Wykorzystanie spektroskopii czasów życia pozytonów do badania struktury materiałów mezoporowatych oraz procesów zachodzących w ich porach

Cykl prac stanowiący podstawę postępowania habilitacyjnego złożony jest z 17 publikacji naukowych [1-17] poświęconych tematowi "Wykorzystanie spektroskopii czasów życia pozytonów do badania struktury materiałów mezoporowatych oraz procesów zachodzących w ich porach". Obydwa zastosowania spektroskopii czasów życia pozytonów są ściśle powiązane, gdyż badania struktury materiałów muszą być odniesione do wyników innych metod, głównie bazujących na analizie wpływu struktury i rozmiarów porów na przebieg procesów fizykochemicznych w nich zachodzących. Prace dotyczą zarówno zastosowania spektroskopii czasów życia pozytonów (z ang. PALS) jako metody porozymetrycznej, jak i wiarygodności wyników uzyskanych innymi metodami, za pomocą których weryfikowane są otrzymane wyniki. Aby osiągnąć cele przedstawione powyżej, niezbędne okazały się badania dotyczące mechanizmów zjawisk takich jak anihilacja pozytu lub adsorpcja gazów, które również zostały przedstawione w omawianych pracach. Ogólnym celem badań wchodzących w skład cyklu prac jest poznanie i opis zjawisk towarzyszących anihilacji pozytu w mezoporach w zakresie, który pozwoli stosować PALS jako metodę porozymetryczną.

Wprowadzenie

Pierwsze zastosowania spektroskopii czasów życia pozytonów (PALS) do badania materiałów mezoporowatych (średnica porów w zakresie 2-50 nm) datują się na lata 60-te i 70-te ubiegłego wieku [18-20]. Jednak dopiero na przełomie XX i XXI wieku zaproponowane zostały modele [21-23] pozwalające powiązać średni czas życie orto-pozytu (o-Ps) z rozmiarem poru, w którym jest on spułapkowany. Dzięki temu, możliwe było ilościowe szacowanie rozmiarów porów i rozwój PALS jako metody porozymetrycznej. Jednak już po kilku latach pojawiły się wątpliwości dotyczące uzyskiwanych wyników [1, 24-27]. Dotyczyły one zarówno zależności między średnim czasem życia pozytu a rozmiarem poru, jak i numerycznych metod opracowania widm czasów życia pozytonów, pozwalających wyznaczać wartości średnich czasów życia.

Przedstawione powyżej obiekcje stały się inspiracją do podjęcia prowadzonych przeze mnie badań. Początkowo dotyczyły one matematycznego problemu poprawności numerycznej analizy widm PALS, gdy analiza będąca problemem odwrotnym należy do zagadnień źle postawionych (ang. ill-posed) [2]. Wkrótce jednak pojawiły się również wątpliwości dotyczące fizycznego aspektu analizy danych, jakim jest wybór modelu wiążącego średni czas życia pozytu z rozmiarem poru [3, 28]. Kolejne zastrzeżenia dotyczyły parametru Δ określającego głębokość wnikania funkcji falowej orto-pozytu poza granice studni potencjału, w której o-Ps jest spułapkowany. Okazało się, że uniwersalna wartość Δ = 0.166 nm stosowana zwyczajowo w przypadku mniejszych wolnych objętości musi być w materiałach porowatych dobierana do każdej klasy materiałów [6, 10]. Ponieważ parametr ten określany jest empirycznie, zaproponowaliśmy metodę jego oszacowania na podstawie pomiaru zależności temperaturowej w badanym materiale [13]. Konsekwencją zastosowania tej metody jest możliwość określania składu chemicznego powierzchni dla materiałów hybrydowych o charakterze kompozytów. Oprócz ogólnej zależności między natężeniem składowych o-Ps i powierzchnią porów [29], wykorzystywane dotychczas modele nie obejmowały oszacowania koncentracji porów o danych rozmiarach, co można zrobić na podstawie natężeń składowych o danych czasach życia, w widmie czasów życia pozytonów. W związku z tym na bazie podstawowego modelu dyfuzji pozytonów zaproponowałem schemat obliczeniowy pozwalający określać względną koncentrację porów [5-7, 9]. Połączenie PALS oraz opisanych powyżej modeli skutkuje utworzeniem metody porozymetrycznej opartej na zjawisku anihilacji pozytonów.

Stosowane dotychczas modele zazwyczaj opierały się na założeniu, że skrócenie średniego czasu życia orto-pozytu spułapkowanego w wolnej objętości w stosunku do wartości obserwowanej w próżni zdeterminowane jest wyłącznie przez zjawisko pick-off. Zjawisko to polega na anihilacji pozytonu związanego w pozycie z elektronem o spinie antyrównoległym z otaczającego go ośrodka, zamiast ze związanym z nim elektronem o spinie równoległym. Jednak procesy konkurencyjne dla pick-off niejednokrotnie nie mogą zostać pominiete. Czesto ograniczają one zakres zastosowań porozymetrii pozytonowej, chociaż w pewnych przypadkach mogą zostać wykorzystane do rozszerzenia możliwości tej metody. Dowodem na występowanie innych niż pick-off procesów są rozbieżności wyników eksperymentalnych z przewidywaniami modeli opartych na procesie pick-off [4, 8, 12]. Mimo, że procesy konkurencyjne dla pick-off były badane, ich ilościowy opis nie dał zadowalających rezultatów. Przykładem może być tu gaszenie pozytu na skutek spinowej konwersji orto-para w wyniku oddziaływania z paramagnetycznymi molekułami (najczęściej tlenu) [30]. Dopiero zaproponowane przez mnie uwzględnienie oddziaływania molekuł zaadsorbowanych na powierzchni porów pozwoliło zmodyfikować model anihilacji pick-off w sposób dający zgodność z eksperymentem [12]. Innym zjawiskiem mającym wpływ na średni czas życia pozytu jest migracja o-Ps pomiędzy wolnymi objętościami o różnych rozmiarach. W tym przypadku wymagana jest gruntowna modyfikacja założeń, na podstawie których wyznaczany jest przewidywany średni czas życia ortopozytu. Na drodze do niej koncentrowałem się na wskazaniu efektów zjawiska migracji oraz wynikających z niej możliwości uzyskania dodatkowych informacji o badanym materiale [15, 17].

Równolegle do postępów w metodach analizy wyników oraz ich interpretacji wykonywaliśmy badania różnorodnych materiałów porowatych [5, 9-11, 15, 17]. W większości były to struktury uzyskane na drodze nowatorskich syntez nowych [9, 10] lub modyfikacji już istniejących materiałów [11, 15]. Wyniki porozymetrii pozytonowej były zazwyczaj porównywane z rezultatami innych metod badawczych, takich jak pomiar izoterm adsorpcji/desorpcji azotu w 77K, temperaturowo programowaną desorpcję n-heptanu i toluenu, transmisyjną i skaningową mikroskopię elektronową, mikroskopię sił atomowych. Pozwalało to na ocenę poprawności wyników i ograniczeń metody opartej na PALS. Podczas tego typu porównań zaczęły pojawiać się wątpliwości dotyczące wiarygodności niektórych wyników sorpcyjnych metod porozymetrycznych. Stało się to inspiracją dla serii badań przebiegu adsorpcji i desorpcji w materiałach o różnych rozmiarach i kształtach porów [7, 14, 31]. Badania te pozwoliły prześledzić zmiany rozmiarów i objętości wolnych przestrzeni podczas adsorpcji lub desorpcji n-heptanu wybranego jako adsorbat. Jest to unikalna własność porozymetrii

pozytonowej, która pozwala wykonywać bezpośrednie pomiary tych wielkości *in situ* dając większe możliwości niż metody niskokątowego rozpraszania promieniowania X (SAXS) lub neutronów (SANS).

Metodyka badań

Numeryczna analiza wyników

Widmo czasów życia pozytonów (rys. 1) przedstawia prawdopodobieństwo anihilacji pozytonu po czasie t. Jest ono określane eksperymentalnie w wyniku pomiaru czasu życia od kilkuset do kilkudziesięciu milionów pozytonów i przyporządkowaniu każdego z wyników odpowiedniemu przedziałowi czasowemu (tzw. kanałowi). Uzyskana liczba zliczeń *N* dla każdego kanału jest proporcjonalna do prawdopodobieństwa anihilacji pozytonu w danym przedziale czasu.

Matematycznie widmo czasów życia pozytonów można opisać wzorem

$$N(t) = N_0 \int_0^\infty R(t - t') Z(t') dt' + T$$
(1)

jako splot funkcji zdolności rozdzielczej *R* spektrometru koincydencji opóźnionych z funkcją opisującą zależność prawdopodobieństwa anihilacji pozytonu od czasu jego życia Z(t), pomnożony przez całkowitą liczbę zliczeń N_0 i powiększony o stałe tło koincydencji przypadkowych *T*. Ponieważ prawdopodobieństwo anihilacji pozytonu jest stałe w czasie zależność Z(t) jest zależnością eksponencjalną.



Rys. 1 Doświadczalne widma czasów życia pozytonów w porowatym kompozytowym materiale polimerowokrzemionkowym (niebieskie) oraz porowatej krzemionce (czerwone). Składowe o najdłuższym czasie życia z tłem koincydencji przypadkowych zostały oznaczone zakreskowanymi obszarami. Rysunek z pracy [15].

Zazwyczaj pozytony anihilują w wyniku różnych procesów, o różnych stałych zaniku w czasie, stąd funkcja Z(t) jest sumą *n* składowych o różnych średnich czasach życia τ_i , z których każda ma inny względny wkład do widma I_i

$$Z(t) = \sum_{i=1}^{n} \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right).$$
(2)

Standardowa metoda analizy widm czasów życia polega na utworzeniu krzywej opisującej kształt widma z powyższych funkcji oraz dopasowaniu jej parametrów metodą minimalizacji sumy kwadratów odchyleń funkcji od punktów doświadczalnych (χ^2). Zazwyczaj używane są do tego celu dedykowane programy takie jak LT [32] lub PALSfit [33]. Ograniczeniem tej metody jest konieczność odgadnięcia postaci dopasowywanej funkcji: liczby składowych i funkcji Gaussa, którymi standardowo przybliżana jest zdolność rozdzielcza spektrometru. Sprawdza się ona, gdy widma są niezbyt skomplikowane (2-4 składowe) lub poszukujemy względnych zmian w serii widm. Niestety w przypadku materiałów porowatych uzyskujemy bardzo złożone widma czasów życia pozytonów. Zazwyczaj aby uzyskać dobre dopasowanie konieczne jest założenie co najmniej 5-7 składowych. Składowe te, często charakteryzują się szerokim rozkładem wartości τ_i wokół wartości średniej. Taki rozkład nie pozwala w zadowalający sposób przybliżyć składowej pojedynczą funkcją eksponencjalną. Program LT daje możliwość wprowadzenia rozkładu średnich czasów życia opisanego funkcją lognormalną, którego parametrami dopasowania są wartość średnia oraz szerokość rozkładu. Jednak dopasowanie kształtu pojedynczego wierzchołka, którym jest widmo czasów życia (rys. 1), z użyciem około dwudziestu swobodnych parametrów skutkuje zazwyczaj problemami ze znalezieniem globalnego minimum χ^2 . Jest to znacznie mniej kłopotliwe w przypadku analizy widm wymagających tylko kilku parametrów (np. widm metali, kryształów molekularnych lub polimerów), gdzie wymagana jest znacznie mniejsza liczba zliczeń w widmie. Natomiast analiza widm czasów życia pozytonów dla materiałów porowatych w sytuacji, gdy średnie czasy życia przekraczają nawet o trzy rzędy wielkości szerokość funkcji zdolności rozdzielczej (FWHM) pozwala na pewne uproszczenia. Możliwe jest niedokładne odwzorowanie kształtu funkcji zdolności rozdzielczej oraz ustalenie stałej wartości mało istotnych parametrów (np. czasu życia para-pozytu), czego nie można zrobić, gdy średnie czasy życia są porównywalne z FWHM.

Kolejną niedogodnością jest brak minimum w zależności χ^2 od liczby składowych, tzn. dodawanie kolejnych składowych prowadzi praktycznie zawsze do zmniejszenia χ^2 . Utrudnia to znacznie wiarygodne odwzorowanie kształtu widma w sytuacji gdy brak jest przesłanek fizycznych ograniczających liczbę składowych. Rozwiązaniem jest użycie metody analizy nie wymagającej założenia z góry liczby składowych. Takie możliwości dają algorytmy wykorzystane w programach MELT [34] i CONTIN [35]. Szczególnie obiecujący jest program MELT, który do wyboru najlepszego dopasowania wykorzystuje nie tylko test χ^2 , ale również twierdzenie Bayesa. Inaczej niż w LT, gdzie dla każdej założonej składowej określane są odpowiadające jej średni czas życia i natężenie, wynikiem analizy MELT jest rozkład natężeń na zadanej siatce średnich czasów życia. Siatka jest zbiorem krzywych opisujących składowe o średnich czasach życia różniących się od siebie o zadany krok. Ponieważ siatka złożona jest zazwyczaj z kilku tysięcy krzywych, uzyskiwany dyskretny histogram natężeń dobrze przybliża rozkład ciągły (rys. 2).



Rys. 2 Rozkład natężeń składowych o-Ps w porowatym kompozytowym materiale polimerowo-krzemionkowym (niebieskie) oraz porowatej krzemionce (czerwone) uzyskany w wyniku analizy widm z rys. 1. Rysunek z pracy [15].

MELT został opracowany dla widm złożonych ze składowych o stosunkowo krótkich, średnich czasach życia, które zazwyczaj nie przekraczają jednej nanosekundy [34]. Zastosowanie MELT do analizy widm uzyskiwanych podczas badań polimerów, gdzie mierzone są średnie czasy życia rzędu kilku nanosekund, została poprzedzona szczegółowymi testami [36, 37], które wskazały ograniczenia programu. Początkowe trudności w zastosowaniu MELT do widm czasów życia pozytonów zmierzonych dla materiałów porowatych wykazały konieczność wykonania analogicznych testów. W tym celu wykonałem analizy symulowanych widm wzorowanych na rezultatach pomiarów otrzymywanych dla materiałów porowatych [2]. Aby było to możliwe, konieczne stało się odrzucenie standardowych metod określania funkcji zdolności rozdzielczej i zera czasu zaimplementowanych w MELT. Dostępna w Internecie wersja podstawowa MELT została zmodyfikowana zgodnie z założeniami przedstawionymi dla wersji 4.0 [38], umożliwiającymi podanie położenia zera czasu oraz założenie bardziej skomplikowanej funkcji zdolności rozdzielczej. Kod programu został także zoptymalizowany pod kątem wykorzystania pamięci operacyjnej komputera. Umożliwiło to analizę widm mieszczących się w około 10 000 kanałów, co jest niezbędne, gdy analizowane widma zawierają składowe o szerokim przedziale średnich czasów życia. Między innymi porównane zostały wyniki uzyskane za pomocą LT bez uwzględniania dyspersji i po jej założeniu oraz wyniki MELT (rys. 3).



Rys. 3 Rozkład natężeń w funkcji średniego czasu życia uzyskany w wyniku analizy symulowanych widm o rozkładzie opisanym linią przerywaną. (a) Składowe w postaci funkcji delta dopasowane za pomocą LT. (b) Składowe w postaci funkcji delta plus dwie składowe długożyjące w postaci rozkładu lognormalnego dopasowane za pomocą LT. (c) Histogram otrzymany za pomocą programu MELT. Całkowita liczba zliczeń w symulowanych widmach wynosiła 10⁶ - 10⁸ zgodnie z opisami na rysunkach. Składowe w postaci funkcji delta zostały przedstawione jako rozkłady lognormalne z odchyleniem standardowym 1% aby możliwe było porównanie natężeń poszczególnych składowych. Rysunek z pracy [2].

Uzyskane rezultaty pozwoliły stwierdzić, że znaczny wpływ na wyniki ma liczba zliczeń zarejestrowanych w widmie. W odróżnieniu do widm o mniejszej liczbie składowych, gdzie za wystarczające uznaje się ok. 10⁶ zliczeń, w materiałach porowatych dopiero powyżej 10⁷ zliczeń można uzyskać akceptowalną zgodność wyników z założonymi średnimi czasami życia. W przypadku obecności składowych z rozkładem średnich czasów życia analiza bez założenia takiego rozkładu skutkuje systematycznym błędem. Jednak nawet założenie więcej niż jednej składowej z rozkładem w

analizie LT nie daje zadowalających wyników. Dopiero MELT pozwala uzyskać wystarczające przybliżenie symulowanych założeń. Jednak w tym przypadku pozostaje problem doboru wartości parametru maksymalnej entropii odpowiedzialnego za szerokość rozkładów. Analizy widm materiału MSSQ [2] nie dają jednoznacznej odpowiedzi czy obecny jest tam pojedynczy szeroki rozkład rozmiarów porów, czy raczej kilka składowych o węższych rozkładach. W wyniku ilościowej analizy wyników testów [2] oraz analiz serii widm tego samego materiału w różnych temperaturach [1, 2, 6] udało się sformułować istotne wnioski dotyczące pomiaru i analizy widm:

- Niedokładne dopasowanie funkcji zdolności rozdzielczej ma znikome znaczenie dla określenia parametrów składowych długożyciowych. Wynika stąd, że wskazane jest zwiększenie szybkości zliczania kosztem szerszej i bardziej skomplikowanej funkcji zdolności rozdzielczej.
- Poziom tła zliczeń przypadkowych ma kluczowe znaczenie dla wartości średnich czasów życia, gdy wynosi ona kilkadziesiąt lub więcej nanosekund. W szczególności poziom tła wpływa na szerokość rozkładów średnich czasów życia. Dlatego istotne jest uzyskanie dobrej liniowości spektrometru. Poziom tła ma większy wpływ na wyniki LT niż na wyniki MELT.
- Gdy liczba zliczeń w analizowanej składowej jest zbyt mała, LT podaje zawyżone wartości szerokości rozkładu średnich czasów życia, podczas gdy MELT zaniżone.
- Średnia wartość czasu życia o-Ps podawana przez LT może znacznie odbiegać od wartości w maksimum rozkładu przy szerokim, z założenia asymetrycznym rozkładzie.

Modele anihilacji pick-off

W materiałach porowatych, o rozmiarach porów znanych na podstawie innych metod, obserwowane są nadspodziewanie krótkie średnie czasy życia orto-pozytu w porównaniu z przewidywaniami klasycznego modelu Tao-Eldrupa [39, 40], który opisuje anihilację orto-pozytu w wyniku procesu pick-off (rys. 4). Dopiero opracowanie modelu, który uwzględnia obsadzenie przez pozyt stanów wzbudzonych w studni potencjału [21], pozwoliło wytłumaczyć wartości średnich czasów życia w porach. Model ten bazuje na modelu Tao-Eldrupa, który ma na celu odtworzenie średniego czasu życia pozbawionej struktury wewnętrznej cząstki o-Ps spułapkowanej w studni potencjału. Szybkość anihilacji o-Ps zależy od prawdopodobieństwa znalezienia go poza granicami pustej przestrzeni, gdzie dostępne są elektrony o antyrównoległym spinie. Nowością w rozszerzonym modelu jest wzięcie pod uwagę prawdopodobieństwa, że w wyniku wzbudzeń termicznych orto-pozyt obsadza stany energetyczne w studni potencjału wyższe niż podstawowy. Prawdopodobieństwo wnikania o-Ps do ośrodka, a tym samym jego stała zaniku jest wówczas większa niż w stanie podstawowym, co skutkuje skróceniem średniego czasu życia. Rozszerzony model dziedziczy przybliżenia i uproszczenia modelu Tao-Eldrupa, takie jak założenie nieskończonej studni potencjału poszerzonej o empirycznie określoną wartość Δ oraz przybliżenie stałej anihilacji w wyniku pick-off $\lambda_b \approx 2 \text{ ns}^{-1}$, wynikające z uśrednienia po stanach orto i para z odpowiednimi wagami. Mimo tak znacznych uproszczeń uzyskiwane wyniki dosyć dobrze zgadzają się z wieloma wynikami doświadczalnymi (rys. 4).



Rys. 4 Średni czas życia o-Ps w funkcji promienia wolnej objętości w 293 K obliczony przy wykorzystaniu różnych modeli pick-off. Krzywe modelowe zostały porównane do zmierzonych dla porowatych krzemionek danych eksperymentalnych pochodzących z (a) [19, 20] skorygowanych zgodnie z [23] oraz [24, 41, 42] (b) [26, 43, 44]. Zależność między bokiem sześcianu/kanału o przekroju kwadratowym a promieniem sfery/cylindra wynosi a = 2R. Rysunek z pracy [3].

Rozszerzony model Tao-Eldrupa wymaga rachunków numerycznych co czyni go niezbyt wygodnym w stosowaniu. Zapewne to stało się przyczyną poszukiwania prostszych rozwiązań. Został między innymi zaproponowany model, w którym sferyczną lub cylindryczną wolną objętość zastąpiono sześcianem lub kanałem o kwadratowym przekroju [23]. Inne podejście było zmodyfikowaną wersją klasycznego przybliżenia odbijającej się cząstki, w którym jest ona zastąpiona pakietem falowym o skończonych rozmiarach [22]. Ponieważ publikacje prezentujące te modele nie zawierały porównania z wynikami bazującymi na innych modelach, zebraliśmy dostępne dane doświadczalne, które następnie porównaliśmy z wynikami poszczególnych modeli [3] (rys. 4). Wyniki pozwoliły stwierdzić, że:

- Klasyczny model odbijającej się cząstki (prawdopodobieństwo anihilacji jest proporcjonalne do liczby zderzeń o-Ps ze ścianami poru) daje dobre przybliżenie tylko dla dużych porów (*R* > 10 nm).
- Model pakietu falowego [22], którego parametry empiryczne dopasowane zostały do nieprawidłowych danych doświadczalnych daje znacznie zaniżone wyniki. Korygowanie tych parametrów jest niecelowe, ponieważ nie może on zostać zastosowany do całego przedziału obserwowanych średnich czasów życia.

- W modelach uwzględniających energetyczne stany wzbudzone w zakresie mezoporów (R > 1 nm) uzyskiwane są zbliżone wyniki niezależnie od założenia kształtu kulistego lub sześciennego. Jednak w zakresie mikroporów (R < 1 nm) rozbieżność średnich czasów życia przekracza nawet 20%.
- Bardzo duże znaczenie ma wybór pomiędzy kształtem wolnej objętości zamkniętym (kula, sześcian), kanałowym lub warstwowym. W przypadku porów otwartych, analogicznie jak w metodzie sorpcji azotu, zazwyczaj najlepszym przybliżeniem jest kanał.

Aby ułatwić korzystanie z wyników rozszerzonego modelu Tao-Eldrupa ze sferyczną/cylindryczną wolną objętością, opracowałem, a następnie opublikowałem w Internecie program napisany w środowisku MATLAB [45]. Program ten pozwala obliczać średnie czasy życia dla wszystkich proponowanych w modelach kształtów wolnych objętości oraz dowolnie dobierać parametr empiryczny Δ .



Rys. 5 Średni czas życia długożyciowej składowej w funkcji temperatury dla (a) szkła Vycor, (b) krzemionki zsyntetyzowanej na bazie polimerowej matrycy. Puste symbole – średni czas życia w wierzchołku rozkładu, pełne symbole – wartość średnia rozkładu. Linie zostały wyznaczone na podstawie rozszerzonego modelu Tao-Eldrupa przy założeniu (a) R = 1,70 nm, (b) R = 1,30 nm. Rysunek z pracy [1].

Z rozszerzonego modelu Tao-Eldrupa wynika zależność średniego czasu życia od temperatury, spowodowana zmieniającym się z temperaturą prawdopodobieństwem obsadzenia stanów wzbudzonych cząstki w studni potencjału. Wyniki doświadczalne potwierdzają przewidywaną tendencję świadcząc o słuszności założeń modelu. Jednak ilościowe porównanie przewidywań modelu z obserwowanymi średnimi czasami życia niejednokrotnie ujawnia znaczne różnice między tymi wartościami, nawet jeżeli zostaną uwzględnione rozbieżności między wartością średnią i maksimum rozkładu średnich czasów życia (rys. 5). W niektórych przypadkach zaobserwowane niezgodności mogą zostać wytłumaczone inną niż założona geometrią porów (rys. 5a), lecz w wielu przypadkach rozbieżności są zbyt duże aby wystarczyła korekta kształtu poru (rys. 5b). Szczególnie charakterystyczne wydłużenie średniego czasu życia w niskich temperaturach wymaga uwzględnienia procesów innych niż pick-off. Problem ten będzie rozważany w dalszej części obecnego opracowania.

Innym czynnikiem, który może prowadzić do niezgodności przewidywań modelu i wyników doświadczalnych jest nieprawidłowa wartość parametru Δ . Wartość Δ = 0,166 nm, wyznaczona dla małych wolnych objętości głównie na podstawie badań materiałów organicznych [46], okazała się nieprawidłowa dla materiałów porowatych opartych na krzemionce. Znacznie lepszą zgodność modelu z doświadczeniem uzyskano w tym przypadku dla wartości Δ = 0,19 nm [21] lub Δ = 0,18 nm

[23]. Dowodzi to, że wartość Δ nie jest uniwersalna i może być stała jedynie w obrębie ograniczonej klasy materiałów o zbliżonej gęstości elektronowej. Zatem konieczne staje się dostosowanie tego parametru do badanego materiału. Niestety często trudno jest uzyskać serię wykonanych z tego samego materiału próbek o różnych rozmiarach porów, która jest niezbędna do kalibracji na zasadzie przedstawionej na rys. 4. Dlatego zaproponowaliśmy wykorzystanie przedstawionych powyżej własności pozytu spułapkowanego w studni potencjału, aby wykonywać kalibrację parametru Δ opierając się na wynikach zależności średniego czasu życia od temperatury [6, 13, 47]. Metoda testowana była na porowatych polimerach oraz polimerowo-krzemionkowych materiałach kompozytowych (rys. 6), dla których zależności temperaturowe nie wykazywały rozbieżności z modelem (rys. 5). Uzyskane wyniki pozwoliły stwierdzić zróżnicowanie wartości Δ od 0,15 nm dla materiałów polimerowych po 0,165 nm, gdy na powierzchni porów wzrastał udział krzemionki (tabela 1). Zaobserwowana zależność świadczy o możliwości zastosowania PALS jako próbnika nie tylko rozmiaru porów, ale również względnych zmian gęstości elektronowej materiału budującego ich ściany, od której zależy wartość Δ. Interpretacja tych wyników może pozwolić na określanie zmian składu materiału w trakcie jego modyfikacji lub degradacji w niesprzyjającym środowisku. Jednocześnie określono rozmiary porów, których nie udało się w wiarygodny sposób zmierzyć za pomocą innych metod (np. wskutek niezamkniętej pętli histerezy izoterm azotu).

Tabela 1 Promienie mezoporów oraz wartości parametru Δ wyznaczone w wyniku dopasowania krzywej uzyskanej na podstawie rozszerzonego modelu Tao-Eldrupa do danych doświadczalnych przedstawionych na rys. 6b. Tabela z pracy [13].

Nazwa próbki	R, nm	Δ, nm				
składowa z rozkładem (średnia wartość czasu życia)						
XAD7HP	2,57(36)	0,154(10)				
XAD-SiA	2,05(24)	0,157(10)				
XAD-SiB	2,50(27)	0,165(11)				
składowa dyskretna						
XAD7HP	2,67(8)	0,154(2)				
XAD-SiA	2,24(5)	0,160(2)				
XAD-SiB	2,57(7)	0,164(2)				



Rys. 6 Zależność od temperatury średniego czasu życia τ, natężenia I oraz szerokości rozkładu długożyciowej składowej σ w (a) kopolimerze porowatym (b) polimerze (kwadraty), materiale kompozytowym zsyntetyzowanym w środowisku kwaśnym (diamenty) i zasadowym (koła). Symbole pełne – wartości wyznaczone za pomocą programu LT, symbole otwarte – za pomocą MELT. Linie zostały wyznaczone na podstawie rozszerzonego modelu Tao-Eldrupa. Rysunki z prac (a) [6], (b) [13].

Zależność natężenia składowych od objętości porów

Sama znajomość zależności między średnim czasem życia o-Ps a rozmiarami wolnej objętości, nie jest wystarczająca do określenia rozkładu rozmiarów porów, będącego standardowo wynikiem metod porozymetrycznych. W tym celu konieczne jest znalezienie zależności między natężeniem składowych o-Ps, a objętością porów (przy założeniu ich kształtu, cylindrycznego w dalszych rozważaniach). Dlatego w oparciu o wcześniejsze koncepcje dotyczące tego tematu [48, 49] zaproponowano model [5-7, 9], który uwzględnia:

- prawdopodobieństwo pułapkowania Ps w porach o danym rozmiarze,
- nieliniową zależność między rozmiarem porów a średnim czasem życia o-Ps.

W ramach dyskutowanego modelu objętość porów na jednostkę średnicy jest dana iloczynem:

$$\frac{dV}{dD} = \frac{dC}{dD}V(D),$$
(3)

gdzie:

dC/dD – liczba (koncentracja) porów na jednostkę średnicy,

 $V(D) = \pi (D/2)^2 L$ – objętość cylindrycznego pora o średnicy *D* i długości *L*.

Wiedząc, że natężenie o-Ps anihilującego w porach o średnicy D jest zależne od:

- liczby porów,
- prawdopodobieństwa pułapkowania w nich o-Ps,
- zasięgu pozytonów

możemy zapisać zależność wiążącą koncentrację z natężeniem o-Ps:

$$\frac{dC}{dD} \propto \frac{\frac{dI}{dD}}{\sigma(D)r},$$
(4)

gdzie:

dl/dD – rozkład natężenia o-Ps na jednostkę średnicy pora,

 $\sigma(D) = (2/3)\pi (D/2)^2 - \text{przekrój czynny na pułapkowanie Ps w cylindrycznych porach o średnicy D,}$

r – średni zasięg, z którego pozytony mogą dotrzeć do pora.

Ponieważ z eksperymentu uzyskujemy rozkład natężenia o-Ps na jednostkę średniego czasu życia, należy uwzględnić nieliniową zależność miedzy średnim czasem życia o-Ps a średnicą poru, która dana jest przez rozszerzony model Tao-Eldrupa:

$$\frac{dI}{dD} = \frac{dI}{d\tau} \frac{d\tau}{dD},\tag{5}$$

gdzie:

dl/dt – eksperymentalny rozkład natężenia o-Ps na jednostkę średniego czasu życia,

 $d\tau/dD$ – pochodna zależności uzyskanej na podstawie rozszerzonego modelu Tao-Eldrupa.

Uwzględniając zależności 4 i 5 oraz zakładając, że *r* i *L* są niezależne od średnicy pora otrzymujemy prostą relację:

$$\frac{dV}{dD} \propto \frac{dI}{d\tau} \frac{d\tau}{dD},$$
(6)

zgodnie z którą objętość porów na jednostkę średnicy zależy od iloczynu natężenia o-Ps oraz pochodnej $d\tau/dD$ (rys. 7). Ta ostatnia zależność pozwala poczynić istotną obserwację: to samo względne natężenie dwóch składowych o-Ps anihilującego w porach o rozmiarach około 2 nm oraz np. 10 nm oznacza kilkukrotnie większą objętość mniejszych porów.



Rys. 7 Pochodna zależności średniego czasu życia od średnicy pora wyznaczonej na podstawie rozszerzonego modelu Tao-Eldrupa przy założeniu cylindrycznego kształtu porów oraz Δ = 0,166 nm. Rysunek z pracy [11].

Dzięki wykorzystaniu zależności uzyskanej z rozszerzonego modelu Tao-Eldrupa (rys. 4) oraz powyższej relacji (rys. 7) możliwe jest wyznaczenie rozkładu rozmiarów porów. Przykładowo z wyników przedstawionych na rys. 2 uzyskuje się zależność przedstawioną na rys. 8a. Interpretując wyniki eksperymentu należy uwzględnić możliwe zniekształcenia powstałe podczas analizy danych. Na rys. 8b przedstawione są dwa nieco różne wyniki uzyskane dla tej samej próbki, które ilustrują tendencję MELT do podziału szerokiego rozkładu na serię węższych wierzchołków.



Rys. 8 Rozkład objętości porów w funkcji ich rozmiaru (a) w porowatym kompozytowym materiale polimerowokrzemionkowym (niebieskie) oraz porowatej krzemionce (czerwone) uzyskany na podstawie rozkładów natężeń z rys. 2, (b) w porowatym polimerze uzyskany na podstawie dwóch kolejnych pomiarów. Rysunki z pracy [15].

Do przedstawionego modelu można dodać poprawki dotyczące różnicy w wydajności detektorów na rejestrację anihilacji dwu- i trójkwantowej, jednak zaburzenie spowodowane ich brakiem jest stosunkowo niewielkie. Dotyczy ono głównie stosunku objętości małych i dużych porów i ma znikome znaczenie w sytuacji, gdy porównywane są między sobą rozkłady objętości porów w różnych próbkach. Natomiast w sytuacji, gdy istotną rolę odgrywają procesy wpływające na średni czas życia pozytu inne niż pick-off, wyniki modeli mogą być nietrafne. Mimo wszystko modele pick-off mogą być użyteczne również w takiej sytuacji, pozwalając uzyskać dodatkowe informacje na temat próbki poprzez porównanie rezultatów uzyskanych z PALS za pomocą modelu oraz oczekiwanych, np. określonych na podstawie innych metod.

Badania wykorzystujące pozyt jako próbnik

Gaszenie pozytu

Grupę procesów prowadzących do skrócenia średniego czasu życia określa się jako gaszenie pozytu. Jednym z takich procesów jest już omówione zjawisko pick-off. Dzięki niemu możliwe jest niezbędne dla porozymetrii powiązanie średniego czasu życia o-Ps z rozmiarem porów. Jednak obecność w badanym materiale centrów (np. wtrąceń) o dużej liczbie słabo związanych elektronów (występujących głównie w materiałach przewodzących, np. metalach) może znacznie skrócić średnie czasy życia o-Ps w porach. Niemożliwe staje się wówczas ich odróżnienie od innych składowych, a nawet składowej anihilacji swobodnych pozytonów. Istnieją również procesy konkurencyjne dla pick-off. Najczęściej spotykana jest konwersja spinowa orto-pozytu w krótko żyjący para-pozyt spowodowana obecnością w pobliżu pozytu molekuł o niesparowanych elektronach (np. molekuł tlenu). Gaszeniu pozytu często towarzyszy jego tłumienie, czyli zmniejszenie prawdopodobieństwa anihilacji swobodnych pozytonów.

Mimo, że wymienione powyżej czynniki znacznie utrudniają lub uniemożliwiają pomiary porozymetryczne, można je wykorzystać do badania czynnika powodującego gaszenie lub tłumienie pozytu. Tego typu badania wykonaliśmy mierząc średnie czasy życia pozytonów w kalcynowanej krzemionce porowatej typu MCM-41 [4]. Kalcynacja jest ostatnim etapem syntezy MCM-41 polegającym na usuwaniu w wysokiej temperaturze organicznej matrycy wypełniającej pory. Po tym procesie w porach pozostaje węgiel w postaci sadzy, którą usuwa się w strumieniu tlenu. Analiza wyników pomiarów PALS próbek po celowo skróconym czasie odwęglania wykazała znaczne skrócenie średniego czasu życia w stosunku do wartości obserwowanej w pozbawionym węgla materiale (rys. 9).



Rys. 9 Średni czas życia długożyciowej składowej w maksimum rozkładu w zależności od zawartości węgla w kalcynowanym MCM-41 po różnym czasie odwęglania. Rysunek z pracy [4].

Znaleźliśmy liniową zależność między zawartością węgla w próbce, a prawdopodobieństwem gaszenia pozytu spowodowanym przez jego obecność:

$$\tau_{LC}^{-1} = \tau_{LC(0\%C)}^{-1} + C \cdot \lambda_{g(1\%C)}, \tag{7}$$

gdzie:

 $\tau_{\rm LC}$ – obserwowany średni czas życia długożyjącej składowej w widmie,

 $\lambda_{o(1\%C)} = 13.6 \,\mu s^{-1} - prawdopodobieństwo gaszenia na 1% zawartości węgla,$

 $\tau_{LC(0\%C)}$ = 133 ns – średni czas życia oczekiwany dla próbki pozbawionej węgla.

Zastosowana metoda pozwala z dużą dokładnością określać stopień oczyszczenia próbki, w szczególności w zakresie niskich zawartości węgla. Dzięki temu możliwe jest zoptymalizowanie czasu odwęglania.

Gaszenie i tłumienie powstawania pozytu wykorzystaliśmy również podczas badań nanocząstek tlenku żelaza w porach MCM-41 [8]. W tym przypadku zaobserwowaliśmy zmianę średniego czasu życia o-Ps w zależności od stanu powierzchni nanocząstek żelaza (rys. 10). Po wygrzaniu próbki w próżni następuje ponad dwukrotne skrócenie średniego czasu życia długożyjącej składowej, świadczące o wzroście szybkości gaszenia pozytu. Jednocześnie widoczny jest spadek natężenia składowej, który świadczy o tłumieniu tworzenia pozytu. Przedstawione wyniki świadczą o wyspowym charakterze rozmieszczenia żelaza w porach. Zastosowanie PALS pozwala obserwować zmiany parametrów anihilacyjnych podczas wygrzewania próbki w próżni [8] oraz dynamikę zmian spowodowanych jej ponownym wystawieniem na działanie powietrza atmosferycznego (rys. 10). Interpretacja tych zmian, która zakłada powstawanie zaadsorbowanej warstwy powietrza izolującej centra odpowiedzialne za gaszenie, pozwala wyciągać na podstawie PALS wnioski dotyczące przebiegu procesu adsorpcji na nanocząstkach tlenku żelaza.



Rys. 10 Długoczasowe zmiany średnich czasów życia oraz natężeń składowych o-Ps w próbce zawierającej Fe₃O₄ osadzony w porach MCM-41. Rysunek z pracy [8].

W przedstawionych powyżej badaniach oprócz gaszenia spowodowanego przez żelazo występowała konwersja spinowa, która była odpowiedzialna za skrócenie średnich czasów życia w powietrzu. Mimo, że zjawisko to obserwowane jest już od kilkudziesięciu lat, do niedawna pozostawała nie wyjaśniona przyczyna zwiększonej szybkości gaszenia obserwowanej w małych porach. Jako alternatywa dla pół-klasycznego modelu anihilacji w powietrzu [30] zaproponowaliśmy korektę rozszerzonego modelu Tao-Eldrupa, uwzględniająca gaszenie spowodowane nie tylko powietrzem w postaci lotnej, ale również molekułami zaadsorbowanymi na powierzchni porów [12]. Zgodnie z nią szybkość anihilacji można przedstawić wzorem

$$\lambda = \lambda_{\text{ETE}} + \lambda_{\text{gas(1atm)}} + 4,5D^{-1}\lambda_{\text{gas(1atm)}},$$
(8)

gdzie:

 $\lambda_{\rm ETE}-$ szybkość anihilacji wynikająca z rozszerzonego modelu Tao-Eldrupa,

D – średnica porów w nm,

 $\lambda_{gas(1atm)} = 4,6 \ \mu s^{-1} - szybkość gaszenia pozytu w powietrzu o ciśnieniu atmosferycznym 100 kPa uzyskana poprzez dopasowanie modelu do danych doświadczalnych przedstawionych na rys. 11.$

Wyniki zaproponowanego modelu zweryfikowaliśmy eksperymentalnie poprzez wyznaczenie szybkości gaszenia różnych gazów w porach MCM-41. Aby uzyskać zależność szybkości anihilacji od ciśnienia zmodyfikowaliśmy wzór (8) do postaci:

$$\lambda = \lambda_{\rm ETE} + (1 + 4, 5D^{-1}) \lambda_{\rm gas} p,$$

gdzie:

p – ciśnienie gazu,

 $\lambda_{\rm gas}$ – szybkość gaszenia na jednostkę ciśnienia gazu.



Rys. 11 Zależność między średnim czasem życia o-Ps w powietrzu a średnicą wolnej objętości: dane doświadczalne grupy Goldańskiego [19, 20] (pełne symbole) i własne [50] (puste symbole), rozszerzony model Tao-Eldrupa z uwzględnieniem adsorpcji (linia ciągła), bez uwzględnienia adsorpcji (linia kropkowana) oraz przybliżenie klasyczne [30] (linia przerywana). Rysunek z pracy [12].

Znaleźliśmy parametry *D* i λ_{gas} dające najlepsze dopasowanie funkcji do danych doświadczalnych dla porów wypełnianych powietrzem, czystym tlenem lub azotem znajdujących się pod różnym ciśnieniem. Uzyskane wyniki (rys. 12, tabela 2) wykazują znacznie lepszą zgodność szybkości gaszenia w małych i dużych porach, niż bez uwzględnienia poprawki na adsorpcję potwierdzając słuszność założeń. Ciągle jednak widoczne są rozbieżności (np. między stałą gaszenia przez powietrze λ_{air} , a stałą wynikającą z wkładu poszczególnych gazów $\lambda_{(21\% O_2+78\% N_2)}$), które zapewne są spowodowane jeszcze jednym procesem wpływającym na średni czas życia o-Ps, a mianowicie migracją pozytu z mniejszych do większych wolnych objętości. Wskazuje na to przede wszystkim nieoczekiwany wzrost natężenia składowej anihilacji w mniejszych porach MCM-41 wywołany zwiększeniem ciśnienia tlenu. Taki wynik sugeruje zmniejszenie prawdopodobieństwa migracji pozytu do większych porów w wyniku skrócenia jego średniego czasu życia (pozyt nie zdąży opuścić porów przed anihilacją).

(9)



Rys. 12 Zależność średniego czasu życia i natężenia składowych o-Ps anihilującego w głównych porach (symbole pełne) i przestrzeniach międzyziarnowych (symbole otwarte) MCM-41 od ciśnienia tlenu (po lewej), azotu (w środku) i powietrza (po prawej). Linie są wynikiem dopasowania równania (9) do danych doświadczalnych. Rysunek z pracy [12].

Tabela 2 Stałe gaszenia przez tlen, azot i powietrze wyznaczone na podstawie dopasowania przedstawionego na rys. 12. Średnice porów zostały wyznaczone poprzez ekstrapolowanie zależności modelowej do 0 Pa. Tabela z pracy [12].

D _{ETE} , nm	λo₂, μs⁻¹ MPa⁻¹	λ ₂ , μs ⁻¹ MPa ⁻¹	λ_{air} , $\mu s^{-1} MPa^{-1}$	λ(21% O ₂ +78% N ₂), μs ⁻¹ MPa ⁻¹
2,4	180 ± 10	4,7 ± 3,5	76,5 ± 10,1	39,4 ± 3,4
24	220 ± 12	1,7 ± 0,2	47,2 ± 5,9	47,6 ± 1,9

Migracja pozytu

Zakłada się, że istniejący w ośrodku stałym orto-pozyt spułapkowany jest w studni potencjału o określonych rozmiarach, które determinują jego średni czas życia. W materiałach porowatych sytuacja może być bardziej skomplikowana, gdyż bardzo często wolne objętości mają w nich kształt kanału, wzdłuż którego pozyt ma znaczną swobodę ruchu. Może on w wyniku takiego ruchu znaleźć się w porze o innych rozmiarach. W przypadku zmniejszenia rozmiaru poru pozyt musi pokonać schodek potencjału wynikający z wyższych energii poziomów w mniejszej studni potencjału. Jednak jeżeli rozmiar poru rośnie, poziomy w nim mają niższe energie i przejście pozytu jest korzystne energetycznie. Dlatego preferowana jest migracja z porów mniejszych do większych. Migracja zniekształca wyniki porozymetryczne, gdyż w przypadku połączonych porów o różnych rozmiarach skutkuje ona zawyżonym oszacowaniem koncentracji porów o większych rozmiarach. Ponadto ubywanie pozytu z mniejszych porów w wyniku nie tylko anihilacji, ale również migracji powoduje skrócenie obserwowanego w nich średniego czasu życia. Jeżeli założymy, że powrót do mniejszych porów można zaniedbać, wartość skróconego czasu życia τ_{MC} można opisać stosując model dwustanowy [51]

$$\tau_{MC}^{\ \ -1} = \tau_{pore}^{\ \ -1} + \lambda_{escape},\tag{10}$$

gdzie

 $au_{\it nore}$ – średni czas życia obserwowany gdyby migracja nie zachodziła,

λ_{escape} – stała ucieczki pozytu z porów.

Oszacowania szybkości ucieczki z porów wykonaliśmy dla odwęglanego MCM-41 [4], w którym w wyniku procesu opróżniania porów wzrasta też prawdopodobieństwo migracji. Znając z pomiarów desorpcji azotu promień pora R = 1,22 nm, z przewidywań rozszerzonego modelu Tao-Eldrupa dla cylindrycznego pora wyznaczono średni czas życia $\tau_{pore} = 40,73$ ns oczekiwany dla pustego pora o tym rozmiarze. Pozwoliło to na podstawie wzoru (10) oszacować $\lambda_{escape} = 1,23 \ \mu s^{-1}$ w próbce po 16 godzinach odwęglania i $\lambda_{escape} = 9,13 \ \mu s^{-1}$ w próbce po 24 godzinach odwęglania.



Rys. 13 Rozkład rozmiarów porów wyznaczony z izoterm adsorpcji/desorpcji azotu za pomocą rachunku BJH (linia czerwona) oraz z widm PALS za pomocą rachunku wykorzystującego rozszerzony model Tao-Eldrupa (linia czarna) dla MCM-41 (a), MSF (b) and SBA-3 (c). Rysunek z pracy [17].

Dla materiałów klasy MCM-41 kilkakrotnie uzyskaliśmy wyniki wskazujące na obecność migracji pozytu [3, 7, 8, 12]. Wskazane stało się potwierdzenie przypuszczenia, że przyczyną wykrytych niezgodności wyników PALS z wynikami innych metod jest migracja pozytu. W tym celu wykonaliśmy badania grupy materiałów o zbliżonych kształtach i rozmiarach porów, które różniły się między sobą

głównie długością i stopniem połączenia porów z większymi przestrzeniami międzyziarnowymi [17]. Porównanie wyników porozymetrii pozytonowej oraz rozkładów porów uzyskanych na podstawie standardowej metody niskotemperaturowej desorpcji azotu wykazuje znaczne różnice w oszacowaniu objętości większych przestrzeni międzyziarnowych w stosunku do mniejszych porów głównych (rys. 13, tabela 3). Niewątpliwie migracja pozytu jest odpowiedzialna za przeszacowanie objętości większych wolnych przestrzeni. Jednak również wyniki sorpcji azotu nie są całkowicie wiarygodne, gdyż utrudniony dostęp azotu do głównych (dominujących w materiale) porów powoduje niedoszacowanie ich objętości. Każda z tych technik porozymetrycznych skutkuje zniekształceniem wyników w różnej sytuacji: PALS – gdy pory są otwarte, natomiast sorpcja azotu – gdy pory są zamknięte. Zatem można przyjąć, że obydwie metody uzupełniają się wzajemnie. Co więcej, ze stopnia rozbieżności wyników między PALS a sorpcją azotu, można wnioskować o liczbie połączeń między porami różnych rozmiarów w badanej próbce.

Tabela 3 Względna objętość głównych porów (V_p), przestrzeni międzyziarnowych (V_i) oraz stosunek objętości przestrzeni międzyziarnowych do całkowitej objętości porów wyznaczony na podstawie izoterm adsorpcji/desorpcji azotu (po lewej) oraz widm PALS (po prawej) dla próbek MCM-41, SBA-3 and MSF. Tabela z pracy [17].

	LN ₂			PALS		
	V _p , cm ³ /g	V _i , cm ³ /g	V _i /(V _p +V _i), %	V _p , a.u.	V _i , a.u.	V _i /(V _p +V _i), %
MCM-41	0,88	0,063	7	0,046 ± 0,002	0,207 ± 0,002	82 ± 1
MSF	0,69	0,016	2	0,17 ± 0,04	0,07 ± 0,03	29 ± 14
SBA-3	0,33	0,024	7	0,25 ± 0,01	0,051 ± 0,002	17 ± 1

Porozymetria pozytonowa

Podczas opracowywania przedstawionych w poprzednich rozdziałach elementów składających się na porozymetrię pozytonową wykonaliśmy badania porozymetryczne różnego rodzaju materiałów porowatych [5, 9-11, 15, 17]. Ich celem, oprócz określenia struktury materiałów uzyskanych na drodze nowatorskich metod syntezy [10, 11], była weryfikacja stosowanych metod. Było to możliwe dzięki porównaniu rezultatów różnych technik. Oprócz porozymetrii pozytonowej do badań struktury próbek stosowaliśmy pomiar izoterm adsorpcji/desorpcji azotu w 77 K, temperaturowo programowaną desorpcję n-heptanu i toluenu, transmisyjną i skaningową mikroskopię elektronową, mikroskopię sił atomowych oraz dający mniej bezpośrednie informacje – jądrowy rezonans magnetyczny. Pośród tych metod najbardziej rozpowszechnioną techniką badania rozkładu rozmiarów mezoporów jest sorpcja azotu. Jednak, podobnie jak w przypadku PALS, aby uzyskać rozkład rozmiarów porów ze zmierzonych izoterm, konieczny jest ilościowy opis procesów zachodzących podczas adsorpcji w porach o określonych rozmiarach. Modele przedstawiające przebieg adsorpcji oraz desorpcji azotu są przedmiotem licznych dyskusji, dzięki czemu funkcjonuje jednocześnie kilka metod analizy danych doświadczalnych. Niejednokrotnie ich wyniki nie są zgodne dla tego samego materiału (rys. 14a), co rodzi zapotrzebowanie na zastosowanie niezależnej techniki pozwalającej weryfikować wyniki powszechnie stosowanych metod. Metody mikroskopowe, mimo znacznego rozwoju na tym polu, zawsze pozostaną ograniczone do badania powierzchni materiału, a ich wyniki są trudne do uśrednienia w obrębie większej próbki. Natomiast wykonane pomiary PALS pozwalają stwierdzić, czy porozymetria pozytonowa, mimo że dopiero na etapie rozwoju, ma pożądane możliwości opisu struktury badanego materiału. Uzyskane wyniki pozwalają potwierdzić lub podważyć rezultaty otrzymane z adsorpcji azotu [5, 10] lub wybrać model dający najlepsze wyniki [11, 15]. Jest to szczególnie istotne w przypadku polimerów lub nietypowych materiałów kompozytowych, gdzie brak powtarzalności gałęzi adsorpcyjnej i desorpcyjnej izotermy stawia pod znakiem zapytania poprawność wyników. Nawet niezgodności pojawiające się w przypadku nie budzących wątpliwości izoterm materiałów krzemionkowych pozwalają wyciągać dodatkowe wnioski na temat ich struktury, np. wykorzystanie przedstawionych w poprzednim rozdziale wniosków dotyczących migracji, pozwala wnioskować na temat obecności w badanym materiale otwartych lub zamkniętych mezo- i mikroporów [15].



Rys. 14 Rozkład rozmiarów porów wyznaczony z izoterm adsorpcji/desorpcji azotu za pomocą rachunku BJH (linia zielona) oraz DFT (linia czerwona) oraz z widm PALS za pomocą rachunku wykorzystującego rozszerzony model Tao-Eldrupa (linia niebieska) dla porowatych polimerów (poly(TRIM), XAD7HP), kompozytowych materiałów polimerowo-krzemionkowych (poly(TRIM)-Si, SiHP-A, SiHP-B) oraz krzemionek (SiO₂, Si-A, Si-B). Rysunki z prac a) [11] oraz b) [15].

Rezultaty szeroko zakrojonych badań wykazały, że jedną z największych zalet porozymetrii pozytonowej jest możliwość wyznaczania na podstawie tego samego pomiaru wolnych objętości w dużym przedziale rozmiarów (około 0,2-100 nm) (rys. 14). Sprawia to, że jest to metoda odpowiednia do badania zarówno mezo- jak i mikroporów, co oznacza między innymi możliwość równoczesnego określania rozmiarów samych porów, jak i struktury ścian pomiędzy nimi. Przykładowo, możliwe jest dzięki temu porównanie struktury polimeru budującego ściany porów z takim samym materiałem nie zawierającym porów (rys. 15) [6]. Jest to istotne, ponieważ na tej podstawie można określić wpływ preparatyki materiału porowatego na strukturę sieci polimeru.



Rys. 15 Rozkład rozmiarów wolnych objętości w porowatym (linia czarna) i nieporowatym (linia czerwona) kopolimerze porowatym VP-DVB wyznaczony na podstawie rezultatów pomiarów PALS wykonanych w 85 K. Rysunek z pracy [6].

Kolejną zaletą porozymerii pozytonowej jest możliwość wykonywania pomiarów w szerokim zakresie temperatur, ciśnień oraz innych warunków zewnętrznych. Pozwala to określać ich wpływ na rozkład rozmiarów porów. W szczególności jest to przydatne podczas badań procesu powstawania porów w próbce (rys. 16) [4, 9], ale może być wykorzystane do badań wytrzymałości mechanicznej materiałów porowatych [52, 53] itp.



Rys. 16 Wyznaczony z rezultatów PALS za pomocą rachunku wykorzystującego rozszerzony model Tao-Eldrupa rozkład rozmiarów porów w kompozycie polimerowo-krzemionkowym VP-DVB/MCM-41 (15%) odgazowywanym przez (a) 13 godz., (b) 40 godz., (c) 95 godz., (d) 230 godz. Rysunek z pracy [9].

Badania adsorpcji i desorpcji na porowatych ciałach stałych

Możliwość wykonywania badań porozymetrycznych w obecności gazu wypełniającego pory, pozwala określać za pomocą PALS rozmiary i koncentrację wolnych objętości podczas adsorpcji i desorpcji różnego typu cząsteczek. Tego typu badania mogą pomóc lepiej poznać procesy będące podstawą sorpcyjnych metod porozymetrycznych. Jest to również szczególnie istotne dla rozwoju samej porozymetrii pozytonowej, gdyż (jak stwierdzono w poprzednim rozdziale) wyniki metod sorpcyjnych służą właśnie do weryfikacji rezultatów uzyskanych za pomocą PALS. Rozpoczęliśmy cykl badań procesów adsorpcji i desorpcji wykorzystując n-heptan jako adsorbat. Pozwoliło to na wykonanie pomiarów w całym zakresie ciśnień (do pełnej kondensacji n-heptanu) w temperaturze pokojowej [7, 14, 16]. Jako adsorbenty wybrano materiały krzemionkowe o różnych rozmiarach i strukturze porów.



Rys. 17 Natężenia (I_n), średnie czasy życia(τ_n), oraz szerokość rozkładu średnich czasów życia (σ_5) składowych o-Ps w krzemionce porowatej Si-60 w funkcji względnego ciśnienia n-heptanu (w stosunku do ciśnienia pary nasyconej) podczas adsorpcji (trójkąty skierowane w prawo) i desorpcji (trójkąty skierowane w lewo). Większe puste symbole oznaczają sorpcję z krokiem 1 kPa, mniejsze pełne symbole – sorpcję z krokiem 0,2 kPa. Rysunek z pracy [14].

Wyniki analizy widm zmierzonych przy różnych ciśnieniach n-heptanu (rys. 17) pokazują bardzo wyraźne zmiany natężenia składowych o-Ps związane z adsorpcją. Ze wzrostem ciśnienia widoczny jest zarówno ubytek wolnej objętości porów (*I*₅), jak i wzrost prawdopodobieństwa tworzenia pozytu w ciekłym n-heptanie (*I*₄). Podczas desorpcji obserwowane jest charakterystyczne przesunięcie desorpcji w stronę niższych ciśnień tworzące pętle histerezy, znane z klasycznych pomiarów adsorpcyjnych. Możliwa jest również identyfikacja pozytu lokalizującego się na granicy krzemionka – n-heptan (*I*₃). Mimo, że w tym przypadku nie widać pętli histerezy, przebiegi punktów doświadczalnych podczas adsorpcji oraz desorpcji są różne sugerując reorganizację molekuł n-heptanu przy powierzchni krzemionki, gdy pory zostaną całkowicie wypełnione alkanem. Powstawanie coraz grubszej warstwy adsorbatu (przejście od niepełnego pokrycia powierzchni, przez monowarstwę do wielowarstwy) można obserwować również na podstawie niskociśnieniowych zmian natężenia I₅, które wzrasta z ciśnieniem. Nie jest to oznaką zwiększania objętości porów, lecz zwiększającej się powierzchni na skutek wyspowego charakteru zaadsorbowanej warstwy. Można te zmiany tłumaczyć również jako skutek zmieniającego się prawdopodobieństwa tworzenia pozytu przy zmianie powierzchni z krzemionkowej na organiczną (pokrytą n-heptanem).



Rys. 18 Rozkład rozmiarów porów wyznaczony z widm czasów życia pozytonów dla (a) adsorpcji (względne ciśnienia 0,40, 0,49, 0,55, 0,61, 0,69), (b) desorpcji (względne ciśnienia 0,56, 0,48, 0,37, 0,29, 0,22) n-heptanu w krzemionce porowatej Si-60. Rysunek z pracy [14].

Mniej bezpośrednia jest interpretacja zmian średnich czasów życia podczas adsorpcji i desorpcji. Szczególnie parametry opisujące najdłuższą składową długożyciową, posiadającą stosunkowo szeroki rozkład średnich czasów życia, nie dają bezpośrednio informacji o zmianach rozmiarów wolnych objętości. Rozwiązaniem jest w tym wypadku analiza kształtu rozkładów dla różnych ciśnień równowagowych (rys. 18). Można w ten sposób zauważyć różnice między przebiegiem adsorpcji a desorpcji. Przykładowo w żelu krzemionkowym Si-60 podczas adsorpcji obserwowane jest zmniejszanie się rozmiaru porów w wyniku wzrostu grubości zaadsorbowanej warstwy (rys. 18a), natomiast podczas desorpcji najpierw opróżniane są z n-heptanu największe pory (rys. 18b). Wyniki te potwierdzają klasyczny mechanizm adsorpcji i desorpcji par lub gazów w mezoporach ciała stałego. Pomiary anihilacyjne pokazują jednak, że nie jest to mechanizm uniwersalny, gdyż w przypadku porów o wąskich wejściach (tzw. butelkokształtnych) można stwierdzić, że zamknięcie wejścia ogranicza powstawanie wielowarstwy we wnętrzu pora [16]. Mamy wtedy do czynienia z efektem blokowania porów.



Rys. 19 Zależność średnich czasów życia (τ) i natężeń (I) składowych pochodzących z anihilacji o-Ps w (a) nheptanie i (b) krzemionce porowatej MCM-41 od czasu mijającego od obniżenia ciśnienia n-heptanu z 30 mbar (symbole na lewo od 0 czasu) do 28 mbar. Trójkątami oznaczona jest składowa pochodząca z anihilacji na granicy n-heptan-krzemionka, rombami – w n-heptanie, kwadratami – w głównych porach, kołami – w przestrzeniach międzyziarnowych. Rysunek z pracy [7].

Inną interesującą zaletą PALS jest możliwość obserwowania dynamiki przebiegu procesu sorpcji [7, 54]. Jest to zagadnienie ważne z praktycznego punktu widzenia. Tego typu pomiary mogą zweryfikować, czy w zautomatyzowanych aparatach wolumetrycznych wystarczający jest zadany z góry czas ustalenia się równowagi adsorpcyjnej dla danego ciśnienia. W przypadku n-heptanu obserwowany jest nawet kilkugodzinny okres czasu upływający do osiągnięcia równowagi adsorpcyjnej przez układ (rys. 19). Jest on zależny nie tylko od rozmiaru i kształtu porów, ale również od ciśnienia, co oznacza wpływ stopnia wypełnienia porów na czas ustalania się równowagi [54]. Rezultaty pomiaru dynamiki procesu sorpcji uzyskiwane za pomocą PALS są dokładniejsze niż pomiar

zmian ciśnienia, lub objętości adsorbowanego gazu w klasycznym eksperymencie. Dodatkowo widoczne są efekty tłumienia migracji pozytu podczas blokowania wejść porów [7], co daje perspektywy dokładniejszego zbadania samego procesu migracji.

Badania wolnych objętości w porowatych ciałach stałych metodą PALS dają nowe możliwości poznawania mechanizmu sorpcji i kondensacji par wewnątrz porów. Ujawniają też szereg efektów niemożliwych do zaobserwowania za pomocą powszechnie stasowanych metod badania porowatości, które bazują na opisie zmian menisku ciekłych adsorbatów pod różnymi ciśnieniami.

Podsumowanie

Cykl prac [1-17] przedstawia badania poświęcone zastosowaniu PALS jako metody porozymetrycznej. Tematykę badań można podzielić na dwie grupy: rozwój stosowanych technik (analizy wyników i ich interpretacji) oraz ich zastosowania pozwalające na weryfikację uzyskiwanych wyników. Najważniejsze osiągnięcia uzyskane podczas badań:

- Przystosowanie programu MELT do analizy widm czasów życia pozytonów zawierających długożyciowe składowe (o średnich czasach życia do maksymalnej wartości 142 ns obserwowanej w próżni). Weryfikacja stosowanych metod analizy danych (programy MELT i LT) na symulowanych widmach o znanych składowych. Wykrycie ograniczeń tych metod, w szczególności dotyczących składowych o szerokim rozkładzie średnich czasów życia.
- Zaimplementowanie potwierdzonych doświadczalnie modeli anihilacji pick-off w środowisku programistycznym MATLAB. Pozwoliło to na wydajną pracę z modelami w szerokim zakresie rozmiarów porów.
- Wykorzystanie zależności średniego czasu życia o-Ps od temperatury do wyznaczenia wartości empirycznego parametru Δ i zastosowanie tej metody dla polimerowych i kompozytowych materiałów porowatych. Wskazanie możliwości określania względnej zmiany składu chemicznego powierzchni porów na podstawie wartości tego parametru.
- Opracowanie schematu rachunkowego umożliwiającego ilościowe określenie zależności między natężeniem składowych o-Ps a objętością porów, w których o-Ps jest spułapkowany. Doświadczalna weryfikacja wyników uzyskanych za pomocą tej metody poprzez porównanie z rezultatami innych metod porozymetrycznych.
- Wykorzystanie zjawiska gaszenia i tłumienia pozytu przez przewodzące wtrącenia do określania ich koncentracji lub czystości powierzchni.
- Uwzględnienie gaszenia pozytu wywołanego obecnością tlenu zaadsorbowanego na powierzchni porów w obliczeniach modelu pick-off uwzględniającego konwersję spinową.
- Wykazanie zniekształcenia wyników porozymetrii pozytonowej na skutek migracji pozytu między porami o różnych rozmiarach. Wskazanie możliwości weryfikacji i uzupełniania informacji o rozkładach rozmiarów porów przez porównanie wyników porozymetrii pozytonowej i metod sorpcyjnych. Zaproponowanie wykorzystania rozbieżności miedzy tymi dwoma metodami jako wskaźnika stopnia otwarcia porów.
- Zastosowanie porozymetrii pozytonowej do badania przebiegu procesu adsorpcji/desorpcji n-heptanu w materiałach porowatych. Wykazanie możliwości szczegółowego obserwowania przebiegu zjawisk zachodzących na różnych etapach tych procesów (np. powstawanie kolejnych warstw adsorbatu, wypełnienie porów o innych rozmiarach podczas kondensacji niż podczas parowania).

Przedstawione badania w większości nie wyczerpują poruszanych tematów, lecz ujawniają kolejne problemy, których rozwiązania mogą prowadzić do ulepszenia porozymetrii pozytonowej oraz pełniejszego poznania związanych z pozytem procesów zachodzących w ograniczonych przestrzeniach materiałów porowatych. Można w związku z tym wyznaczyć cele dalszych badań:

- Opracowanie i wypróbowanie lepszych metod analizy widm czasów życia pozytonów. Obiecujące wydaje się zastosowanie sieci neuronowych oraz innych niż χ² testów statystycznych. Nawiązano w tym celu współpracę z Katedrą Matematyki Stosowanej Politechniki Lubelskiej.
- Obliczenie zależności między średnim czasem życia o-Ps a rozmiarem wolnej objętości przy wykorzystaniu modelu zakładającego bardziej realistyczną skończoną studnię potencjału. Został w tym celu opracowany algorytm, którego wyniki wstępnie porównano z doświadczeniem. Występujące niezgodności wskazują na konieczność uwzględnienia dodatkowych czynników, jak np. tunelowanie przez ścianę pora.
- Wyjaśnienie niezgodności wyników eksperymentu oraz przewidywań rozszerzonego modelu Tao-Eldrupa w niskich temperaturach. Ostatnio opublikowana została praca [55], w której zaproponowano jedno z możliwych wyjaśnień niezgodności opierające się na uwzględnieniu migracji pozytu.
- Uwzględnienie w modelu opisującym zależność natężenia składowych od objętości porów zmiany wydajności detektorów w funkcji energii rejestrowanego promieniowania. Wprowadzenie możliwości wyznaczania bezwzględnej objętości porów na podstawie stosunku sumy natężeń składowych o-Ps do składowej anihilacji swobodnej.
- Zebranie danych, które pozwolą rozwinąć model anihilacji w porach wypełnionych powietrzem poprzez uwzględnienie dodatkowych czynników, np. różnego prawdopodobieństwa znalezienia się pozytu w pobliżu ściany poru i w jego centrum.
- Opracowanie kwantowomechanicznego modelu uwzględniającego migrację pozytu i jego eksperymentalna weryfikacja. Prace nad modelem zostały rozpoczęte, a w celu wykonania pomiarów weryfikujących jego przewidywania, nawiązano współpracę z Centrum Helmholtza w Dreźnie-Rossendorf. Wyniki wstępnego pomiaru wykorzystującego wiązkę ELBE wskazują na możliwość kontynuowania zaplanowanych eksperymentów.
- Zbadanie wpływu termalizacji pozytu na kształt widm czasów życia pozytonów.
- Wykorzystanie porozymetrii pozytonowej do badań *in situ* materiałów poddanych działaniu wysokich ciśnień. Wyniki pomiarów tego typu są aktualnie opracowywane.
- Badania adsorpcji przy użyciu różnych adsorbatów. Aby uzyskać możliwość wykonywania pożądanych pomiarów konstruowana jest obecnie komora pomiarowa pozwalająca na badanie adsorpcji zachodzącej w szerokim zakresie temperatur.

Literatura¹

- 1. M. Sniegocka, B. Jasinska, T. Goworek, R. Zaleski, Temperature dependence of o-Ps lifetime in some porous media. Deviations from ETE model, Chem. Phys. Lett., 430 (2006) 351-354 (IF: 2.462).
- 2. R. Zaleski, Measurement and Analysis of the Positron Annihilation Lifetime Spectra for Mesoporous Silica, Acta Phys. Polon. A, 110 (2006) 729-738 (IF: 0.371).

¹ dla prac stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego (1-17) w nawiasie podano współczynnik Impact Factor z roku publikacji

- R. Zaleski, J. Wawryszczuk, T. Goworek, Pick-off models in the studies of mesoporous silica MCM-41. Comparison of various methods of the PAL spectra analysis, Radiat. Phys. Chem., 76 (2007) 243-247 (IF: 0.930).
- 4. R. Zaleski, J. Wawryszczuk, Positron porosimetry studies of template removal from as-synthesized MCM-41 silica, Acta Phys. Polon. A, 113 (2008) 1543-1550 (IF: 0.321).
- 5. R. Zaleski, W. Stefaniak, M. Maciejewska, J. Goworek, Porosity of polymer materials by various techniques, J. Porous Mat., 16 (2009) 691-698 (IF: 0.486).
- 6. R. Zaleski, J. Goworek, M. Maciejewska, Positronium lifetime in porous VP–DVB copolymer, physica status solidi (c), 6 (2009) 2445-2447 (brak IF).
- J. Goworek, R. Zaleski, W. Buda, A. Kierys, Free volumes evolution during desorption of n-heptane from silica with regular pore geometry. Positron annihilation study, Appl. Surf. Sci., 256 (2010) 5316-5322 (IF: 1.793).
- 8. Z. Surowiec, M. Wiertel, R. Zaleski, M. Budzyński, J. Goworek, Positron annihilation study of iron oxide nanoparticles in mesoporous silicate MCM-41 template, Nukleonika, 55 (2010) 91-96 (IF: 0.321).
- 9. R. Zaleski, W. Stefaniak, M. Maciejewska, J. Goworek, Porosity evolution of VP-DVB/MCM-41 nanocomposite, J. Colloid Interface Sci., 343 (2010) 134-140 (IF: 3.066).
- 10. A. Kierys, R. Zaleski, M. Grochowicz, J. Goworek, Thinning down of polymer matrix by entrapping silica nanoparticles, Colloid & Polymer Science, 289 (2011) 751-758 (IF: 2.331).
- R. Zaleski, A. Kierys, M. Grochowicz, M. Dziadosz, J. Goworek, Synthesis and characterization of nanostructural polymer-silica composite: Positron annihilation lifetime spectroscopy study, J. Colloid Interface Sci., 358 (2011) 268-276 (IF: 3.070).
- 12. R. Zaleski, M. Sokół, Influence of Atmospheric Gases Present in the Pores of MCM-41 on Lifetime of ortho-Positronium, Mater. Sci. Forum, 666 (2011) 123-128 (brak IF).
- M. Gorgol, M. Tydda, A. Kierys, R. Zaleski, Composition of pore surface investigated by positron annihilation lifetime spectroscopy, Microporous Mesoporous Mater., 163 (2012) 276-281 (IF: 3.285).
- R. Zaleski, W. Dolecki, A. Kierys, J. Goworek, n-Heptane adsorption and desorption on porous silica observed by positron annihilation lifetime spectroscopy, Microporous Mesoporous Mater., 154 (2012) 142-147 (IF: 3.285).
- 15. R. Zaleski, A. Kierys, M. Dziadosz, J. Goworek, I. Halasz, Positron annihilation and N2 adsorption for nanopore determination in silica-polymer composites, RSC Advances, 2 (2012) 3729-3734 (IF: 2.562).
- 16. A. Kierys, R. Zaleski, M. Tydda, J. Goworek, What can positronium tell us about adsorption?, Adsorption, 19 (2013) 529-535 (IF: 2.000).
- 17. R. Zaleski, A. Błażewicz, A. Kierys, Ortho-positronium migration in mesopores of MCM-41, MSF and SBA-3, Nukleonika, 58 (2013) 233–238 (IF: 0.321).

- 18. P. Sen, A.P. Patro, Orthopositronium lifetimes and the nature of the 10-8 sec lifetime observed in oxides, Phys. Lett. A, 28 (1968) 414-415.
- 19. A.D. Mokrushin, B.M. Levin, V.I. Goldanskii, A.D. Tsyganov, I.I. Bardyshev, Annihilation of positrons in silica-gels, Russian Journal of Physical Chemistry, 46 (1972) 368–371.
- 20. V. Goldanskii, A. Mokrushin, A. Tatur, V. Shantarovich, Positronium interactions with gases in pores of silicagels, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process., 5 (1975) 379-382.
- 21. K. Ciesielski, A.L. Dawidowicz, T. Goworek, B. Jasińska, J. Wawryszczuk, Positronium lifetimes in porous Vycor glass, Chem. Phys. Lett., 289 (1998) 41-45.
- 22. K. Ito, H. Nakanishi, Y. Ujihira, Extension of the equation for the annihilation lifetime of orthopositronium at a cavity larger than 1 nm in radius, J. Phys. Chem. B, 103 (1999) 4555-4558.
- 23. T.L. Dull, W.E. Frieze, D.W. Gidley, J.N. Sun, A.F. Yee, Determination of Pore Size in Mesoporous Thin Films from the Annihilation Lifetime of Positronium, The Journal of Physical Chemistry B, 105 (2001) 4657-4662.
- 24. T. Goworek, B. Jasinska, J. Wawryszczuk, R. Zaleski, T. Suzuki, On possible deviations of experimental PALS data from positronium pick-off model estimates, Chem. Phys., 280 (2002) 295-307.
- 25. C.L. Wang, M.H. Weber, K.G. Lynn, K.P. Rodbell, Several issues regarding the nanopore structure in low-dielectric-constant films detected by positron annihilation lifetime spectroscopy, Radiat. Phys. Chem., 68 (2003) 439-443.
- M. Śniegocka, B. Jasińska, J. Wawryszczuk, R. Zaleski, A. Deryło-Marczewska, I. Skrzypek, Testing the Extended Tao-Eldrup Model. Silica Gels Produced with Polymer Template, Acta Phys. Polon. A, 107 (2005) 868.
- 27. S. Thraenert, E.M. Hassan, D. Enke, D. Fuerst, R. Krause-Rehberg, Verifying the RTE model: orthopositronium lifetime measurement on controlled pore glasses, physica status solidi (c), 4 (2007) 3819-3822.
- 28. R. Zaleski, J. Goworek, A. Kierys, Temperature dependence of positronium lifetime in cylindrical pores, physica status solidi (c), 4 (2007) 3814-3818.
- 29. K. Venkateswaran, K.L. Cheng, Y.C. Jean, Application of positron annihilation to study the surface properties of porous resins, The Journal of Physical Chemistry, 88 (1984) 2465-2469.
- 30. K. Sudarshan, D. Dutta, S.K. Sharma, A. Goswami, P.K. Pujari, Air quenching of positronium in mesoporous materials: positron porosimetry, J. Phys.: Condens. Matter, 19 (2007) 386204.
- 31. A. Kierys, R. Zaleski, M. Tydda, J. Goworek, What can positronium tell us about adsorption?, Adsorption, (2013) 1-7.
- 32. J. Kansy, Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A, 374 (1996) 235-244.
- 33. J.V. Olsen, P. Kirkegaard, N.J. Pedersen, M. Eldrup, PALSfit: A new program for the evaluation of positron lifetime spectra, physica status solidi (c), 4 (2007) 4004-4006.

- A. Shukla, M. Peter, L. Hoffmann, Analysis of positron lifetime spectra using quantified maximum entropy and a general linear filter, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A, 335 (1993) 310-317.
- 35. S.W. Provencher, CONTIN: A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations, Comput. Phys. Commun., 27 (1982) 229-242.
- 36. G. Dlubek, C. Hübner, S. Eichler, Do the CONTIN or the MELT programs accurately reveal the o-Ps lifetime distribution in polymers? Analysis of experimental lifetime spectra of amorphous polymers, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 142 (1998) 191-202.
- 37. G. Dlubek, S. Eichler, C. Hübner, C. Nagel, Does the MELT Program Accurately Reveal the Lifetime Distribution in Polymers?, Phys. Status Solidi A, 174 (1999) 313-325.
- 38. A. Shukla, L. Hoffmann, A.A. Manuel, M. Peter, Melt 4.0 a Program for Positron Lifetime Analysis, Mater. Sci. Forum, 255-257 (1997) 233-237.
- 39. S.J. Tao, Positronium Annihilation in Molecular Substances, J. Chem. Phys., 56 (1972) 5499-5510.
- 40. M. Eldrup, D. Lightbody, J.N. Sherwood, The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid, Chem. Phys., 63 (1981) 51-58.
- 41. B. Hopkins, T.W. Zerda, Oxygen quenching of positronium in silica gels, Phys. Lett. A, 145 (1990) 141-145.
- 42. K. Ito, Y. Yagi, S. Hirano, M. Miyayama, T. Kudo, A. Kishimoto, Y. Ujihira, Estimation of Pore Size of Porous Materials by Positron Annihilation Lifetime Measurement, J. Ceram. Soc. Jpn., 107 (1999) 123-127.
- 43. T. Goworek, K. Ciesielski, B. Jasinska, J. Wawryszczuk, Positronium in large voids. Silicagel, Chem. Phys. Lett., 272 (1997) 91-95.
- 44. B. Jasińska, A.L. Dawidowicz, Pore size determination in Vycor glass, Radiat. Phys. Chem., 68 (2003) 531-534.
- 45. R. Zaleski, EELViS, <u>http://eelvis.sourceforge.net</u>, Accessed: July 14, 2010.
- 46. H. Nakanishi, S.J. Wang, Y.C. Jean, Positron Annihilation Studies of Fluids, in: S.C. Sharma (Ed.), World Scientific, Singapore, 1988, pp. 292.
- 47. M. Gorgol, M. Maciejewska, B. Jasińska, R. Zaleski, Testing of the Extended Tao-Eldrup model on porous VP-DVB copolymers, Mater. Sci. Forum, 733 (2013) 24-28.
- 48. G. Dlubek, A. Sen Gupta, J. Pionteck, R. Häßler, R. Krause-Rehberg, H. Kaspar, K.H. Lochhaas, Glass transition and free volume in the mobile (MAF) and rigid (RAF) amorphous fractions of semicrystalline PTFE: a positron lifetime and PVT study, Polymer, 46 (2005) 6075-6089.
- 49. D.W. Gidley, W.E. Frieze, T.L. Dull, J. Sun, A.F. Yee, C.V. Nguyen, D.Y. Yoon, Determination of pore-size distribution in low-dielectric thin films, Appl. Phys. Lett., 76 (2000) 1282-1284.
- 50. R. Zaleski, J. Goworek, A. Borówka, A. Kierys, M. Wiśniewski, Positron porosimetry study of mechanical stability of ordered mesoporous materials, in: N. Seaton, F.R. Reinoso, P. Llewellyn, S.

Kaskel (Eds.) Characterisation of Porous Solids VIII, RSC Publishing, Cambridge, 2009, pp. 400-407.

- 51. M. Eldrup, N.J. Pedersen, J.N. Sherwood, Positron Annihilation Study of Defects in Succinonitrile, Phys. Rev. Lett., 43 (1979) 1407-1410.
- 52. R. Zaleski, J. Goworek, A. Borówka, Positronium annihilation study of as-synthesized MCM-41 silica under pressure, in: P.L. Llewellyn, F. Rodriquez-Reinoso, J. Rouqerol, N. Seaton (Eds.) Stud. Surf. Sci. Catal., Elsevier2007, pp. 471-478.
- 53. R. Zaleski, J. Goworek, A. Borówka, A. Kierys, M. Wiśniewski, Positron Porosimetry Study of Mechanical Stability of Ordered Mesoporous Materials, in: S. Kaskel, P. Llewellyn, F. Rodriguez-Reinoso, N.A. Seaton (Eds.) Characterisation of Porous Solids VIII: Proceedings of the 8th International Symposium on the Characterisation of Porous Solids, The Royal Society of Chemistry2009, pp. 400-407.
- 54. R. Zaleski, W. Dolecki, J. Goworek, In situ monitoring of adsorption and desorption of n-heptane on porous silica by positron annihilation lifetime spectroscopy, Mater. Sci. Forum, 733 (2013) 207-211.
- 55. R. Zaleski, Ortho-positronium localization in pores of Vycor glass at low temperature, Journal of Physics: Conference Series, 443 (2013) 012062.

Ralerti