

ÁP DỤNG PHƯƠNG PHÁP PHỔ KẾ HỦY POSITRON ĐỂ NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA SẮT TRONG VẬT LIỆU KHOÁNG VẬT SBA-15

TRẦN QUỐC DŨNG*, PHẠM THỊ MAI**

TÓM TẮT

Phương pháp đo thời gian sống và độ dãn nở Dop-ler của quá trình hủy positron được áp dụng để nghiên cứu ảnh hưởng của ion sắt đến cấu trúc vật liệu khoáng vật SBA-15. Kết quả cho thấy sự hiện diện của ion sắt trong cấu trúc Fe-SBA-15 có thể làm dập tắt hoặc kiểm chế sự tạo thành và hủy positronium.

Từ khóa: sự hủy positron, vật liệu xốp rỗng, positronium bị bẫy, khoáng vật.

ABSTRACT

Applying the positron annihilation spectroscopy in studying the impacts of iron on SBA-15 material

Doppler broadening and positron lifetime measurements are applied to study the impacts of iron ion on the structure of SBA-15 material. The results show that the presence of iron ions in the structure of Fe-SBA-15 can extinguish or control the formation and annihilation of positronium.

Keywords: positron annihilation, porous solids, trapped o-Ps, zeolites.

1. Giới thiệu

Những nghiên cứu về sự hủy positron (e^+) trong môi trường tinh thể nhỏ và xốp bộc lộ một sự khác biệt lớn trong các thành phần và kiểu hủy của e^+ từ các trạng thái có thời gian sống rất ngắn đến khá lâu của ortho-positronium (o-Ps).

Khoáng vật loại SBA-15 là vật liệu xốp trung bình chứa một hệ thống các ô mạng có đường kính các ô mạng khoảng từ 4-6nm và lỗ rỗng với kích thước xác định trong khoảng 2-50nm. Các kích thước này thay đổi tùy theo điều kiện tổng hợp chúng. Nhiệt độ tổng hợp càng cao thì kích thước lỗ rỗng càng lớn và các thành Silic càng mỏng. Trong SBA-15, các lỗ nhỏ là cầu nối giữa các lỗ trung bình kề nhau. Một phần của các lỗ nhỏ được tạo thành bởi các lỗ đóng bên trong các thành của SBA-15, và mật độ của nó tùy thuộc và nhiệt độ.

Vật liệu xốp trung bình chứa sắt được đặc biệt quan tâm bởi các đặc tính xúc tác độc nhất của chúng đối với nhiều phản ứng khác nhau. Trong họ các vật liệu xốp trung bình, vật liệu SBA-15 được tổng hợp trong điều kiện axit có kích thước lỗ rỗng lớn hơn và thành lỗ dày hơn so với họ vật liệu xốp M41S. Sự thêm sắt vào cấu trúc khung của

* TS, Trung tâm Hạt nhân TP HCM

** HVCH, Trường Đại học Sư phạm TP HCM

SBA-15 bằng các phương pháp thủy nhiệt trực tiếp trong môi trường ba-zơ đã được nghiên cứu và chỉ ra rằng sắt trong cấu trúc khung của các vật liệu xốp trung bình như là MCM-41, MCM-48 và HMS định vị trong các khối tứ diện nhưng dễ dàng thoát ra khỏi khung và trở thành oxit-sắt khi các vật liệu này bị nung ở nhiệt độ cao và phá hủy cấu trúc hữu cơ. Các ion sắt thì hoàn toàn ở trạng thái cô lập trong dung dịch axit, trong khi đó chúng dễ dàng kết tủa thành oxit-sắt trong dung dịch ba-zơ. Vì vậy, các ion sắt được phân tán cao trong các vật liệu xốp trung bình chứa sắt dưới điều kiện axit hơn là dưới các điều kiện ba-zơ. Các vật liệu xốp trung bình SBA-15 chứa sắt đã được nghiên cứu tổng hợp với hàm lượng và loại sắt khác nhau trong điều kiện axit nhẹ. Để đạt được khung chứa sắt cô lập thì giá trị pH của dung dịch tổng hợp phải nhỏ hơn 2. Sự thêm vào của sắt làm cho trật tự của cấu trúc xốp trung bình tùy thuộc vào ảnh hưởng của muối sắt trước đó. Các ion sắt trong mạng lưới Silic duy trì sự định xứ trong các khối tứ diện đối với tất cả vật mẫu được tôi với tỉ số mol Fe/Si dưới 0,0022 được tổng hợp với giá trị pH bằng 1,5. [7]

Một giả thiết được đưa ra, đó là một phần của o-*Ps* được hình thành trong các lỗ trống của các thành của SBA-15. [8]

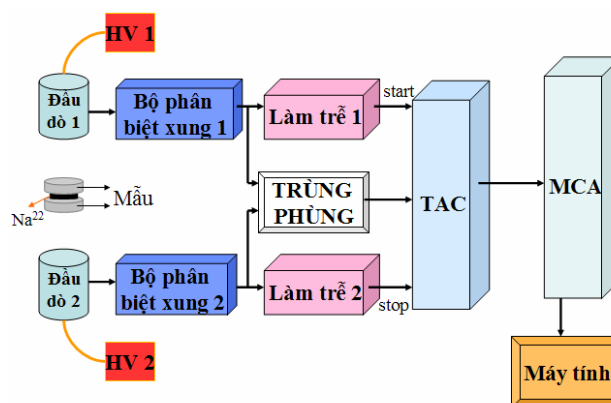
Những kết quả nghiên cứu cho thấy rằng các tạp chất trong cấu trúc vật liệu có thể tác động qua lại với o-*Ps* sống lâu và làm ngắn các thời gian sống. Trong bài báo này, hai phương pháp để đo thời gian sống (LT) và đo độ dẫn nở Đốp-le (DB) trong quá trình hủy của positron được sử dụng nhằm đánh giá ảnh hưởng của sắt trong cấu trúc vật liệu SBA-15. Kết quả cho thấy sự hiện diện của ion sắt có thể làm dập tắt hoặc kiềm chế sự tạo thành và hủy positronium trong cấu trúc Fe-SBA-15.

2. Thực nghiệm

Các phép đo thời gian sống của positron và độ dẫn nở Đốp-le được tiến hành tại Viện nghiên cứu vật lý hạt và hạt nhân, Budapest, Hungary. Dưới đây trình bày sơ đồ hệ đo của hai phương pháp.

2.1. Phương pháp đo thời gian sống của positron

Sơ đồ của hệ phổ kế đo thời gian sống của positron được trình bày trong hình 1.



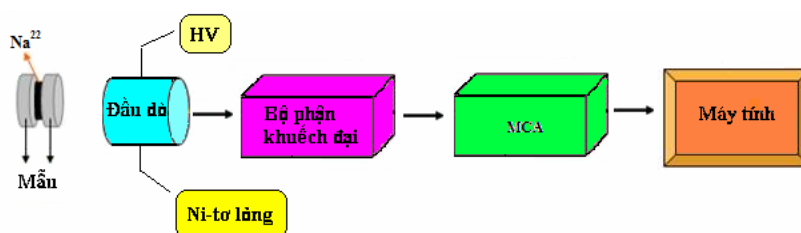
Hình 1. Sơ đồ hệ đo thời gian sống của positron

Hai gamma “start” và “stop” sẽ được ghi nhận bởi hai detector. Tín hiệu xung ra từ hai đầu dò này sẽ đi qua hai bộ phân biệt xung. Ở đây, một bộ phân biệt xung sẽ cho xung 1,27MeV (là tín hiệu phát positron) của nguồn đi qua, một bộ phân biệt xung khác sẽ cho xung 0,51MeV (là tín hiệu positron đã bị hủy trong mẫu) đi qua. Tín hiệu từ hai bộ phân biệt xung sẽ chia ra làm hai nhánh đến bộ làm trễ và bộ trùng phùng. Bộ làm trễ sẽ gây trễ hai tín hiệu một khoảng thời gian nào đó rồi đi vào bộ biến đổi xung theo thời gian. Bộ trùng phùng thì nhận hai tín hiệu để kích hoạt bộ biến đổi xung theo thời gian hoạt động. Bộ biến đổi xung theo thời gian này có nhiệm vụ biến đổi thời gian chênh lệch giữa hai tín hiệu “start” và “stop” thành một xung có biên độ tỉ lệ với khoảng chênh lệch về thời gian (đó cũng chính là thời gian sống của positron trong mẫu đo). Xung ra sẽ đi qua bộ phân tích đa kênh, tại đây xung sẽ được xử lí để đưa vào máy tính và hiển thị dưới dạng phổ bằng phần mềm ghi phổ. Sau khi hoàn thành đo phổ thời gian sống positron, ta sẽ dùng các phần mềm phụ trợ để phân tích và đánh giá mẫu đo đặc.

Trong phương pháp này (LT) nguồn có hoạt độ thấp (0,5-2MBq) được sử dụng. Một máy đo phổ trùng phùng nhanh-nhanh được trang bị với bộ nhân quang XP 2020 URQ và các chất nhấp nháy BaF2 và NE111. Các cửa sổ vùng năng lượng rộng được thiết lập để vừa có hiệu suất cao, vẫn cho độ phân giải thời gian tốt (250ps FWHM đối với Co-60). Phổ thời gian sống thu được nhờ sự chuyển thời gian đo được thành chiều cao của xung. Dữ liệu thu thập được trên hệ đo phổ LT gồm các khối đo chuẩn của hãng ORTEC và TENNELEC. Thẻ nhớ máy tính đa kênh Oxford 16k được sử dụng để thu thập dữ liệu. Các giá trị hiệu chỉnh thời gian được thiết lập thay đổi giá trị từ 20,1 xung/kênh đến 200,3 xung/kênh [4].

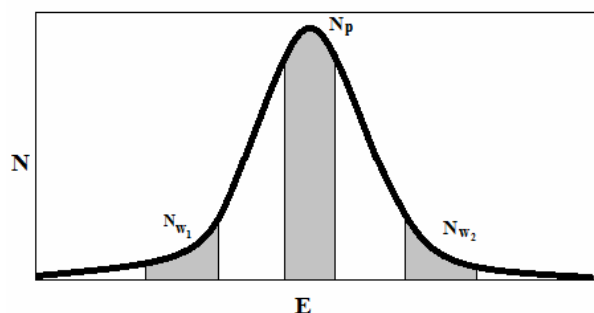
2.2. Phương pháp đo độ dẫn nở Đôp-le

Sơ đồ nguyên lí của phương pháp đo độ dẫn nở Đôp-le được trình bày ở hình 2.



Hình 2. Sơ đồ hệ đo độ dẫn nở Đôp-le

Gamma phát ra được ghi nhận bởi hệ detector có độ phân giải năng lượng cao (thường là Ge siêu tinh khiết, kèm theo nitơ lỏng được làm mát, hiệu suất khoảng 20%). Tín hiệu được chuyển hóa thành xung điện nhờ bộ phận tiền khuếch đại bên trong detector. Biên độ của xung phụ thuộc năng lượng của bức xạ gamma. Bộ phận khuếch đại cung cấp các xung cần thiết để chuyển xung đến bộ phận chuyển đổi xung – số (ADC) trong máy phân tích đa kênh (MCA). Bộ phận ổn định đỉnh của MCA cho phép thu thập khoảng vài triệu điểm đếm. Cuối cùng, dữ kiện được lưu vào bộ nhớ của MCA và chuyển đến máy tính. Thời gian của phép đo độ dẫn nở Đôp-le tương đương với thời gian đo phổ thời gian sống.



Hình 3. Hình ảnh minh họa cách xác định diện tích vùng N_p và N_w dưới đường cong phổ

Trong phép đo DB, độ mở rộng của đường hủy (đỉnh 511keV) bởi điều chỉnh Dop-le phụ thuộc vào tổng động lượng của cặp hủy positron (e^+) và electron (e^-). Phổ phân bố động lượng theo một chiều của cặp hủy e^+e^- thể hiện hai vùng chính: vùng động lượng thấp gần đỉnh phản ánh sự hủy của các e^- hóa trị ($|P_L| \leq 4.10^{-3} m_0c$, với P_L là thành phần động lượng dọc theo phương hủy) và phần động lượng cao về phía hai rìa của phổ phản ánh sự hủy của các e^- lõi ($11,5.10^{-3} m_0c \leq |P_L| \leq 15,5.10^{-3} m_0c$). Do đó, sự định lượng dựa theo hai tham số hình học đặc trưng: Tham số S (liên quan đến sự hủy của các e^- hóa trị) được định nghĩa: $S = N_p / N_{total}$ và tham số W (liên quan đến sự hủy của các e^- lõi) được định nghĩa: $W = (N_{w1} + N_{w2}) / N_{total}$, trong đó N_{total} là tổng số đếm, N_p là số đếm vùng động lượng thấp, N_{w1} và N_{w2} là số đếm hai vùng rìa có động lượng cao.

2.3. Mô tả mẫu đo

Mẫu đo SBA-15 được tổng hợp dựa theo đề xuất của Zhao [10], sử dụng chất có hoạt tính bề mặt ba khối đồng trùng hợp không bị ion hóa $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ (P123) làm tác nhân điều khiển cấu trúc. Thông thường, 2g P123 được hòa tan trong 70ml dung dịch HCl có pH bằng 1,5 (hỗn hợp A). Cho thêm vào hỗn hợp A khoảng 4g tetra-ethyl ortho-silicat (TEOS), khuấy mạnh, xử lý thủy nhiệt. Để chén sắt vào cấu trúc SBA-15, hỗn hợp A được khuấy đều với hỗn hợp B gồm 3,2ml tetra-metyl ortho-silicat (TMOS) và một lượng dung dịch sắt nitrat $Fe(NO_3)_3$ nhất định. Chất rắn tổng hợp được lọc, rửa, sấy khô và nung khô thành bột.

Bột khoáng vật (0,3GPa) được nén trong các đĩa có đường kính 8-13mm và bề dày 1-1,5mm, các vật liệu được chuẩn bị và sắp xếp sao cho nguồn Na-22 được đặt giữa hai tấm nhôm. Vật mẫu được đặt vào một tấm đỡ bằng nhôm, các thí nghiệm được tiến hành trong môi trường chân không ở nhiệt độ phòng.

Tăng khả năng lặp lại tốt phép tính bằng cách ghi lại phổ trong nhiều ngày và lặp lại các thí nghiệm. Thời gian sống và cường độ tương ứng được ước lượng bằng chương trình làm khớp LT v.9.

3. Kết quả đo và thảo luận

3.1. Thời gian sống của positron trong hai mẫu SBA-15 và Fe-SBA-15

Kết quả phân tích thời gian sống và cường độ tương ứng được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Các giá trị thành phần thời gian sống và cường độ tương ứng của positron trong SBA-15 và Fe-SBA-15

Vật liệu	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	τ_3 (ns)	τ_4 (ns)	I ₁ (%)	I ₂ (%)	I ₃ (%)	I ₄ (%)
SBA-15	0,0797 ± 0,0013	0,2319 ± 0,0006	3,942 ± 0,087	51,380 ± 0,070	20,30 ± 0,18	56,64 ± 0,16	1,296 ± 0,014	21,764 ± 0,070
Fe-SBA-15	0,1485 ± 0,0069	0,2468 ± 0,0051	3,90 ± 0,12	35,32 ± 0,20	26,9 ± 3,4	68,4 ± 3,3	0,769 ± 0,049	3,93 ± 0,24

Một phân tích dữ liệu LT cho mẫu khoáng vật đòi hỏi ít nhất bốn thành phần thời gian sống, được phân loại một cách gần đúng như sau: 0,2-0,5ns thể hiện sự hủy của para-positronium (p-Ps) và các e⁺ tự do, từ 2-4ns có thể do o-Ps bị bẫy trong các lỗ nhỏ của mạng lưới, 10-70ns đối với các o-Ps bị hủy ở các kênh bên trong và 100-135ns cho o-Ps ở bên ngoài của tinh thể ze-ô-lit.

Đối với cả hai loại vật liệu, thành phần thời gian sống τ_2 đều tương ứng với cường độ lớn nhất (56,64% cho SBA-15 và 68,40% cho Fe-SBA-15), điều này khẳng định sự chiếm ưu thế của sự hủy giữa p-Ps và e⁺ tự do so với sự hủy của o-Ps.

Cường độ I₄ của thành phần τ_4 lớn hơn đáng kể so với cường độ I₃ của thành phần τ_3 trong cả hai loại vật liệu, cho ta dự đoán rằng mật độ lỗ trung bình lớn hơn mật độ lỗ nhỏ thành của SBA-15 và Fe-SBA-15.

Hai thành phần thời gian sống τ_2 và τ_3 thay đổi không đáng kể, xấp xỉ 0,23ns và 3,9ns tương ứng. Điều này thể hiện kích thước lỗ nhỏ thay đổi không đáng kể khi có sắt chen vào cấu trúc lưới.

Tuy nhiên cường độ I₃ của thành phần τ_3 giảm đáng kể khi thêm sắt vào, từ 1,3% xuống còn 0,77%, cho thấy mật độ lỗ nhỏ ở thành giảm khi có sắt.

Thành phần thay đổi nhiều nhất là thành phần thời gian sống lâu nhất τ_4 , đối với SBA-15 là 51,38ns và đối với Fe-SBA-15 là 35,32ns. Cường độ I₄ cũng giảm mạnh từ 21,8% chỉ còn 4% đối với Fe-SBA-15. Kết quả này cho ta dự đoán về sự giảm kích thước và mật độ của các lỗ trung bình trong cấu trúc của Fe-SBA-15. Một khả năng nữa có thể xảy ra là sự thêm ion sắt có thể làm tăng khả năng hút nước (trong không khí) của SBA-15.

Ảnh hưởng của sắt đến cấu trúc của SBA-15 được thể hiện cụ thể hơn bằng việc tính toán bán kính vùng hủy, dựa theo mô hình lỗ rỗng hình cầu được đề nghị bởi Tao

[9]. Thành phần thời gian sống dài τ_i ($i=3,4$) của o-Ps liên hệ bán kính lỗ rỗng R (nhỏ hơn 1nm) qua biểu thức (1):

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

Trong đó ΔR là tham số thực nghiệm, bằng 1,66A.

Nghiên cứu của Ito [3] bổ sung thêm một thành phần vào biểu thức (1) khi tính đến sự đóng góp của sự hủy 3 gam-ma, để tính bán kính lỗ rỗng lớn hơn 1nm và được biểu diễn ở biểu thức (2):

$$\frac{1}{\tau_i} = 2 \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right] + \frac{1}{140} \quad (2)$$

Bán kính lỗ nhỏ và trung bình trong SBA-15 và Fe-SBA-15 được thể hiện ở bảng 2. Kết quả này phù hợp với nhận định đã thảo luận về sự thay đổi không đáng kể kích thước lỗ nhỏ và sự giảm của kích thước lỗ trung bình khi có sắt của Fe-SBA-15.

Bảng 2. Giá trị bán kính lỗ R_i tương ứng thời gian sống τ_i theo mô hình lỗ trống cầu

Vật liệu	τ_3 (ns)	R_3 (nm)	τ_4 (ns)	R_4 (nm)
SBA-15	3,942	0,421	51,38	1,520
Fe-SBA-15	3,90	0,419	35,32	1,239

3.2. Độ dẫn nở Đốp-le trong hai mẫu SBA-15 và Fe-SBA-15

Kết quả phân tích hai tham số S và W được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3. Các tham số để đánh giá độ dẫn nở Đốp-le trong SBA-15 và Fe-SBA-15

Vật liệu	Tham số S	Tham số W
SBA-15	0,7814 \pm 0,0013	0,0617 \pm 0,0002
Fe-SBA-15	0,7791 \pm 0,0013	0,0613 \pm 0,0002

Đối với cả hai loại vật liệu, S lớn hơn W (gấp khoảng 12,7 lần). Trong cấu trúc khối tứ diện của khoáng vật, oxy luôn trùm lên các ion kim loại (Si, Al, Fe) và vì lực đẩy của hạt nhân nên rất khó để e^+ xâm nhập vào lõi bên trong, nên dễ dàng hủy với các e^- lớp ngoài cùng. Do đó sự hủy của e^+ với e^- hóa trị chiếm phần lớn.

Sự thêm sắt vào cấu trúc SBA-15 làm giảm S, từ 0,7814 xuống 0,7791. Điều này được giải thích bởi cấu hình của lớp vỏ điện tử 3d chưa đầy của sắt, các e^- 3d có động lượng cao hơn so với động lượng của e^- 3s (của Al và Si) nên xác suất hủy với e^- hóa trị thấp hơn, làm giảm giá trị của tham số S. Sự giảm giá trị S cũng bộc lộ sự giảm kích thước và mật độ của lỗ rỗng trong cấu trúc Fe-SBA-15 [1], [6].

Giá trị của W khi có sắt giảm rất ít (0,65%). Tuy xác suất hủy của e^+ với các e^- lõi trong Fe cao hơn so với trong Al và Si ($P_{c(Si)} < P_{c(Al)} < P_{c(Fe)}$), nhưng sự hủy đối với e^-

lỗi chỉ chiếm tỉ lệ nhỏ và tỉ lệ của Fe trong SBA-15 cũng rất nhỏ, nên W thay đổi không đáng kể. Sự giảm nhẹ của W khi có Fe có thể liên quan đến sự thay thế ion Fe cho các ion kim loại kiềm hoặc kiềm thổ (ví dụ như: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ...) trong SBA-15. [1]

4. Kết luận

Các phương pháp hủy positron tỏ ra hữu hiệu trong việc phân tích cấu trúc và thành phần của các nguyên tố trong nghiên cứu vật liệu khoáng vật.

Các kết quả phân tích LT đã cho thấy ảnh hưởng của nguyên tố sắt đến thời gian hủy positron (làm ngắn thời gian hủy).

Các kết quả phân tích DB cho thấy ảnh hưởng của nguyên tố sắt đến tham số S do lớp vỏ điện tử 3d chưa đầy gây ra.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Brusa R. S., Deng W., Karwasz G. P., Zecca A. (2002), "Doppler-broadening measurements of positron annihilation with high-momentum electrons in pure elements", *Nucl. Inst. and Methods in Phys. Res.*, B194, 519-531.
2. Dung T. Q., Lázár K., Havancsák K., Kajcsos Z. S. (2012), "o-Ps lifetimes in iron containing micro- and mesoporous media", *KFKI Res. Inst. for Part. Nucl. Phys.*
3. Ito K., Nakanishi H., Ujihira Y. (1999), "Extension of the equation for the annihilation lifetime of orthopositronium at a cavity larger than 1 nm in radius", *Phys. Chem.*, B103, 4555-8.
4. Kajcsos Z. S., "Possibilities of positron annihilation techniques in the study of porous solids and zeolites", *KFKI Res. Inst. for Part. Nucl. Phys.*
5. Kajcsos Z. S., Liskay L., Duplâtre G., Varga L., Lohonyai L., Kosanovic C., Bosnar S., Subotic B., Lázár K., Bosnar D., Havancsák K., Gordo P. M. (2009), "Critical parameters of positron and positronium annihilation in granular and porous solid: ionic crystals and zeolites", *Phys. Status Solidi*, 6(11), 2540-2545.
6. Klaehn J. M. U., Quarles C. A. (1999), "Positron annihilation spectroscopy of sandstone and carbonate rocks", *Applied phys.*, 86.
7. Li Y., Feng Z., Y., Sun K., Zhang L., Jia G., Yang Q., Li C. (2005), "Direct synthesis of highly ordered Fe-SBA-15 mesoporous materials under weak acidic conditions", *Microporous and mesoporous materials*, 84, 41-49.
8. Sousa A., Souza K. C., Reis S. C., Sousa R.G., Windmoller D., Machado J.C., Sousa E.M.B. (2008), "Positron annihilation study of pore size in ordered SBA-15", *Non-Crystalline Solid*, 354, 4800-4805.
9. Tao S. J. (1972), "Positronium annihilation in molecular substances", *Chem. Phys.*, 56-5499.
10. Zhao D. Y., Yang P. D., Huo Q. S., Chmelka B. F., Stucky G. D. (1998), "Curr opin solid state mater science", 3(1), III-21.

(Ngày Tòa soạn nhận được bài: 29-8-2012; ngày phân biện đánh giá: 09-10-2012;
ngày chấp nhận đăng: 23-10-2012)