pequenos volumes esféricos livres, tais como, cavidades em sólidos e polímeros, e também bolhas causadas pela formação de *o*-Ps, em líquidos.

Assim, pode-se facilmente calcular R utilizando a expressão do modelo de *Tao-Eldrup* e calcular portanto o volume das cavidades (volume livre) usando a equação:

$V_f = \frac{4}{3} \pi R^3$. No anexo A, está uma pequena rotina escrita em Matlab para fazer este

cálculo. A rotina pede a introdução do valor de τ_3 em ns e calcula o raio R associado a este τ_3 em Å e o volume em Å³.

A relação entre o tempo de vida do *o*-Ps e o volume livre (e também o seu raio) está representada na figura 17. A curva contínua representa os valores obtidos pelo modelo e como podemos ver os valores experimentais obtidos para as várias substâncias estão de acordo com o modelo.

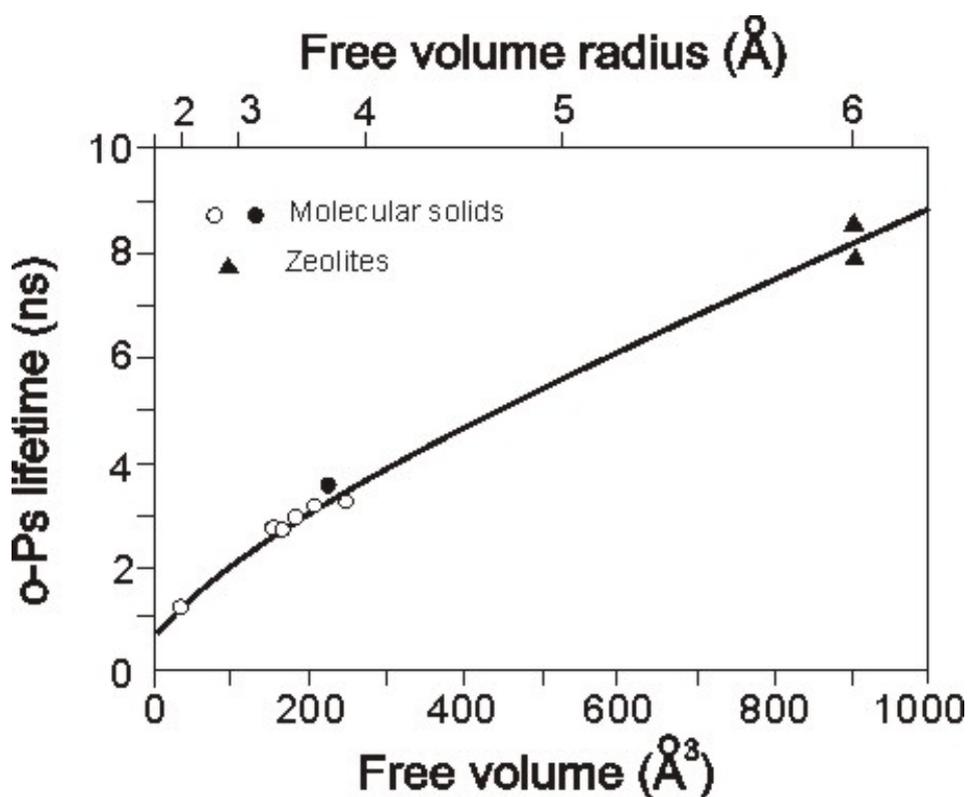


Figura 17. Representação do modelo de Tao-Eldrup.

Imagem reproduzida a partir de *Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS) Principles and applications for nano science*.

A fracção do volume total livre também pode ser calculada pois está relacionada com a intensidade do *o*-Ps, I_3 , através da expressão, $FFV = C^{te} \cdot V_f \cdot I_3$.

3 – Aplicação de espectroscopia PALS em polímeros

O conceito de *volume livre* é importante para explicar e entender o comportamento físico, químico e mecânico dos polímeros. A teoria dos volumes livres foi primeiramente desenvolvida por Henry Eyring, para tentar explicar os fenômenos da viscosidade, plasticidade e difusão. Segundo esta teoria o movimento molecular, no material, depende da presença de cavidades, volumes livres. Entende-se que o movimento molecular e, subsequentemente muitas das propriedades físicas que os polímeros exibem, não podem ocorrer sem a presença de volumes livres.

Nos polímeros, os volumes livres de pequenas dimensões, ao nível atômico ou molecular, surgem devido ao acondicionamento irregular das cadeias no estado amorfo - estático, conforme representado na figura 18. Nos estados dinâmico e transitório, estes volumes livres, surgem devido ao relaxamento molecular das cadeias e às suas terminações.

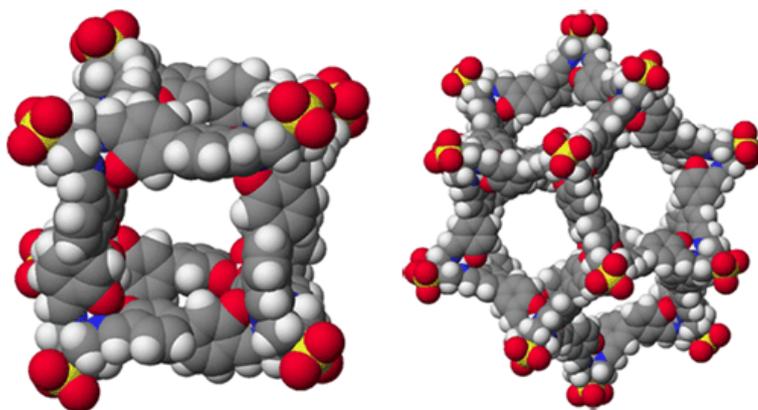


Figura 18. Acondicionamento das cadeias num polímero.

Imagem reproduzida a partir do sítio <http://www-jrn.ch.cam.ac.uk/research-nitschke-group.php>

Na figura 19, encontram-se descritas várias técnicas utilizadas para exame de defeitos do tipo volume aberto, comparando-se a sua capacidade de prova, em termos de tamanho dos defeitos e da sua concentração.

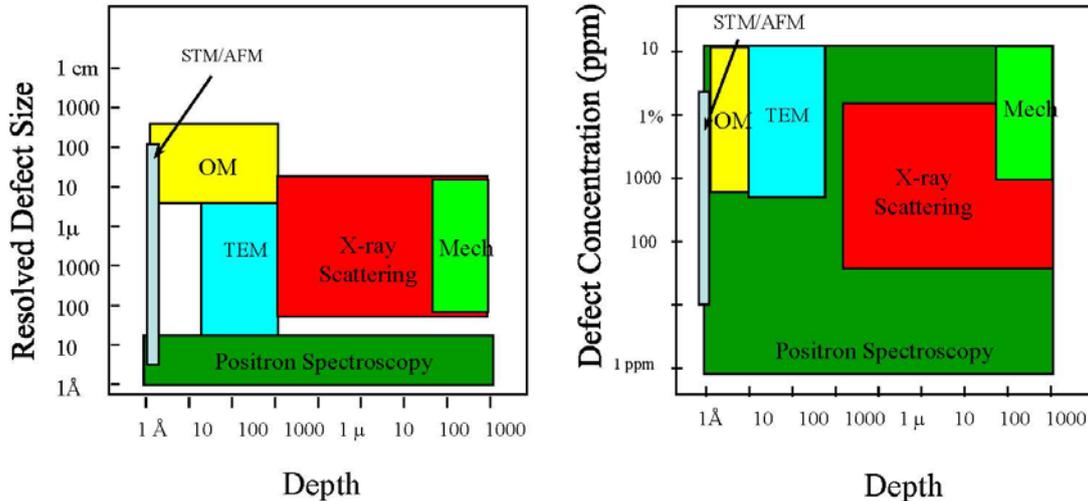


Figura 19. Comparação entre as várias técnicas utilizadas para exame de cavidades. OM – *Optical microscopy*; TEM – *Transmission electron microscopy*; STM – *Scanning tunneling microscopy*; AFM – *Atomic force microscopy*; Mech – *Mechanical techniques*.

Imagem reproduzida a partir de Jean, *et al.*, *Characterization of Free volumes in Nano-scale Polymeric and Composite Membrane Systems Using Positron Annihilation Spectroscopy*.

Desta figura podemos verificar que a técnica de espectroscopia do e^+ é uma das melhores técnicas para análise de defeitos em polímeros uma vez que permite identificar defeito do tipo volume aberto de dimensão inferior ao nanometro, ainda que a sua concentração seja pequena.

Os polímeros amorfos exibem comportamentos físicos e mecânicos bastante diferentes, dependendo da temperatura e da estrutura dos mesmos. A transição térmica mais importante, num polímero, é a *glass transition temperature* (doravante designada Tg). A temperatura Tg é definida como a temperatura acima da qual o polímero “amolece” devido ao movimento molecular. Na figura 20, representa-se a variação do volume de um polímero em função da temperatura. Registam-se assinaláveis diferenças nas curvas acima de Tg e abaixo de Tg. Para temperaturas baixas, os polímeros amorfos são vítreos, rígidos e quebradiços; à medida que a temperatura sobe, os mesmos passam

pela chamada *glass-rubber transition* (T_g), e as suas propriedades mudam drasticamente.

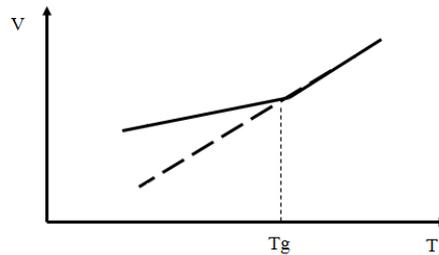


Figura 20. Variação de volume com a temperatura de um polímero.

Este comportamento exemplificado é típico da generalidade dos polímeros.

Apesar das suas superiores qualidades mecânicas, dielétricas, estabilidade térmica e resistência química, uma das desvantagens da generalidade dos polímeros é a sua natureza higroscópica, que resulta numa absorção de humidade por parte do polímero que pode chegar até 5% do seu volume. Na figura 21, podemos observar o aumento percentual da massa de um polímero em [%], em função da raiz quadrada do tempo, quando este é colocado num ambiente com 95,8% de humidade relativa a uma determinada temperatura. A absorção de humidade pelo polímero leva a um aumento do volume do mesmo.

Não obstante os vários estudos sobre o transporte de humidade em polímeros, o mecanismo exacto que governa a absorção de humidade e a sua difusão no material continua ainda por entender. Contudo, na bibliografia especializada, regista-se uma tendência em atribuir o comportamento tanto da absorção de humidade, como do aumento de volume do polímero, com o volume livre existente no material.

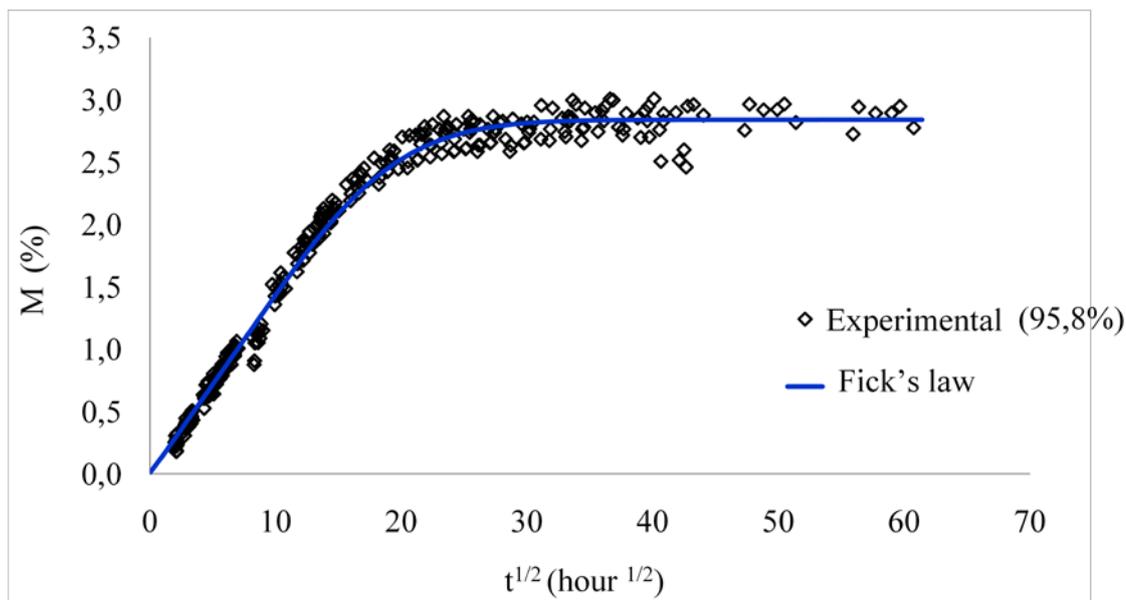


Figura 21. Absorção de umidade, a diferentes temperaturas, por um polímero.

Imagem reproduzida a partir de Morais, Moisture Diffusion, UTAD.

Devido ao pequeno tamanho do Ps, $1,59 \text{ \AA}$, a espectroscopia de tempos de vida de aniquilação do e^+ (designada como PALS – Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy) é particularmente sensível a pequenas cavidades e volumes livres da ordem dos *angstroms*. Uma vez que o tempo de vida do *o*-Ps, (típicamente entre 1,7 - 4 ns, em polímeros) está relacionado com a dimensão das cavidades como vimos anteriormente, a espectroscopia PALS é uma técnica poderosa para determinar o tamanho das cavidades em polímeros e, conseqüentemente, fornecer informação sobre o seu volume livre.

A espectroscopia PALS (cf. *supra*, figura 19) é uma técnica que, permitindo examinar os volumes livres num polímero pode, deste modo, facultar a ajuda na compreensão tanto do mecanismo de absorção e difusão da água, como também, sobre o mecanismo de relaxamento molecular abaixo de T_g quando os polímeros são sujeitos a um fenómeno conhecido (rejuvenescimento) que será descrito mais à frente neste trabalho.

No presente estudo aplicamos esta técnica, com o objectivo de tentar *clarificar os dois mecanismos que acabámos de referir*.

Relativamente à absorção e difusão da água, pretendemos estimar o tamanho médio das cavidades (volume livre) pré-existentes, a sua densidade e a distribuição de tamanhos nos polímeros secos (ausência de água). Pretendemos ainda, através da análise dos espectros obtidos para vários tempos de exposição a humidades relativas diferentes, tirar conclusões acerca do processo de enchimento, i.é entrada de água e localização dessa água nas amostras.

Em relação ao caso do relaxamento molecular abaixo de T_g , pretendemos entender, através das alterações observadas na intensidade e no tempo de vida associadas ao o-Ps, como se comporta o volume livre do polímero durante este processo. Assim, iremos proceder ao processo de rejuvenescimento do polímero, processo onde ele repõe algumas das suas propriedades, o qual consiste em colocar o polímero durante algum tempo a uma temperatura acima de T_g (120°C no caso deste estudo) e seguido dum arrefecimento rápido. Nas horas seguintes a este tratamento o volume da amostra sofre uma redução. Desta fora espera-se que a obtenção de espectros de tempo de vida do e^+ em intervalos regulares e sucessivos, durante aproximadamente as 120 horas seguintes ao rejuvenescimento das amostras, permita tirar conclusões acerca do processo de relaxamento molecular abaixo de T_g .

4 – Sistema experimental

4.1 – Princípio de operação de um sistema PALS.

No quadro/contexto das considerações que fizemos no cap. 2 no ponto 2.3, o tempo de vida do e^+ , i.e. o tempo desde o seu nascimento até à sua aniquilação, pode ser determinado usando um sistema PALS. A generalidade dos sistemas de espectroscopia de tempos de vida baseiam-se na medida do intervalo de tempo entre o sinal de *start*, gerado pela detecção do fóton gama de 1,274 MeV que é emitido 3 ps depois da emissão do e^+ , e o sinal de *stop*, gerado pela detecção do fóton gama de 0,511 MeV, emitido devido à aniquilação do e^+ .

O sistema mais simples para implantação de um sistema PALS está esquematizado na figura 13 e utiliza uma fonte radioactiva (de ^{22}Na), dois detectores de radiação gama (cada um deles constituído por um cintilador plástico Pilot U acoplado a um fotomultiplicador PM XP2020), dois discriminadores de fracção constante, um conversor analógico tempo/amplitude (TAC), um conversor analógico/digital (ADC) e um analisador multicanal (MCA).

Além de todo o suporte físico necessário, é requerido um programa informático de análise dos espectros de tempos de vida que no nosso caso é o LT (LifeTime, doravante designado somente por LT, cf. Kansy, 1996) para a posterior desconvolução dos espectros obtidos.

Na figura 22, mostra-se uma imagem de todo o sistema experimental utilizado no nosso estudo.



Figura 22. Sistema experimental utilizado.

4.2 – Fonte radioactiva.

A fonte radioactiva mais utilizada, em experimentos com e^+ tem sido o ^{22}Na adquirido sob a forma de sal NaCl , quer em solução quer como uma fonte ja encapsulada.

O ^{22}Na e maioritariamente utilizado devido a dois factores/características relevantes:

- o seu tempo de meia vida relativamente longo (2,6 anos);

- e, fundamentalmente, por cada e^+ emitido ser também emitido um fotão gama que assinala o nascimento do e^+ , o que permite a realização de medidas de tempo de vida.

Neste estudo optámos também por uma fonte radioactiva de ^{22}Na . A fonte foi construída fazendo um depósito, por evaporação, de uma solução aquosa de $^{22}\text{NaCl}$, de volume $\approx 3\mu\text{l}$, com uma actividade específica de aproximadamente $20\mu\text{Ci}/\mu\text{l}$, sobre uma folha de Kapton com uma espessura de $7,6\mu\text{m}$, sendo em seguida a folha dobrada e fechada com cola. A fonte assim construída ficou com uma actividade aproximada de $60\mu\text{Ci}$. Esta fonte tem uma intensidade bastante mais elevada que as normalmente utilizadas (da ordem dos $20\mu\text{Ci}$) devido à necessidade de se obter uma elevada taxa de contagens de forma a permitir obter espectros com estatística suficiente num intervalo de tempo curto (1 hora). Na figura 23, temos um pormenor da fonte radioactiva utilizada, com o seu encapsulamento de Kapton.

Uma vez que quer o depósito radioactivo quer a folha de Kapton tem espessura e dado que os e^+ emitidos possuem um espectro contínuo de energia, uma fracção desses e^+ irá aniquilar no material que constitui a fonte radioactiva, com componentes para o tempo de vida característicos desse material. Esta fracção é denominada contribuição de fonte e, mais à frente, será referido como foi determinada.



Figura 23. Fonte de ^{22}Na utilizada no trabalho.

4.3 – Amostras.

Neste estudo foram utilizadas, como amostras, uma mistura de um pré-polímero (resina epóxica), designado comercialmente por SR 1500, e um endurecedor SR 2505, ambos produzidos pela empresa *Sicomín*. O pré-polímero SR 1500 tem como base na sua formulação o bisphenol A e o bisphenol F. O pré-polímero, quando misturado com o endurecedor e depois de passar por um processo de cura, forma um polímero.

As amostras utilizadas neste estudo têm aproximadamente 3 cm de largura, por 1 cm de altura e 2 mm de espessura.

Um dos vários pares de amostras usadas neste estudo mostram-se na figura 24.

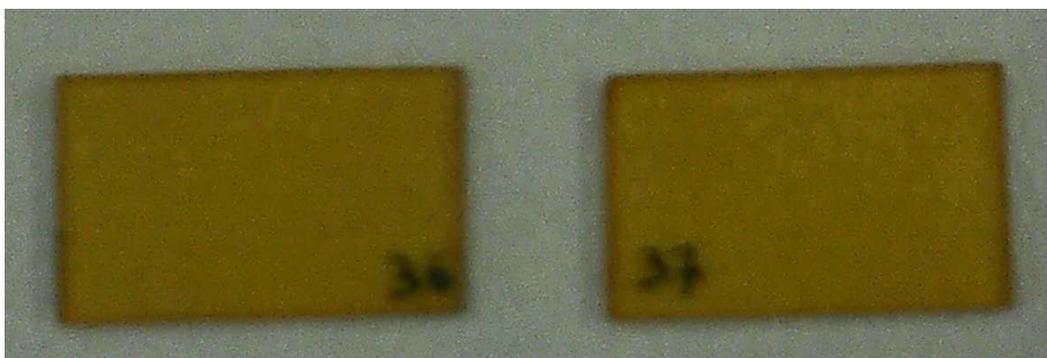


Figura 24. Aspecto das amostras utilizadas.

4.4 – Detectores.

Para detecção dos fótons gama que geram os sinais de *start* e de *stop*, foram utilizados detectores constituídos por cintiladores plásticos Pilot-U aos quais estavam acoplados os fotomultiplicadores Philips XP 2020, ver figura 25.



Figura 25. Imagem do detector.

Um fóton gama, quando interage no cintilador, liberta um e^- energético o qual, em seguida, excita moléculas. Estas perdem energia, decaindo para um estado intermédio que decai de seguida emitindo fótons. Os cintiladores estão acoplados a um tubo fotomultiplicador através de uma janela de quartzo, para que os fótons emitidos pelo cintilador possam penetrar no tubo fotomultiplicador. Os fótons, vindos do cintilador, chegam então ao fotocátodo do fotomultiplicador, arrancando e^- , com uma eficiência entre 10 a 20%. Estes e^- chegam ao ânodo depois de passarem por vários dinodos, criando um impulso proporcional à energia deixada pelo fóton gama no cintilador.

4.5 – Electrónica utilizada em espectroscopia de positrões.

A electrónica tradicionalmente utilizada na espectroscopia de aniquilação de e^+ foi desenvolvida comercialmente para experiências em física das altas energias, obedecendo às especificações *NIM* (*Nuclear Instrumentation Module*).

Os vários módulos electrónicos utilizados neste trabalho mostram-se na figura 26, onde podemos ver a *rack* já toda preparada.

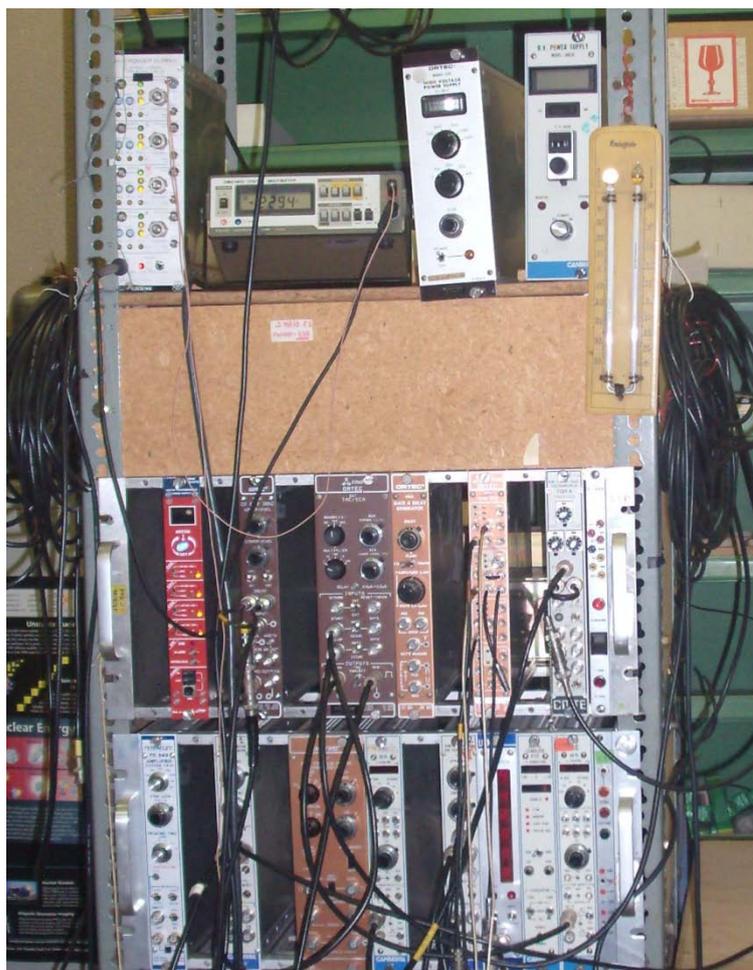


Figura 26. *Rack* com a electrónica utilizada neste trabalho.

Em cima, podemos ver as duas fontes de alta tensão utilizadas para alimentar os dois fotomultiplicadores Philips XP 2020. Uma das fontes de alta tensão utilizada é fabricada pela Ortek, modelo 456, e foi configurada para gerar uma tensão de -2100V; a

outra fonte de alta tensão é fabricada pela Elektronik, modelo N1130, e foi configurada para gerar uma tensão de -2294V.

O sinal que sai dos detectores, observado através de osciloscópio, está representado na figura 27. Na imagem, distingue-se, claramente, a região dos dois fótons gama - o fóton gama de 0,511 MeV, mais pequeno em amplitude mas mais intenso, e o de 1,274 MeV, maior em amplitude mas menos intenso. Deste modo, podemos ir variando a largura da janela dos discriminadores de fracção constante, por forma a que cada um dos discriminadores só aceite os impulsos referentes a cada um dos fótons correspondentes, *i.e.*, um só aceite sinais próximos de 0,511 MeV e o outro só aceite sinais próximos de 1,274 MeV.

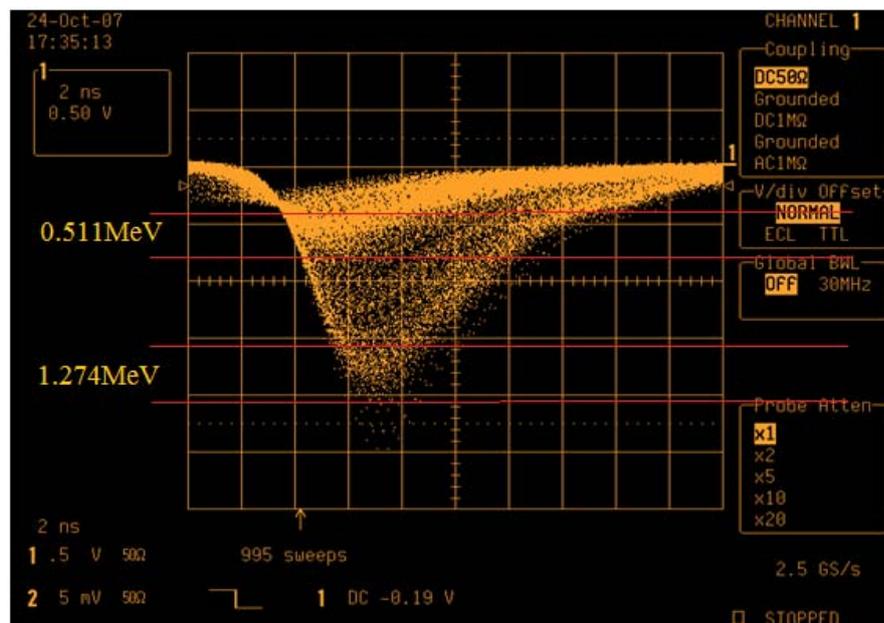


Figura 27. Sinal à saída do ânodo de um dos dois detectores.

Imagem reproduzida a partir de *Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS) Principles and applications for nano science.*

O sinal que sai do detector e que dá origem ao sinal de *start* é, em seguida, inserido num discriminador de fracção constante, Canberra modelo 2129, previamente configurado para identificar impulsos com energia correspondente ao nascimento do e^+ , ou seja, correspondente à energia do fóton gama de 1,274 MeV.

O sinal que sai do outro detector, que dá origem ao sinal de *stop*, é inserido em outro discriminador de fracção constante (também Canberra, modelo 2129), mas que foi previamente configurado para identificar impulsos com energia correspondente à energia de aniquilação do e^+ , ou seja, correspondente à energia do fóton gama de 0,511 MeV. Neste discriminador de fracção constante foi inserido um atraso, necessário para introduzir um mínimo fixo entre os dois sinais *start* e *stop*.

As saídas destes dois sinais de *start* e *stop* são ligadas nas entradas respectivas dum conversor tempo amplitude, Ortec modelo 567. Este dispositivo converte a diferença temporal lida entre o sinal de entrada *start* e *stop* num sinal analógico cuja amplitude é proporcional à diferença temporal. O sinal assim criado é, em seguida, inserido num conversor analógico digital, Canberra modelo 8075, que converte o sinal analógico com a informação temporal num sinal digital, lido por uma placa de aquisição, introduzida no computador, para esse efeito.

Através destes procedimentos, obtém-se um ficheiro com o espectro de tempos de vida, do género do ilustrado na figura 28.

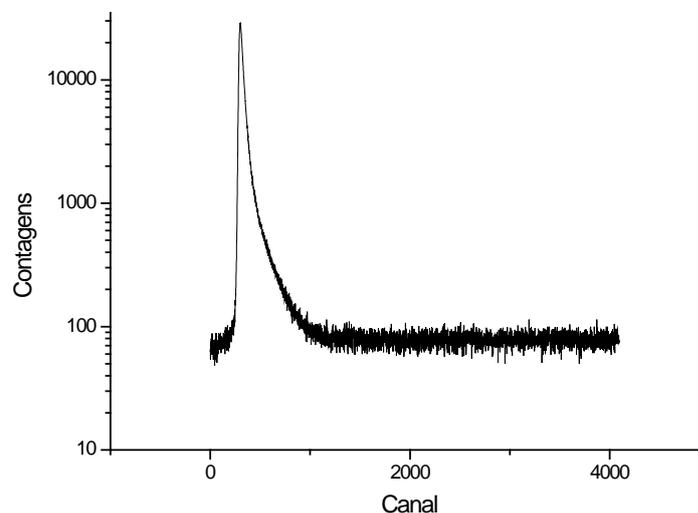


Figura 28. Espectro de tempos de vida obtido.

4.6 – Análise dos espectros de tempos de vida do positrão.

Como anteriormente foi referido (cf. cap. 2 no ponto 2.3), o espectro de tempos de vida do e^+ assim obtido é a soma pesada dos diferentes termos exponenciais convoluido com a resolução do sistema:

$$N(t) = R(t) \otimes \left(\sum_i I_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} + Fundo \right).$$

Por este motivo, o espectro obtido tem que ser desconvoluido, por forma a podermos obter as componentes I_i, τ_i e para isso, utilizámos o programa informático LT.

A curva para a resolução do sistema, $R(t)$, bem como a correcção de fonte foram obtidas pelos métodos habituais que a seguir referimos.

Assim, para a resolução do sistema foi utilizada uma fonte radioactiva de ^{60}Co . Como podemos ver na figura 29, no processo de decaimento do ^{60}Co são emitidos dois fotões gama. Um primeiro fotão de 1,1732 Mev seguido de um outro, de 1,3325 Mev, após 1,1 ps. O primeiro fotão está precisamente dentro da gama de energias aceites pelo discriminador de fracção constante para o sinal de *start*. O segundo fotão emitido não está na gama de energias aceites pelo discriminador de fracção constante para o sinal de *stop* mas, devido ao efeito de Compton, vários desses gamas irão ficar dentro da gama de energia do sinal *stop*. Desta forma, conseguiu-se ajustar a curva obtida nos espectros com duas gaussianas tendo estas os seguintes valores:

- 94% com um desvio de 0,0 e uma largura a meia altura de 0,260 ns;
- 6% com um desvio de +0,05 e uma largura a meia altura de 0,445 ns.

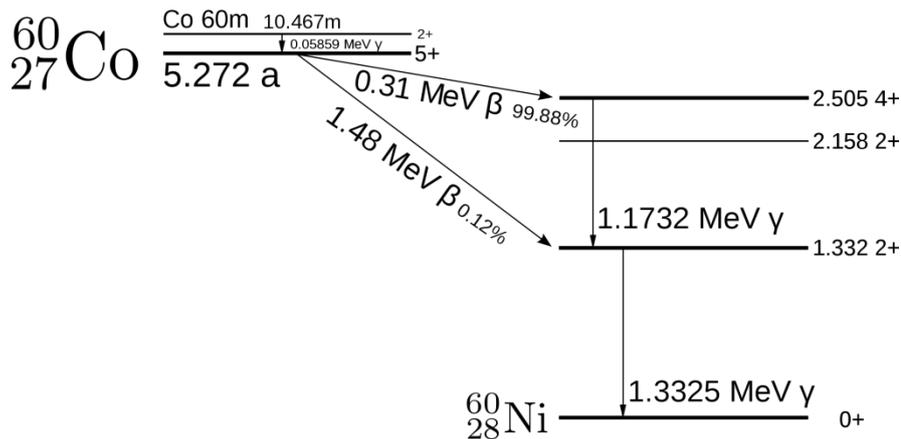


Figura 29. Esquema do decaimento do ^{60}Co .

Imagem retirada do sítio <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Cobalt-60m-decay.svg>.

Para a obtenção da contribuição da fonte foram utilizadas três amostras de referências para as quais é bem conhecido as componentes de tempo de vida de aniquilação do e^+ . As amostras de referências usadas foram silício (tempo de vida entre 216-220 ps), aço (110-120 ps) e kapton (≈ 380 ps). Com estes espectros fizeram-se vários ajustes de forma a termos uma contribuição de fonte que conseguisse desconvoluir correctamente os espectros das várias amostras com tempos de aniquilação do e^+ conhecidas. Os valores que melhor caracterizam a contribuição da fonte usada, cuja contribuição total é 10%, foram:

- componente de tempo de vida de 0,276 ns, com intensidade de 28%;
- componente de tempo de vida de 0,412 ns, com intensidade de 55%;
- componente de tempo de vida de 0,382 ns, com intensidade de 17%.

Depois de estarem introduzidos os parâmetros no programa, foram feitas as desconvoluções dos vários espectros de tempo de vida obtidos, resultando assim os diversos $(I_i, \tau_i)_{a,h}$ para cada conjunto de amostras e para tempos diferentes. Na figura 30, mostra-se o espectro da primeira medida, já com ambas as curvas, teórica e experimental, obtido através do programa LT, para o conjunto de amostras #5 e7.

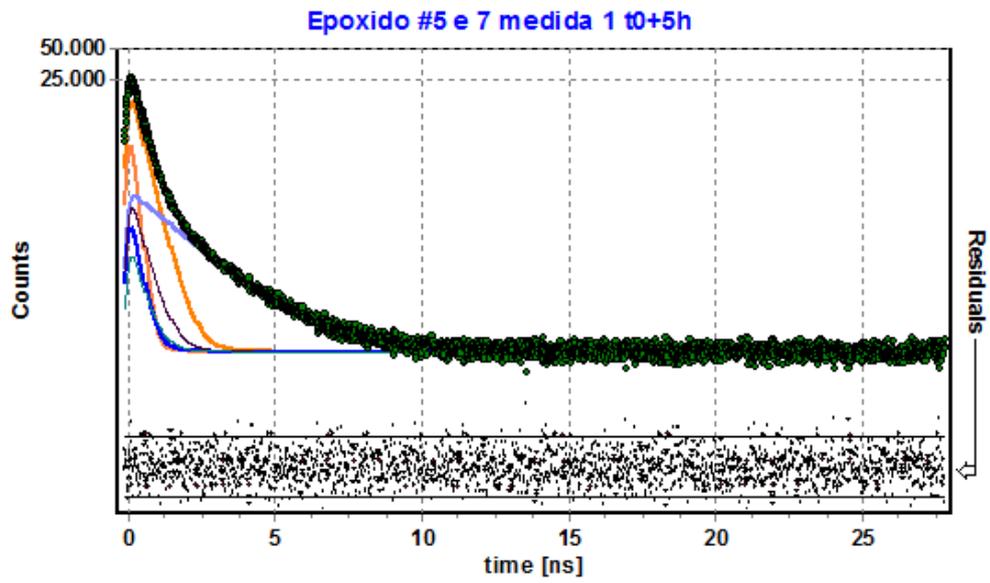


Figura 30. Desconvolução do espectro da primeira medida das amostras #5 e 7 e representação das curvas teórica e experimental, obtida através do programa LT.

5 – Procedimento experimental

De acordo com os objectivos definidos, o procedimento experimental foi dividido em duas partes distintas:

- aquisição de espectros de tempos de vida de três conjuntos de amostras, que passaram de um ambiente sem humidade para ambientes com humidades relativas diferentes. O objectivo é tentarmos perceber os mecanismos que governam a absorção de humidade induzida por exposição num ambiente com uma humidade relativa controlada e, por outro lado, a difusão das moléculas de água no material;

- aquisição de espectros de tempos de vida de seis conjuntos de amostras expostas a ambientes com humidades relativas diferentes, após o seu rejuvenescimento. Nesta parte do trabalho, pretendemos perceber os mecanismos que governam a relaxação molecular abaixo de T_g e, dado que a concentração de humidade no polímero se traduz numa variação de T_g , esperamos conseguir perceber os mecanismos que compõem esta relaxação molecular. Este processo necessita de ser rápido (aproximadamente 1 hora) para que a amostra não sofra a influência do meio externo (humidade do ar no laboratório). Por este motivo a fonte radioactiva teve de ser construída com uma intensidade maior que o normal (20 μCi) de forma a tornar possível estas medidas. Naturalmente que a utilização duma fonte tão intensa se irá traduzir num aumento do fundo dos espectros e numa possível instabilidade no sistema de medição.

5.1 – Absorção e difusão de humidade.

A primeira parte experimental foi realizada para tentar perceber o mecanismo associado com o processo de absorção de humidade e difusão das moléculas de água. Deste modo, do ambiente sem humidade relativa (conseguido com a ajuda de uma estufa Venticell modelo 111 onde foram colocadas as amostras numa caixa estanque com sílica gel durante um longo período de tempo para garantir uma humidade relativa nula) foram escolhidos e marcados três pares de amostras, designados como A1 e A2, B1 e B2 e C1 e C2.

Depois de marcados, cada conjunto de amostras foi colocado entre os detectores a adquirir espectros de tempo de vida durante uma hora. Terminada a aquisição, cada conjunto foi colocado num ambiente diferente do original, de acordo com a tabela 1, e mantido sempre neste novo ambiente até ao final da experiência.

Os vários ambientes foram conseguidos através de três caixas plásticas estanques, contendo uma mistura de água destilada e um determinado sal de acordo com:

- $\text{MgCl}_6\text{H}_2\text{O}$ – 30,5%.
- NaCl – 74,4%.
- K_2SO_4 – 95,8%.

Tabela 1. Humidade relativa para os vários conjuntos de amostras.

Conjunto de amostras	Humidade relativa
A1 e A2	30,5%
B1 e B2	74,4%
C1 e C2	95,8%

Como já referimos, as amostras só foram retiradas da estufa e dos seus ambientes para a obtenção das várias medidas após o que retornaram à estufa.

Como observámos no cap. 3, uma desvantagem da generalidade dos polímeros é a sua natureza higroscópica, como se mostrou na figura 21. Como tal, quando um polímero é colocado num ambiente húmido, o mesmo começa a absorver água e a sua

massa aumenta de acordo com $\frac{M}{M_{\max}} = \left(\frac{4}{L(\pi)^2} (D)^{\frac{1}{2}} \right) (t)^{\frac{1}{2}}$, onde D é o coeficiente de

difusão da amostra e L é a espessura da amostra, Liang *et al.* (2005: 839-845). Como podemos ver, analisando a expressão, o aumento de massa é função da raiz quadrada do tempo durante o qual ele está exposto a esse ambiente. Logo, e como evidencia a figura 21, a absorção dá-se maioritariamente até às 400 horas, altura em que estabiliza.

Para esta parte experimental, foi definido o seguinte esquema de trabalho:

- 1ª medida: retirar cada conjunto de amostras do ambiente sem humidade relativa e colocar imediatamente a adquirir espectros de tempo de vida durante uma hora. Em seguida, cada conjunto de amostras é colocado no seu novo ambiente.
- 2ª medida: retirar cada conjunto de amostras do seu ambiente, depois de estas permanecerem, aproximadamente, duas horas na estufa no seu novo ambiente, e colocar a adquirir espectros de tempo de vida durante uma hora.

Dado que as medidas seguintes seguem todas o mesmo padrão da 2ª medida, na tabela 2 resumem-se somente os tempos aproximados passados na estufa, entre medidas, por cada par de amostras e o tempo total na estufa.

Tabela 2. Tempo aproximado passado por cada conjunto de amostras na estufa entre medidas e tempo total na estufa.

Medida	Tempo na estufa entre medidas	Tempo total na estufa
#2	2 H	2 H
#3	2 H	4 H
#4	17 H	21 H
#5	7 H	28 H
#6	15 H	43 H
#7	5 H	48 H
#8	18 H	66 H
#9	24 H	90 H
#10	20 H	110 H
#11	26 H	136 H
#12	25 H	161 H
#13	47 H	208 H
#14	47 H	255 H
#15	44 H	299 H
#16	74 H	373 H
#17	97 H	470 H
#18	47 H	517 H

5.2- Relaxação molecular.

A segunda parte experimental foi realizada para tentar perceber o mecanismo associado com o processo de relaxação molecular abaixo de T_g . Para isso, várias amostras que já se encontravam há vários meses numa estufa Venticell (modelo 111), em ambientes com humidade relativa diferente, foram marcadas e de cada um desses ambientes diferentes foram escolhidas duas amostras. As amostras nestas condições são denominadas de envelhecidas. Os vários ambientes foram conseguidos através de cinco caixas plásticas estanques, contendo uma mistura de água destilada e um determinado sal e numa outra caixa estanque, somente sílica gel. Assim, as amostras que se encontravam na caixa com sílica gel estavam num ambiente *sem humidade relativa*; as restantes amostras estavam em ambientes com diferentes humidades relativas dependendo do sal utilizado:

- $MgCl_6H_2O$ – 30,5%.
- $Mg(NO_3)_2 6H_2O$ – 45,4%.
- NaCl – 74,4%.
- KNO_3 – 84,8%.
- K_2SO_4 – 95,8%.

Deste modo, operámos com doze amostras, representando cada par uma humidade relativa diferente, de acordo com os dados da tabela 3.

Tabela 3. Humidade relativa para os vários conjuntos de amostras.

Conjunto de amostras	Humidade relativa
# 5 e 7	0%
# 11 e 12	30,5%
# 14 e 18	45,4%
# 20 e 23	74,4%
#30 e 31	84,8%
# 36 e 37	95,8%

As amostras só foram retiradas da estufa e dos seus ambientes para os vários procedimentos de rejuvenescimento e posteriormente de medida; em seguida, retornavam à estufa, para o mesmo ambiente de onde saíram, de forma que o processo de envelhecimento aconteça em condições bem definidas.

O processo de rejuvenescimento das amostras foi realizado do seguinte modo: em primeiro lugar, o polímero é envolvido numa película de teflon; em seguida, este conjunto é envolvido por uma folha de alumínio. Depois de envolvidas - as duas amostras de cada par - em teflon e em alumínio, são colocadas entre duas placas de vidro, as quais são fixas através de duas molas, conforme ilustra a figura 31. O conjunto, assim preparado, é colocado numa outra estufa a 120° C, durante 30 minutos. Decorridos estes 30 minutos o conjunto é retirado da estufa e é mergulhado, imediatamente, em água, à temperatura ambiente, durante 10 minutos. O procedimento anterior, de envolvimento em teflon e alumínio serve, precisamente, para que a água não entre em contacto com a amostra e esta mantenha sempre a mesma humidade relativa. Depois de retirado da água, desfaz-se de novo o conjunto retirando, primeiramente, as molas e os vidros e depois o alumínio e o teflon. As amostras são então colocadas na estufa a 50° C no seu ambiente original. O instante em que as amostras são colocadas na estufa a 50° C é definido como instante t zero (doravante designado como t_0).



Figura 31. Pormenor do conjunto colocado na estufa a 120° C para proceder ao rejuvenescimento das amostras.

O polímero a estudar segue o gráfico apresentado no cap. 3, figura 20. Assim, quando a amostra é sujeita ao processo de rejuvenescimento, a temperatura sobe acima de T_g ; quando é arrefecido bruscamente, o volume da amostra, em função da temperatura, segue uma recta, até atingir T_g ; para baixo de T_g , segue uma recta diferente. Contudo, mantendo a amostra a uma determinada temperatura abaixo de T_g , depois de algumas horas e devido ao processo de relaxamento molecular, o volume da amostra diminui e passa a encontrar-se, de novo, no prolongamento da recta que governa o comportamento acima de T_g . Este processo de relaxamento molecular, no nosso estudo, foi efectuado mantendo-se a amostra a 50°C , no seu ambiente de humidade relativa, sempre inalterado e, como é mostrado na figura 32, o tempo necessário para o processo de relaxamento é, aproximadamente, de 120 horas.

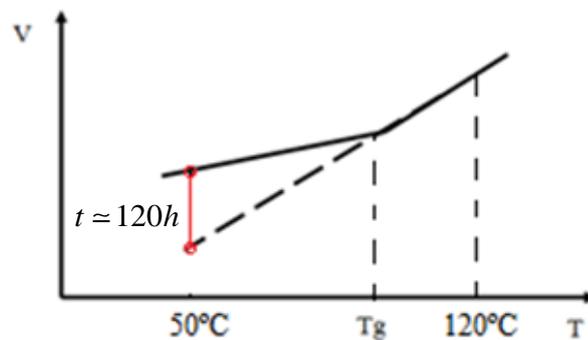


Figura 32. Gráfico do volume do polímero em função da temperatura. Pormenor do tempo necessário para o relaxamento molecular a 50°C .

Assim, foram definidos os seguintes procedimentos:

- 1ª medida: retirar cada conjunto de amostras e colocar, imediatamente, a adquirir espectros de tempo de vida, durante uma hora;
- 2ª medida: após rejuvenescimento, e definido o instante t_0 , retirar cada conjunto de amostras, passadas aproximadamente 5 a 6 horas após t_0 do seu ambiente, e colocar a adquirir espectros de tempo de vida, durante uma hora.
- 3ª medida: adquirir espectros de tempo de vida, durante uma hora para cada conjunto de amostras, num tempo inferior a 24 horas, após t_0 .

- 4ª medida: adquirir espectros de tempo de vida, durante uma hora para cada conjunto de amostras, num tempo inferior a 48 horas após t_0 .
- 5ª medida: adquirir espectros de tempo de vida durante uma hora para cada conjunto de amostras, num tempo inferior a 72 horas após t_0 .
- 6ª medida: adquirir espectros de tempo de vida durante uma hora para cada conjunto de amostras, num tempo inferior a 96 horas após t_0 .
- 7ª medida: adquirir espectros de tempo de vida durante uma hora para cada conjunto de amostras, num tempo inferior a 120 horas após t_0 .
- 8ª medida: adquirir espectros de tempo de vida durante uma hora para cada conjunto de amostras, num tempo superior a 120 horas após t_0 .

5.3 – Aquisição de espectros.

A aquisição dos espectros de tempos de vida de aniquilação do e^+ é feita tomando as amostras a estudar e, depois de bem limpas, coloca-se a fonte radioactiva no meio das duas amostras. Em seguida, envolve-se o conjunto em folha de alumínio, para manter a estabilidade mecânica do sistema. Na figura 33, mostra-se o conjunto final que é colocado, para estudo, entre os detectores.



Figura 33. Aspecto final do conjunto a estudar.

O aspecto final do conjunto dos detectores e amostra é apresentado na figura 34.



Figura 34. Detectores com o conjunto a estudar no seu meio.

Depois de colocado o conjunto a estudar no seu lugar, é feita uma leitura prévia das taxas de coincidências, para verificar se o conjunto ficou correctamente colocado ou se necessita de algum ajuste. Verificada a taxa de coincidências e se esta está dentro dos valores necessários para a realização da medida, colocam-se no programa de leitura do ADC, BAF, as características que pretendemos para o nosso espectro; nomeadamente um descritivo da experiência, quatro dígitos para o sufixo do nome do ficheiro em que vão ficar guardados os dados do espectro de tempo de vida, número inicial para o primeiro espectro obtido, número de espectros a realizar e tempo de aquisição para cada espectro. Através destes procedimentos, obtemos o número de espectros de tempo de vida definidos no programa, sendo estes guardados em ficheiros com a forma seguinte SSSSnnnn.DXT. Os quatro SSSS representam os quatro dígitos para o sufixo do nome do ficheiro e os quatro nnnn o número inicial para o primeiro espectro obtido e seguintes em incrementos de um até o número inicial mais o número de espectros a realizar menos um. Deste modo obtêm-se os vários espectros de tempo de vida do e^+ , guardados em ficheiros de dados, disponíveis para tratamento informático posterior.

5.4 – Resolução temporal do sistema.

Para a determinação dos parâmetros que definem a resolução temporal do sistema experimental utilizámos uma fonte de ^{60}Co devido às características que já foram anteriormente referidas na secção 4.6. A característica mais importante é o seu decaimento que, como já vimos na figura 29, emite dois fótons gama separados de 1,1 ps, com energias próximas das seleccionadas nos discriminadores de fracção constante. Dado que estes gamas são emitidos quase em simultâneo, deveriam produzir uma função delta num espectro de tempos. A ineficiência e ruído do sistema resulta numa distribuição gaussiana e a largura a meia altura (doravante designada FWHM) desta curva representa a resolução temporal do sistema, Ross (2008: 37). Na figura 35, estão representados a preto os pontos obtidos experimentalmente e a linha vermelha representa a gaussiana teórica. Esta figura foi obtida utilizando o programa OriginPro da OriginLab. O valor encontrado para o valor de FWHM na gaussiana teórica foi de 21,019 canais o que significa que a resolução temporal do sistema é de ≈ 264 ps.

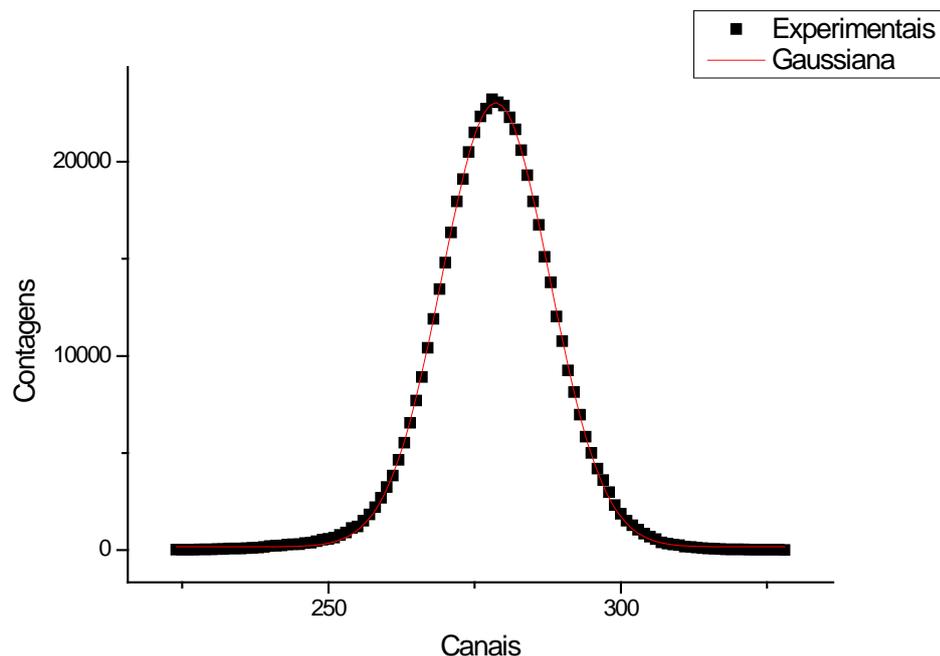


Figura 35. Gráfico com os dados obtidos experimentalmente e a curva teórica para a resolução do sistema.

Devido à taxa de coincidências ser, neste caso, extremamente baixa foi necessário obter um conjunto relativamente grande de espectros para obtermos uma boa estatística.

Depois de uma primeira análise aos espectros obtidos para verificação da estabilidade dos picos dos vários espectros, estes foram somados de forma a obtermos três conjuntos. Assim, cada um desses conjuntos ficou com um número total de contagens de aproximadamente 500000 contagens o que faz com que o erro na determinação do centróide da curva e da FWHM seja inferior a 1%.

Através do gráfico da figura 35 e dos outros dois referentes aos outros conjuntos (que por serem idênticos não se reproduzem), foi encontrada a curva de resolução do sistema que no nosso caso está representada na tabela 4. A resolução temporal do nosso sistema é descrita por duas gaussianas com os parâmetros que se encontram nessa tabela.

Tabela 4. Parâmetros das duas gaussianas obtidas para a resolução temporal do sistema.

	Desvio (canais)	FWHM (ns)
94%	0,0	0,260
6%	+0,05	0,445

Na figura 36, temos um gráfico obtido no programa LT, já com os parâmetros para a curva de resolução temporal do sistema inseridos. Nesta figura podemos ver os dados obtidos experimentalmente e a curva teórica obtida:

- a verde representam-se os pontos obtidos experimentalmente;
- a linha vermelha representa a curva teórica encontrada.

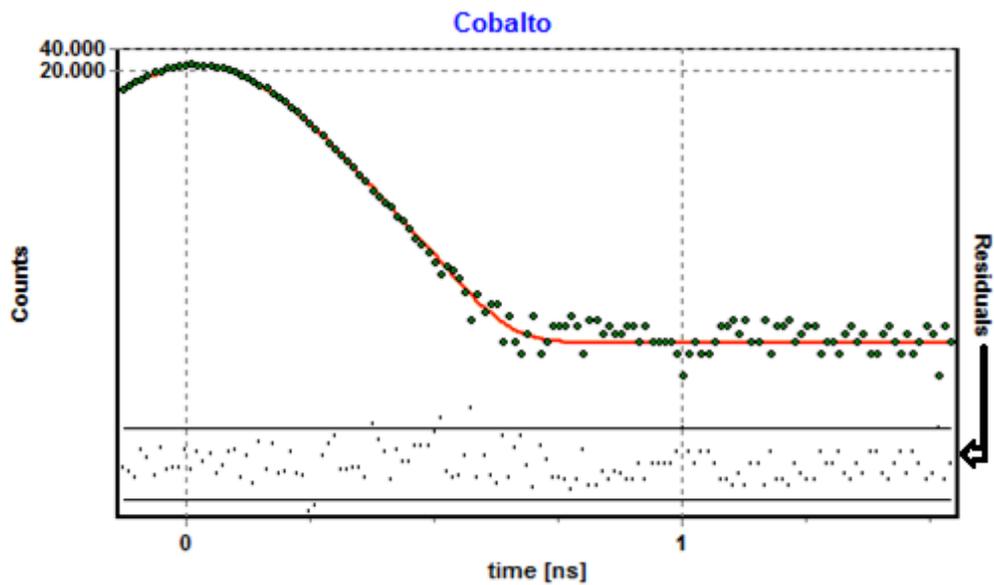


Figura 36. Dados experimentais e curva teórica obtida para o decaimento do ^{60}Co .

Analisando a parte residual da referida figura, verificamos que quase todos os pontos estão dentro do erro. Isto significa, que a curva teórica descreve correctamente a curva experimental.

5.5 – Contribuições da fonte.

A fonte utilizada foi uma fonte de NaCl encapsulada em Kapton obtida a partir do depósito de uma solução aquosa de NaCl. Como o espectro de emissão do e^+ é uma função contínua em energia, isso significa que parte dos e^+ produzidos irão aniquilar nos cristais do próprio depósito, na insulina utilizada na deposição da fonte (para evitar o crescimento dos cristais) e na folha de kapton que envolve os cristais. Assim, é necessário encontrar valores que caracterizem as aniquilações que acontecem na fonte. Para esta determinação é comum utilizarem-se algumas amostras de referência para as quais os tempos de vida de aniquilação do e^+ são bem conhecidas. No nosso caso e como já foi referido, usaram-se amostras de silício, de aço e de kapton. Para estas amostras o e^+ apresenta tempos de vida expressos pela tabela 5.

Tabela 5. Tempos de vida de aniquilação do e^+ para obtenção das contribuições da fonte utilizada.

Amostra	Tempo de vida (ps)
Silício	216-220
Aço	110-120
Kapton	≈380

Os espectros, destas amostras de referência, foram de seguida analisados com o programa LT e, ajustando manualmente os parâmetros da fonte, foram-se encontrando valores que permitissem obter bons resultados para todos eles. Os valores encontrados que melhor caracterizam a contribuição da fonte usada cuja contribuição total é 10%, i.e. 10% dos e^+ produzidos aniquilam na fonte com tempos de vida e intensidade, cujos valores se apresentam na tabela 6.

Tabela 6. Correções da fonte.

Intensidade (%)	Tempo de vida (ns)
28	0,276
55	0,412
17	0,382

O valor 0,382 ns é um valor típico para a aniquilação do e^+ em kapton, 0,412 ns é o valor comum para a aniquilação do e^+ nos cristais de NaCl e o valor de 0,276 ns é que pode ser atribuído à aniquilação do e^+ na insulina.

Na figura 37, está representado um espectro de uma amostra de silício desconvolvida pelo programa LT, já com os parâmetros da resolução do sistema e as correcções da fonte introduzidas.

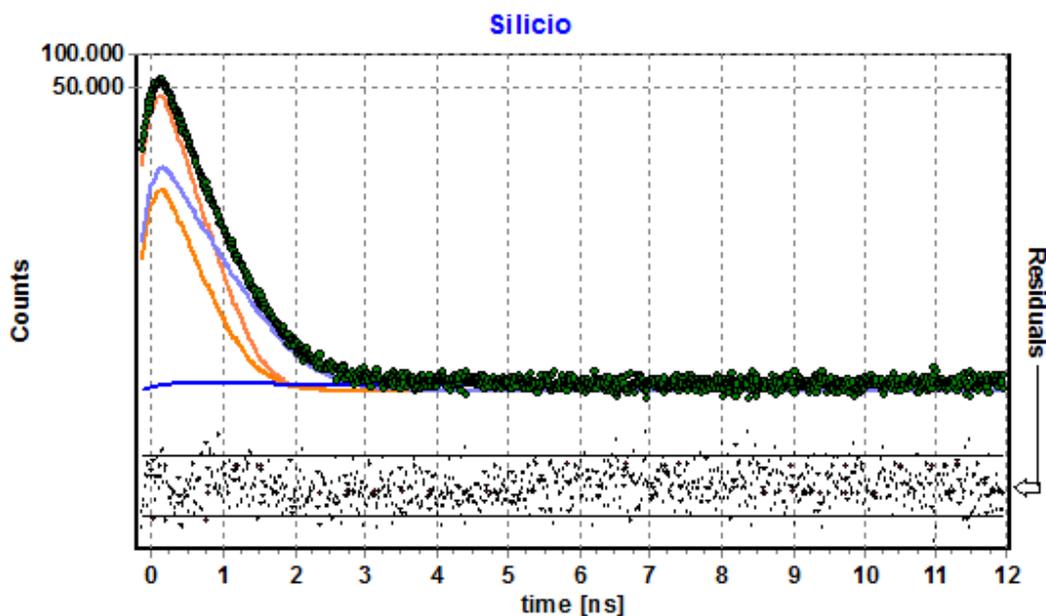


Figura 37. Espectro obtido para uma das amostras de silício.

Da desconvolução deste espectro o valor obtido para o tempo de vida de aniquilação do e^+ em silício foi $0,2183 \pm 0,0003$ ns com uma intensidade de 100% e uma variância do *fit* 1,1577. Na tabela 7, mostram-se os vários valores encontrados, pela desconvolução dos espectros com o programa LT, para as várias amostras com os parâmetros encontrados tanto da resolução do sistema como das correcções da fonte introduzidas.

Tabela 7. Dados obtidos através do programa LT.

Amostra	Intensidade (%)	Tempo de vida (ns)	Varição do <i>fit</i>
Silício (1)	100	0,2183±0,0003	1,1577
Silício (2)	100	0,2183±0,0003	1,0128
Silício (3)	100	0,2191±0,0004	1,1445
Aço (1)	100	0,1110±0,0003	1,1122
Aço (2)	100	0,1107±0,0003	1,0526
Aço (3)	100	0,1112±0,0003	1,1067
Kapton (1)	100	0,3742±0,0003	1,0084
Kapton (2)	100	0,3738±0,0004	1,0275
Kapton (3)	100	0,3738±0,0003	1,0400
Kapton (4)	100	0,3747±0,0004	1,1206

Os dados obtidos e que se representam na tabela 7 vão de acordo com os referenciados nas amostras o que significa que os parâmetros encontrados são válidos. No caso do silício e do aço teve de se ajustar a percentagem de contribuição total da fonte (não as suas componentes) devido ao efeito de *backscattering*, McGuire *et al.* (2006: 3388-3393).

6 – Resultados e discussão

6.1 – Introdução.

Os espectros de tempos de vida do e^+ , no caso onde há formação de Ps, contêm então várias componentes, *vide* 2.2, 2.3 e 2.4. Uma primeira componente devida ao tempo de vida do p -Ps, τ_1 , uma segunda componente devida à aniquilação do e^+ livre no material, τ_2 , e uma terceira componente longa devida ao *pickoff* do o -Ps, τ_3 . Cada uma destas componentes tem uma intensidade relativa dada respectivamente por I_1 , I_2 e I_3 .

Como acabámos de referir, o τ_1 é o tempo de aniquilação do p -Ps que no vácuo tem um valor de 125 ps. No entanto, na matéria condensada, o seu valor é dado através da expressão $\tau_1 = \frac{125}{\eta} ps$, onde η representa a relaxação do Ps na matéria e 125 ps é o tempo de vida no vácuo. Em polímeros, o η não é um valor bem conhecido mas estará entre 0,5 e 1. Logo o τ_1 , para uma determinada amostra, deveria ser um valor fixo com um determinado erro, que estaria entre 125 ps e 250 ps. Na análise dos espectros obtidos para as amostras em estudo observou-se que o valor τ_1 poderia variar dentro duma gama de valores em torno dum valor médio próximo de 183 ps quando se deixava este parâmetro livre nos ajustes dos espectros. Então, e dado que isso se reflectia bastante na componente τ_2 , foi achado conveniente determinar o valor médio de τ_1 obtido nos ajustes e considerar esse valor médio de τ_1 como parâmetro fixo em todos os espectros. O valor médio encontrado desta forma para τ_1 foi de $0,1827 \pm 0,0240$ ns e portanto, o valor que se fixou no programa LT para este parâmetro foi 0,1827 ns.

É também bem conhecido que em materiais como os polímeros o e^+ livre também aniquila dentro de volumes livres para além dos locais entre as macromoléculas que formam o polímero. Então, é expectável a obtenção de dois diferentes valores para τ_2 associados com os dois diferentes locais de aniquilação. No entanto, a separação destas duas componentes não é tarefa simples e nem sempre é possível efectuar esta separação. Neste caso a componente τ_1 obtida contém também parte da informação associada com a aniquilação do e^+ livre. Assim, o uso do programa LT para extrair as duas

componentes do tempo de vida do e^+ livre não é realizável e a componente mais baixa surge sobreposta à componenter τ_1 associada com o p-Ps. Como das componentes individuais (I_1, τ_1) e (I_2, τ_2) é difícil extrair informação com significado físico, vamos utilizar o valor “médio do tempo de vida da 1ª e da 2ª componentes”

$$\tau_{1,2} = \frac{I_1\tau_1 + I_2\tau_2}{I_1 + I_2} = \frac{I_{p-Ps}\tau_{p-Ps} + I_{e^+}\tau_{e^+}}{I_{p-Ps} + I_{e^+}} \quad (\text{doravante designado } \tau_{1,2}) \text{ para tentar extrair}$$

informação sobre os locais de aniquilação do e^+ livre, Duplek et al. (1999: 2348-2355).

O volume livre das cavidades da amostra é estimado através do valor do tempo de vida do o -Ps, τ_3 , *vide* cap. 2.4, através da expressão do modelo de Tao-Eldrup. E a fracção de volume livre total da amostra está relacionada com a intensidade I_3 . Portanto, o valor $I_3\tau_3$ dá também informação sobre o volume livre da amostra.

Depois de obtidos os vários espectros de tempos de vida de aniquilação do e^+ , o passo seguinte foi o seu tratamento informático, de forma a obter a desconvolução dos espectros.

Da análise dos dados obtidos pelo programa LT, observou-se imediatamente uma flutuação relativamente grande (da ordem da dezena de canais) no tempo zero nos espectros (tempo mínimo entre um sinal de *start* e um sinal de *stop*). Dado que essa variação é indicadora de alguma instabilidade do sistema, optou-se por realizar uma selecção dos espectros. Para procedermos a uma selecção primária de quais os espectros válidos, foi feita uma média aritmética do tempo zero de todos os espectros e definida uma janela de ± 3 canais como desvio. Todos os espectros que tivessem o seu tempo zero fora desta janela de valores foram desprezados.

6.2 – Absorção de humidade.

A amostra que estudámos, é higroscópica e pode absorver até 3% de humidade, ver figura 38, dependendo da humidade relativa do meio onde está exposta.

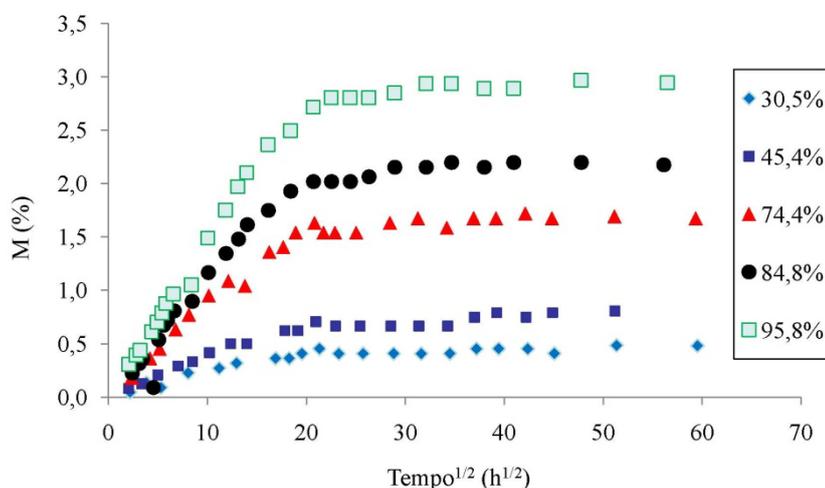


Figura 38. Absorção de humidade pela amostra exposta a diferentes humidades relativas.

Imagem reproduzida a partir de Morais, Moisture Diffusion, UTAD.

Assim, utilizámos amostras que estavam num ambiente sem humidade relativa e de seguida foram colocadas em ambientes com humidades relativas diferentes, como referido no cap. 5.1.

Então os e^+ vão “sondar” o material e dar-nos informação para ajudar a esclarecer a forma como essa absorção é feita.

Da desconvolução dos espectros dos pares de amostras A1 e A2, B1 e B2 e C1 e C2 (humidades relativas de 30,5%, 74,4% e 95,8% respectivamente), obtiveram-se os vários valores $\tau_{1,2}$, I_3 , τ_3 e $I_3\tau_3$. Não foi detectada mais nenhuma componente longa nestas amostras, o que significa que as cavidades existentes serão todas do mesmo tipo (com dimensões equivalentes).

Nas figuras 39, 40, 41 e 42 representam-se em gráfico os dados obtidos para a absorção de humidade das várias amostras em função da raiz quadrada do tempo

medido. Como se pode observar na figura 39 está representada o valor da intensidade I_3 , na figura 40 o valor de τ_3 , na figura 41 o valor de $\tau_{1,2}$ e finalmente na figura 42 o valor de $I_3\tau_3$.

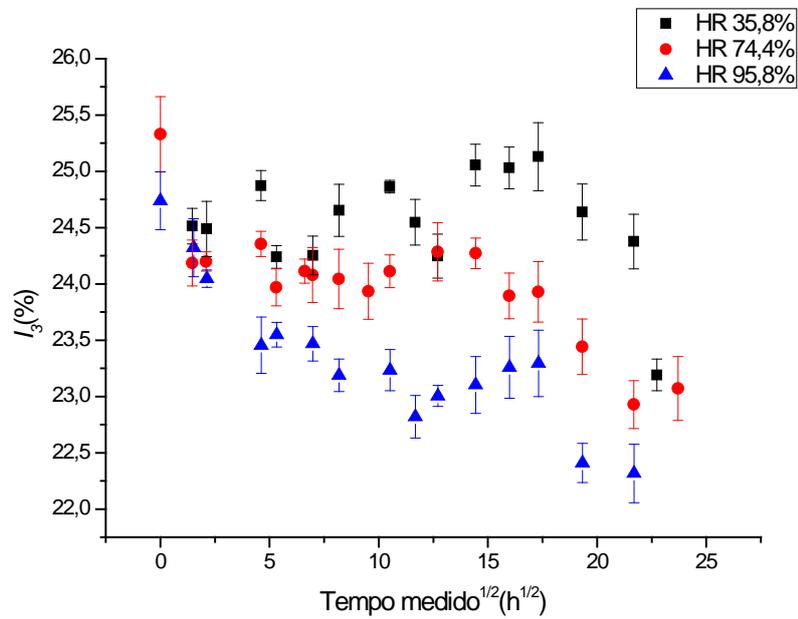


Figura 39. Intensidade do *o*-Ps em função da raiz quadrada do tempo medido.

Como podemos ver, pela análise do gráfico da figura 39, o valor de intensidade do *o*-Ps decresce nas amostras com humidades relativas de 74,4% e de 95,8% mantendo-se, mais ou menos constante nas amostras com humidade relativa de 30,5%.

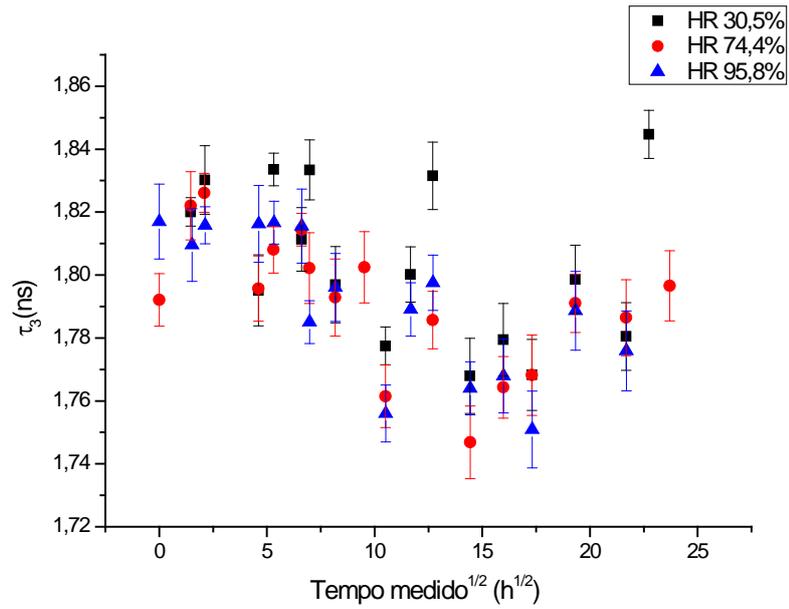


Figura 40. Tempo de vida do *o*-Ps em função da raiz quadrada do tempo medido.

Analisando o gráfico da figura 40 podemos concluir que o valor do tempo de vida do *o*-Ps tem uma tendência de descida, apesar de algumas flutuações.

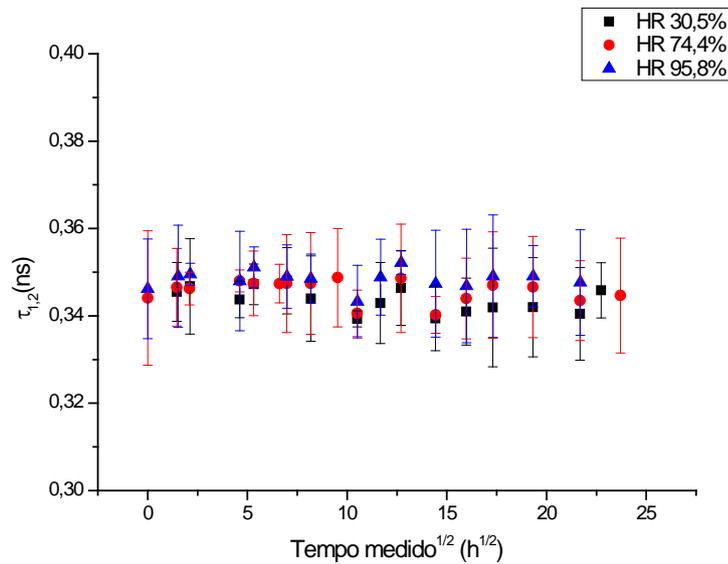


Figura 41. $\tau_{1,2}$ em função da raiz quadrada do tempo medido.

O gráfico da figura 41 mostra que o valor $\tau_{1,2}$ se mantém mais ou menos constante. Este resultado parece indicar uma densidade electrónica estável dos locais onde acontece a aniquilação do e^+ livre, sugerindo que as moléculas de água incorporadas no polímero não deverão ocupar o espaço intersticial entre as macromoléculas, local preferencial para acontecerem as aniquilações do e^+ livre.

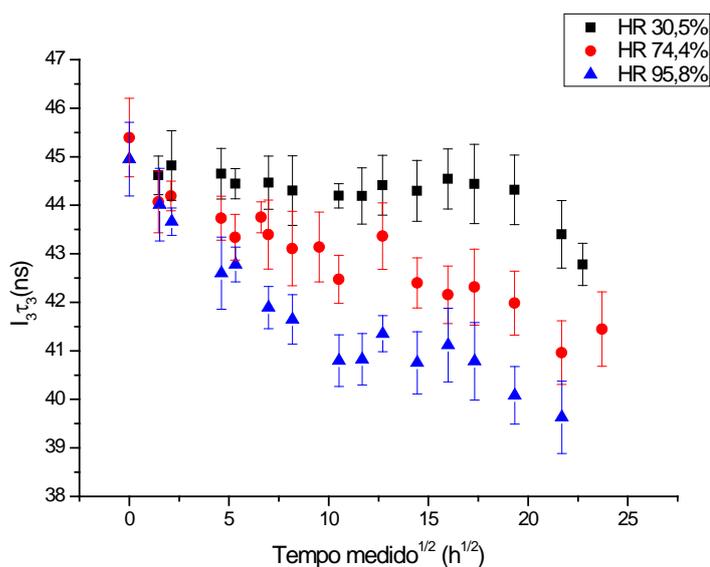


Figura 42. $I_3\tau_3$ em função da raiz quadrada do tempo medido.

Do gráfico da figura 42, vemos que o valor $I_3\tau_3$ decresce para todas as amostras decrescendo mais ou menos rapidamente dependendo da humidade relativa do meio onde este está inserido o que nos leva a concluir que o volume livre da amostra diminui ao longo do tempo sugerindo que as moléculas de água incorporadas no polímero se vão localizar nas cavidades do mesmo, as quais são sondadas pelo Ps. No capítulo seguinte será feita uma discussão mais pormenorizada destes resultados.

6.3 – Relaxação molecular.

O estudo do fenómeno de relaxação molecular é evidenciado no tempo seguinte a um processo de rejuvenescimento do polímero como já foi referido em 5.2. Desta forma, quando as amostras são colocadas durante algum tempo a uma temperatura superior a T_g e de seguida arrefecidas a uma temperatura inferior a T_g (processo de rejuvenescimento), o seu volume varia de acordo com o gráfico da figura 32. No entanto, e devido à amostra conter uma determinada quantidade de água, esta vai actuar como agente plasticizante e modifica a mobilidade das macromoléculas no estado vítreo aumentando esta mobilidade com a quantidade de água na amostra, facto que se traduz numa redução da temperatura de transição vítrea (T_g).

Esta redução é expressa pela equação seguinte $T_g = -6,754 \times H + 74,837$, onde H representa a humidade em %. Desta forma o valor de T_g para as amostras estudadas está expresso na tabela 8.

Tabela 8. Temperaturas T_g para as amostras estudadas.

Amostras	Humidade Relativa (%)	Humidade (%)	T_g (°C)
#5 e 7	0	≈0	≈75
#11 e 12	30,5	≈0,5	≈72
#14 e 18	45,4	≈0,75	≈70
#20 e 23	74,4	≈1,25	≈66
#30 e 31	84,8%	≈2,5	≈58
#36 e 37	95,8	≈3,0	≈55

Na figura 43, representam-se as variações de T_g e a relaxação molecular. Podemos notar que a variação de volume devida à relaxação molecular é função da sua humidade. Também se pode observar na figura 43 que quando o envelhecimento acontece a 50°C (condição utilizada neste trabalho) se espera observar uma menor variação de volume para as amostras com maior humidade, uma vez que o valor T_g diminui com o aumento da humidade, como se pode ver na tabela 8.

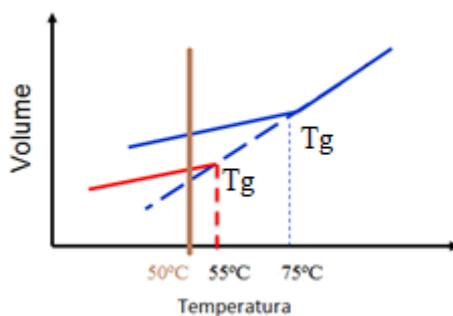


Figura 43. Esquema exemplificativo da variação de volume em função da temperatura.

Da desconvolução dos espectros dos pares de amostras, #5 e7, #11 e 12, #14 e 18, #20 e 23, #30 e 31 e #36 e 37 obtiveram-se também os vários valores $\tau_{1,2}$, I_3 , τ_3 e $I_3\tau_3$. Não foi detectada mais nenhuma componente longa nestas amostras, o que significa que as cavidades existentes também serão todas do mesmo tipo (com dimensões equivalentes).

Nas figuras 44, 45, 46 e 47 representam-se em gráfico os dados obtidos para as intensidades e componentes de tempo de vida do e^+ durante o processo de relaxação molecular das várias amostras.

Na figura 44 está representada a intensidade do o -Ps (I_3), na figura 45 o tempo de vida do o -Ps (τ_3), na figura 46 $\tau_{1,2}$ e finalmente na figura 47 $I_3\tau_3$.

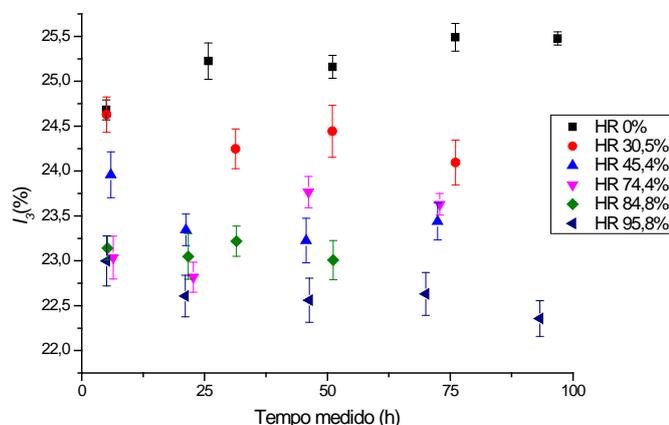


Figura 44. Intensidade do o -Ps em função do tempo medido.

Como podemos ver, pela análise do gráfico da figura 44, o valor de intensidade do *o*-Ps apresenta para cada amostra um valor tipicamente constante no tempo indicador duma constância na concentração de cavidades.

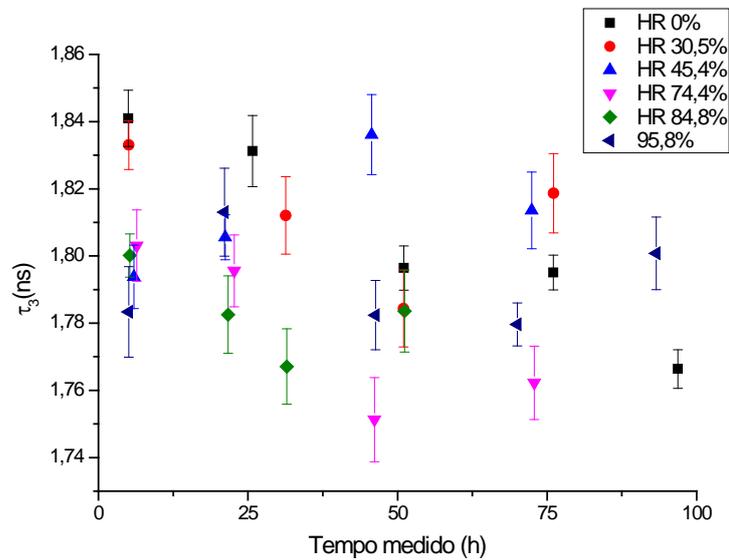


Figura 45. Tempo de vida do *o*-Ps em função do tempo medido.

Já no gráfico da figura 45, onde se mostra a evolução no valor do tempo de vida do *o*-Ps durante o processo de relaxação molecular, observa-se uma tendência geral para o decréscimo desta componente o que é indicativo duma diminuição da dimensão das cavidades e, conseqüentemente, uma redução do volume livre do polímero.

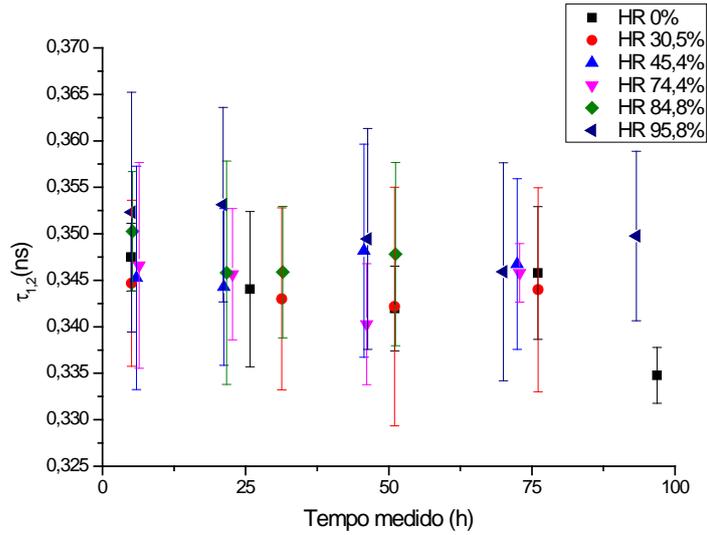


Figura 46. $t_{1,2}$ em função do tempo medido.

Observando agora o gráfico da figura 46, verifica-se que o valor de $\tau_{1,2}$ se mantém mais ou menos constante, o que mais uma vez parece indicar não haver alterações no local de aniquilação do e^+ livre. Desta forma, o fenómeno de relaxação molecular parece estar associado com uma diminuição do volume livre do polímero, o qual está relacionado a redução na dimensão das cavidades.

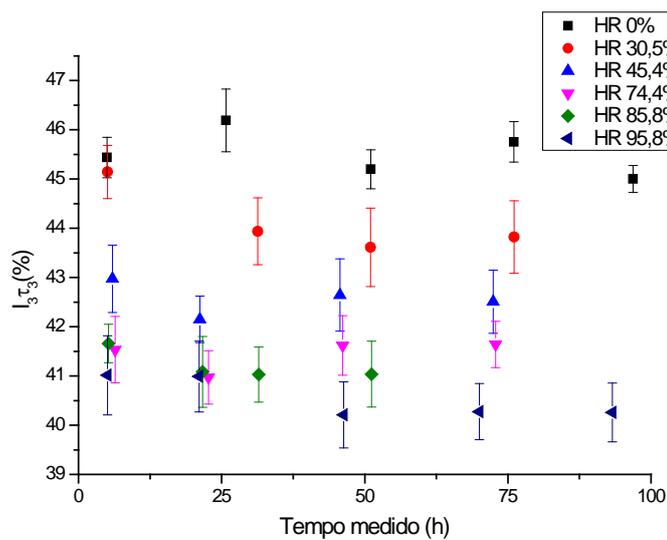


Figura 47. $I_3\tau_3$ em função do tempo medido.

Por último e olhando para o gráfico da figura 47, verificamos que o valor $I_3\tau_3$ apresenta a mesma tendência de diminuição o que está de acordo com as conclusões expressas nos dois gráficos anteriores.

7 – Conclusões

7.1 – Absorção de humidade.

De acordo com os resultados obtidos na secção 6.2 as medidas que foram obtidas através do sistema PALS indicam que o material onde o e^+ livre se aniquila $\tau_{1,2}$ se mantém sem alterações o que nos leva a concluir que a absorção da água terá de ser feita noutra lugar. Analisando os dados apresentados nessa secção em particular, a figura 42, mostra que os valores de $I_3\tau_3$ sofrem um decréscimo com o tempo, e que esse decréscimo é mais acentuado com o aumento da humidade relativa do ambiente onde a amostra está inserida. Este comportamento é indicativo de que os volumes livres onde o o -Ps se aniquila, diminuem. Facto que também é constatado nas figuras 39 e 40. Nos gráficos representados nestas figuras, tanto o tempo de vida do o -Ps como a sua intensidade diminuem de forma clara, excepto para a amostra que estava no ambiente com humidade relativa mais baixa, onde esta tendência não é tão evidente. Assim, a absorção de água é feita à custa da introdução de moléculas de água nas cavidades do polímero, as quais constituem predominantemente o volume livre do mesmo.

A diminuição observada no valor τ_3 pode ser analisada através da redução do volume livre da cavidade devido à introdução de uma molécula de água nessa cavidade pré existente e assim esse valor deverá reflectir a diferença entre o volume livre inicial e o final (com a molécula de água inserida na cavidade).

Por este motivo, acreditamos que a diminuição do volume livre é devida à entrada inicial de uma molécula de água nas cavidades pré existentes. No entanto, e como as moléculas de água são moléculas polares, vão dentro da cavidade, ligar-se com outras moléculas de água ou com as ligações das cadeias do polímero, “empurrando” as paredes da cavidade e obrigando-a a aumentar de volume. Em consequência, o volume do polímero também irá aumentar. Este aumento do volume não se reflecte no τ_3 pois algumas das cavidades associadas à formação do o -Ps foram preenchidas com várias moléculas de água e apesar de serem maiores que as iniciais, encontram-se ocupadas e a formação do o -Ps passa a ser inibida nessas cavidades. Então, a diminuição do valor de

$I_3\tau_3$ está relacionada com a quantidade de cavidades que ficaram ocupadas com várias moléculas de água.

Portanto, o volume livre do polímero, devido à inclusão de água nas cavidades, vai diminuir apesar do volume macroscópico do polímero aumentar devido ao ajuntamento de várias moléculas de água nas cavidades existentes inicialmente e que “empurram” as paredes das cavidades aumentando assim o seu volume.

7.2 – Relaxação molecular.

De acordo com os resultados obtidos na secção 6.3, o polímero, objecto do nosso estudo, foi sujeito a um processo de rejuvenescimento em condições de humidade relativa diferentes. Cada par de amostras representa os vários ambientes com humidades relativas controladas. As medidas que foram obtidas através do sistema PALS para $\tau_{1,2}$, indicam que o local onde o e^+ livre se aniquila, se mantém sem alterações significativas. Em relação aos valores de $I_3\tau_3$, nota-se uma tendência de descida, mas não muito acentuada e o mesmo acontece para os valores de τ_3 e I_3 . Assim, podemos somente concluir que, para este processo, o local de aniquilação do e^+ livre deve manter-se relativamente estável sendo a diminuição de volume da amostra devida ao relaxamento molecular das cadeias do polímero.

Através da observação dos valores das componentes de τ_3 e I_3 , que decrescem ao longo do tempo, o que indica uma diminuição da dimensão das cavidades e, conseqüentemente, uma redução do volume livre do polímero. Desta forma, o fenómeno de relaxação molecular parece estar associado a uma diminuição do volume livre do polímero, o qual está relacionado com a redução na dimensão das cavidades.

É também possível que haja um reajustamento das moléculas de água que se mantiveram sempre dentro das amostras.

7.3 – Considerações finais.

Para um esclarecimento mais aprofundado dos dois processos estudados é necessária mais informação e deverão ser utilizados vários métodos em conjunto. Além do sistema PALS devem juntar-se métodos volumétricos, gravimétricos e outros que possam ajudar na compreensão destes mecanismos. Também será conveniente, devido à necessidade de se ter uma fonte radioactiva com uma intensidade maior do que as normalmente utilizadas e que como vimos se traduz num aumento do sinal de fundo e porventura nalguma instabilidade no sistema de aquisição, inverter o sistema de aquisição de tempos de vida de aniquilação do e^+ . Desta forma consegue-se minimizar o fundo dos espectros adquiridos. Esta inversão faz-se recorrendo à electrónica, utilizando um atraso na linha do *start* em vez deste estar na linha do *stop*. Assim, a aniquilação vai iniciar o contador temporal e o nascimento irá parar esse contador. Os espectros assim obtidos terão melhor qualidade principalmente devido à redução do fundo. Por outro lado, será necessário indagar sobre as possíveis causas na instabilidade observada na definição do instante tempo zero.

Referências

- ADACHI, S., CHIBA, M., HIROSE, T., NAGAYAMA, S. NAKAMITSU, Y. SATO, T., YAMADA, T. (1949) – “Precise Measurements of e^+e^- Annihilation at Rest Into Four Photons and the Search for Exotic Particles”, *Physical Review A*, Vol. 49, nº 5.
- BRANDT, W., PAULIN, R. (1977) – “Positron Implantation Profile Effects in Solids”, *Physical Review B*, Vol. 15, nº 5.
- CHARLTON, M., HUMBERSTON, J. W. (2001) – “Positron Physics”, *United Kingdom, Cambridge University Press*.
- COLEMAN, P. G., (2003) “Experimental Techniques in Positron Spectroscopy”, in JEAN, Y. C., MALLON, P. E. e SCHRADER, D. M., ed. (2003) – *Principles and Applications of Positron & Positronium Chemistry, New Jersey: World Scientific Publishing*.
- DEUTSCH, M. (1951) – “Evidence for the Formation of Positronium in Gases”, *Physical Review*, Vol. 82, nº 3.
- DIRAC, P. A. M., (1928) – “The Quantum Theory of the Electron”, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, Vol. 117.
- DLUBEK, G., BUCHHOLD, R., HÜBNER, CH., e NAKLADAL, A. (1999) – “Water in Local Free Volumes of Polyimides: A Positron Lifetime Study”, *Macromolecules*, Vol. 32, pp. 2348-2355.
- EDRUP, M., LIGHTBODY, D., SHERWOOD, J. N. (1981) – “The Temperature Dependence of Positron Lifetimes in Solid Pivalic Acid”, *Chemical Physics*, Vol. 63, nº 1-2.
- HUGHES, R. J., DEUTCH, B. I., (1992) – “Electric Charges of Positrons and Antiprotons”, *Physical Review Letters*, Vol. 69, nº 4.

- JEAN, Y. C., MALLON, P. E. e SCHRADER, D. M., (2003) “Introduction to Positron and Positronium Chemistry”, in JEAN, Y. C., MALLON, P. E. e SCHRADER, D. M., ed. (2003) – *Principles and Applications of Positron & Positronium Chemistry*, New Jersey: World Scientific Publishing.
- JEAN, Y. C., MALLON, P.E. e SCHRADER, D. M., ed. (2003) – *Principles and Applications of Positron & Positronium Chemistry*, New Jersey: World Scientific Publishing.
- KANSY, J. (1996) – “Microcomputer Program for Analysis of Positron Annihilation Lifetime Spectra”, *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section A*, Vol. 374, n° 2.
- KNOLL, G. F. (1989) – “Radiation Detection and Measurement”, *Wiley Interscience*, 2nd edition.
- KOBAYASHI, Y., ITO, K., OKA, T., HIRATA, K. (2007) – “Positronium Chemistry in Porous Materials”, *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 76, n° 2.
- KRAGH, H. (1990) – “From ‘Electrum’ to Positronium”, *Journal of Chemical Education*, Vol. 67, n° 3.
- LI, L., ZHANG, S. Y., CHEN, Y., LIU, M., DING, Y., LUO, X. W., PU, Z., ZHOU, W., LI, S. (2005) – “Water Transportation in Epoxy Resin”, *Chemistry of Materials*, Vol. 17, n° 4.
- MACKENZIE, I. K., (1983) “Experimental Methods of Annihilation Time and Energy Spectrometry”, in BRANDT, W., DUPASQUIER, A. ed. (1983) – *Solid-State Physics, International School of Physics ‘Enrico Fermi’, Course 83*.
- MALLON, P. E., (2003) “Applications to Polymers”, in JEAN, Y. C., MALLON, P. E. e SCHRADER, D. M., ed. (2003) – *Principles and Applications of Positron & Positronium Chemistry*, New Jersey: World Scientific Publishing.
- MATSUMOTO, T., CHIBA, M., HAMATSU, R., HIROSE, T., YANG, J. E YU, J. (1996) – “Measurement of Five-Photon Decay in Orthopositronium”, *Physical Review A*, Vol. 54, n° 3.

- MCGUIRE, S., KEEBLE, D. J. (2006) – “Positron Lifetime and Implantation in Kapton”, *Journal of Physics :D Applied Physics*, Vol. 39.
- MOHOROVICIC, S. (1934) – “Möglichkeit Neuer Elements und Ihre Bedeutung für Die Astrophysik”, *Astronomische Nachrichten*, Vol. 253, pp. 93-108.
- MÜLLER, B., THOMA, M. H., (1992) – “Vacuum Polarization and the Electric Charge of the Positron”, *Physical Review Letters*, Vol. 69, n° 24.
- NAKANISHI, H., WANG, S. J., JEAN, Y. C. (1988) in SHARMA, S. C., ed. (1988) “Positron Annihilation Studies of Fluids”, *World Scientific, Singapore 1988*.
- NGONO, Y., MARECHAL, Y., MERMILLIOD, N. (1999) – “Epoxy-amine Reticulates Observed by Infrared Spectrometry. I: Hydration Process and Interaction Configurations of Embedded H₂O Molecules”, *Journal of Physics Chemistry B*, Vol. 103, n° 24.
- ORE, A., POWELL, J. L., (1949) – “Three-Photon Annihilation of an Electron-Positron Pair”, *Physical Review Letters*, Vol. 75, n° 11.
- PIRENNE, J. (1946) – “Le Champ Propre et L’interaction des Particules de Dirac Suivant L’électrodynamique quantique”, *Thèse, Université de Paris*.
- ROSS, M. A. (2008) – “Development and Optimization of a Positron Annihilation Lifetime Spectrometer to Measure Nanoscale Defects in Solids and Borane Cage Molecules in Aqueous Nitrate Solutions”, *Thesis, Air Force Institute of Technology, Ohio*.
- RUARK, A. E. (1945) – “Positronium”, *Physical Review*, Vol. 68, n° 11-12.
- SAIGUSA, T., SHIMIZU, S., (1994) – “A Note on Nuclear Excitations by Positron Annihilation with K-Shell Electrons”, *Hyperfine Interactions*, Vol. 89, n° 1.
- SCHRADER, D. M., (2003) “Compounds of Positrons and Positronium”, in JEAN, Y. C., MALLON, P. E. e SCHRADER, D. M., ed. (2003) – *Principles and Applications of Positron & Positronium Chemistry, New Jersey: World Scientific Publishing*.

- TAO, S. J. (1972) – “Positron Annihilation in Molecular Substances”, *Chemical Physics*, Vol. 56, n° 11.
- TEEGARDEN, D. M. (2004) – “Polymer Chemistry: Introduction to an Indispensable Science”, *Virginia: National Science Teachers Association*.
- VAN DYCK Jr., R. S., SCHWINBERG, P. B., (1987) – “New High-Precision Comparison of Electron and Positron g factors”, *Physical Review Letters*, Vol. 59, n° 1.
- WEBER, M. H., LYNN, K. G., (2003) “Positron Porosimetry”, in JEAN, Y. C., MALLON, P. E. e SCHRADER, D. M., ed. (2003) – *Principles and Applications of Positron & Positronium Chemistry*, New Jersey: World Scientific Publishing.
- WOLFENSTEIN, L., RAVENHALL, D. G., (1952) – “Some Consequences of Invariance Under Charge Conjugation”, *Physical Review Letters*, Vol. 88, n° 2.
- YANG, C. N. (1950) – “Selection Rules for the Dematerialization of a Particle Into Two Photons”, *Physical Review Letters*, Vol. 77, n° 2.

Anexo

Rotina em Matlab (The MathWorks, Inc), para cálculo do raio e do volume livre através do modelo de Tao-Eldrup.

```
clear all

format long

figure ;

while true;

msg = { '      Introduza tau 3: ' };

titulo = 'Cálculo do raio através do modelo de Tao-Eldrup';

nlinhas = 1;

def = {'1.800000'};

taus=inputdlg(msg,titulo,nlinhas,def);

tau = str2double(taus);

pos = [60 300 200 200];

ht = uicontrol('Style','Text','Position',pos);

string = {'O tau introduzido foi:'};

[outstring,newpos] = textwrap(ht,string);

set(ht,'String',outstring,'Position',newpos);

pos = [160 300 200 200];

ht = uicontrol('Style','Text','Position',pos);
```

```

string = taus;

[outstring,newpos] = textwrap(ht,string);

set(ht,'String',outstring,'Position',newpos);

pos = [230 300 200 200];

ht = uicontrol('Style','Text','Position',pos);

string = {'(ns)'};

[outstring,newpos] = textwrap(ht,string);

set(ht,'String',outstring,'Position',newpos);

fim=0;

r1=(0.332000+2.000000/pi)*tau-0.166000-1.000000/pi;

r2=(0.332000-2.000000/pi)*tau-0.166000+1.000000/pi;

if (r1<r2);

    de=r1;

    ate=r2;

else

    de=r2;

    ate=r1;

end;

for nint=1:1:30

    nint=nint+1;

```

```

desvio1=1000.000000;

x=0;

y=0;

k=de;

passo=abs(ate-de)/100.000000;

for k=de:passo:ate;

    if k>ate;

        break;

    end;

    x=x+1;

    t(x)=0.5000/(1.0000-
(k/(k+0.1660))+((sin(2.0000*pi*k/(k+0.1660))/(2.0000*pi))));

    r(x)=k;

end;

for x=1:1:100;

    desvio=abs(t(x)-tau);

    if (desvio<desvio1);

        y=x;

        desvio1=desvio;

    elseif (desvio==0)

        y=x;

```

```
        fim=1;

        break;

    end;

end;

if y>10

    if (r(y-10)>r(y+10));

        ate=r(y-10);

        de=r(y+10);

    else

        ate=r(y+10);

        de=r(y-10);

    end

end

elseif y>4 && y<11

    if (r(y-4)<r(y+4));

        de=r(y-4);

        ate=r(y+4);

    else

        de=r(y+4);

        ate=r(y-4);

    end

end
```

```

elseif y>1 && y< 5

    if (r(y-1)<r(y+1));

        de=r(y-1);

        ate=r(y+1);

    else

        de=r(y+1);

        ate=r(y-1);

    end

end

else

    fim=1;

end

end

raio=10.0*r(y);

tempo=t(y);

volume=4.0*pi*raio^3/3;

pos = [60 200 200 200];

ht = uicontrol('Style','Text','Position',pos);

string = {'O raio é:'};

[outstring,newpos] = textwrap(ht,string);

set(ht,'String',outstring,'Position',newpos);

```

```

pos = [105 200 200 200];

ht = uicontrol('Style','Text','Position',pos);

string = {num2str(raio,10)};

[outstring,newpos] = textwrap(ht,string);

set(ht,'String',outstring,'Position',newpos);

pos = [230 200 200 200];

ht = uicontrol('Style','Text','Position',pos);

string = {'(Angstroms)'};

[outstring,newpos] = textwrap(ht,string);

set(ht,'String',outstring,'Position',newpos);

pos = [60 150 200 200];

ht = uicontrol('Style','Text','Position',pos);

string = {'O volume é:'};

[outstring,newpos] = textwrap(ht,string);

set(ht,'String',outstring,'Position',newpos);

pos = [120 150 200 200];

ht = uicontrol('Style','Text','Position',pos);

string = {num2str(volume,10)};

[outstring,newpos] = textwrap(ht,string);

set(ht,'String',outstring,'Position',newpos);

```

```

pos = [230 150 200 200];

ht = uicontrol('Style','Text','Position',pos);

string = {'(Angstroms^3)'};

[outstring,newpos] = textwrap(ht,string);

set(ht,'String',outstring,'Position',newpos);

pos = [60 100 200 200];

ht = uicontrol('Style','Text','Position',pos);

string = {'O tau calculado é:'};

[outstring,newpos] = textwrap(ht,string);

set(ht,'String',outstring,'Position',newpos);

pos = [150 100 200 200];

ht = uicontrol('Style','Text','Position',pos);

string = {num2str(tempo,10)};

[outstring,newpos] = textwrap(ht,string);

set(ht,'String',outstring,'Position',newpos);

pos = [230 100 200 200];

ht = uicontrol('Style','Text','Position',pos);

string = {'(ns)'};

[outstring,newpos] = textwrap(ht,string);

set(ht,'String',outstring,'Position',newpos);

```

```
waitforbuttonpress;
```

```
clf reset;
```

```
end
```