Załącznik 2

AUTOREFERAT

Pozyt jako unikalny próbnik subnanometrycznych struktur w ośrodkach organicznych

Bożena Katarzyna Zgardzińska

Lublin 2017

Spis treści

١.	D	Dane osobowe3								
II.	Posiadane dyplomy, stopnie naukowe									
III.		Info	rmacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych							
IV. stop 595	oni ze	Wsk ach n zm.)	Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o ch naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. zm.):							
1	1) tytuł osiągnięcia naukowego		ł osiągnięcia naukowego4							
2	 autor/autorzy, tytuł publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa, i inne dane bibliografi 4 									
3 e) we	omć ntual	wienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich nego wykorzystania							
	3.	.1.	Wprowadzenie							
	3.	.2.	Korelacja między średnim czasem życia o-Ps, a rozmiarem wolnej objętości							
	3. 0	.3. rganio	Wpływ czynników zewnętrznych na strukturę subnanometryczną prostych związków cznych							
	3. za	.4. awier	Subnanometryczna struktura układów binarnych i wieloskładnikowych oraz układów ających związki organiczne							
	3.	.5.	Unikalne efekty fizykochemiczne z udziałem Ps w związkach organicznych							
	3.	.6.	Podsumowanie							
V.	0	mów	ienie pozostałych osiągnięć w tym naukowo – badawczych							
1		Prze	bieg pracy naukowej przed uzyskaniem stopnia doktora							
2		Prze	bieg pracy naukowej po uzyskaniu stopnia doktora							
VI.		Liter	atura							

I. Dane osobowe¹

Imię i nazwisko: Data i miejsce urodzenia: Stanowisko: Miejsce zatrudnienia:

Bożena Katarzyna Zgardzińska 8 luty 1981, Kraśnik adiunkt Instytut Fizyki, Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie Pl. M. Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin

II. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe

2000 r. egzamin maturalny z wyróżnieniem uzyskany w Liceum Ogólnokształcącym w Annopolu. W Liceum Ogólnokształcącym w Annopolu byłam dwukrotnie (w latach 1997/1998 oraz 1998/1999) laureatką Stypendium Prezesa Rady Ministrów za osiągnięcia w nauce.

2005 r. tytuł zawodowy magistra na kierunku fizyka w zakresie fizyka doświadczalna uzyskany na Wydziale Matematyki, Fizyki i Informatyki UMCS; rozprawa magisterska *"Ortopozyt w alkanach"* wykonana pod kierunkiem prof. dra hab. Tomasza Goworka

2008 r. stopień doktora nauk fizycznych uzyskany na Wydziale Matematyki, Fizyki i Informatyki UMCS; rozprawa doktorska *"Ortopozyt w nieparzystych alkanach"* wykonana pod kierunkiem prof. dra hab. Tomasza Goworka – praca wyróżniona Nagrodą Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

III. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

2008 – obecnie: adiunkt w Zakładzie Metod Jądrowych Instytutu Fizyki, Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Pl. M. Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin

¹ Przygotowano według szablonu dostępnego na stronie Centralnej Komisji do Spraw Tytułów i Stopni Naukowych: http://www.ck.gov.pl/images/PDF/komunikaty/wzor_autoreferat.pdf

IV. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

1) tytuł osiągnięcia naukowego

Pozyt jako unikalny próbnik subnanometrycznych struktur w ośrodkach organicznych

2) autor/autorzy, tytuł publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa, i inne dane bibliograficzne,

Tabela 1. Prace będące podstawą do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego² w porządku chronologicznym, z uwzględnieniem liczby cytowań prac (L.cyt.), współczynnika *impact factor* czasopism (IF), liczby punktów czasopism znajdujących się na liście czasopism punktowanych MNiSW (Pkt. Min.) oraz wkładu habilitanta w powstanie pracy uwzględniającego oświadczenia o wkładzie współautorów, wyrażonego w procentach (Udział %).

Ozn.	Dane bibliograficzne	L.	IF/	Pkt.	Udział
		cyt.	5-y IF	Min.	%
H1	<i>Positronium in n-nonadecane at high pressure of nitrogen,</i> Zgardzinska, B.; Goworek, T., CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 457, 320-322, 2008	1	2.169 / 1.839	30	90
H2	Positronium in high temperature phases of long-chain even n-alkanes, Goworek, T.; Pietrow, M.; Zaleski, R.; Zgardzińska, B., CHEMICAL PHYSICS, 355, 123-129, 2009.	11	2.277 / 1.709	25	60
H3	Positronium in the n-alkane binary mixture: Nonadecane- heneicosane, Zgardzinska, B.; Wawryszczuk, J.; Goworek, T., CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 470, 72-74, 2009.	5	2.291 / 1.839	30	79
H4	Ortho-positronium in liquid alkanes, Zgardzinska, B., NUKLEONIKA, 55, 41-46, 2010.	1	0.321 / 0.45	15	100
H5	Positronium as a probe of structure and stability of solid phases in binary n-alkane mixtures, Zgardzinska, B.; Goworek, T., CHEMICAL PHYSICS, 368, 101-107, 2010.	6	2.017 / 1.709	25	85
H6	Positronium lifetime in supercooled 1-butanol: Search for polyamorphism, Zgardzinska, B.; Paluch, M.; Goworek, T., CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 491, 160-163, 2010.	2	2.280 / 1.839	30	80
H7	<i>Positronium in solid phases of methanol</i> , Zgardzinska, B.; Goworek, T., CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 501, 44-46, 2010.	2	2.280 / 1.839	30	90

² Podana lista zawiera publikacje wybrane do cyklu tematycznego przewodu habilitacyjnego. Pełen wykaz publikacji z moim współautorstwem zawiera załącznik 4.

H8	Positronium in binary mixture n-nonadecane plus n- tricosane at high pressure, Zgardzinska, B.; Goworek, T.; Wawryszczuk, J.; Standzikowski, K., CHEMICAL PHYSICS, 379, 116-122, 2011.	3	1.896 / 1.709	25	66
H9	Positronium bubble in liquid alkanes and alcohols, Zgardzinska, B.; Goworek, T., CHEMICAL PHYSICS, 405, 32- 39, 2012.	11	1.957 / 1.709	25	90
H10	Positronium in alkanes. From neat nonadecane to wax, Zgardzinska, B.; Goworek, T., CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 547, 35-37, 2012.	6	2.145 / 1.839	30	90
H11	Surface tension of cavities and Tolman's length in n-alkanes. A positron study, Zgardzinska, B.; Goworek, T., CHEMICAL PHYSICS, 411, 1-5, 2013.	2	2.028 / 1.709	25	90
H12	<i>Positrons in cyclohexane. Photoionization of positronium in solid phase?</i> , Zgardzinska, B.; Goworek, T., CHEMICAL PHYSICS, 421, 10-14, 2013.	5	2.028 / 1.709	25	90
H13	Search for premelting at the end of positron track in ice, Zgardzinska, B.; Goworek, T., PHYSICS LETTERS A, 378, 915- 917, 2014.	2	1.683 / 1.627	30	90
H14	Influence of Pressure on the Size of Free Volumes in Some Waxes, Zgardzinska, B.; Gorgol, M., ACTA PHYSICA POLONICA A, 125, 816-820, 2014.	0	0.530 / 0.54	15	75
H15	Can Tao-Eldrup Model Be Used at Short o-Ps Lifetime?, Zgardzinska, B., ACTA PHYSICA POLONICA A, 125, 700-701, 2014.	2	0.530 / 0.54	15	100
H16	Investigation of PCM microcapsules at various temperatures and pressures by PALS method, Zgardzinska, B.; Tydda, M.; Blazewicz, A., JOURNAL OF PHYSICS: CONFERENCE SERIES, 618, 012028, 2015.	1	-	0	75
H17	The size of smallest subnanometric voids estimated by positron annihilation method. Correction to the Tao-Eldrup model, Zgardzinska, B., CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 622, 20-22, 2015.	4	1.86 / 1.839	25	100
H18	Investigation of PCM Microcapsules with Paraffin Filling by Positron Lifetime Spectroscopy, Zgardzinska, B., ACTA PHYSICA POLONICA A, 127, 1536-1539, 2015.	1	0.530 / 0.54	15	100
H19	Positronium in solid phases of n-alkane binary mixtures, Zgardzinska, B.; Goworek, T., CHEMICAL PHYSICS, 458, 62- 67, 2015.	1	1.758 / 1.709	25	90
H20	Ortho-para spin conversion of Ps by paramagnetic O-2 dissolved in organic compounds, Zgardzinska, B.; Bialko, W.; Jasinska, B., NUKLEONIKA, 60, 801-804, 2015.	0	0.477 / 0.45	15	75
H21	Properties of n-eicosane-filled microcapsules with different morphology. Phase Change Materials studied by positron spectroscopy and complementary methods, Zgardzinska, B.; Filipek, M.; Fortuniak, W.; Mroczek, P., MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS, 177, 79-91, 2016.	0	2.101 / 2.357	35	76

3) omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Celem prowadzonych prac było badanie struktury materii organicznej na granicy czułości techniki spektroskopii pozytonowej oraz korekta istniejących modeli stosowanych do określania rozmiarów najmniejszych wykrywalnych techniką PALS wolnych objętości. Wykazano unikalność techniki w obserwacji procesów zachodzących w materii organicznej pod wpływem działania czynników zewnętrznych takich jak temperatura, ciśnienie, oświetlanie, napromienienie oraz uzupełniono i rozszerzono aktualny stan wiedzy na temat struktury prostych związków organicznych. Badania te z powodzeniem mogą stanowić punkt odniesienia do sformułowania uogólnień dla procesów obserwowanych w bardziej skomplikowanych układach i wskazują na użyteczność techniki PALS w grupie dotychczas nie badanych, złożonych układów, o potencjalnie szerokim zastosowaniu praktycznym (w przemyśle, medycynie, itd.).

3.1. Wprowadzenie

Struktura materii już w skali pojedynczych molekuł determinuje jej własności fizykochemiczne. W odniesieniu do związków organicznych i polimerów, możliwości poznawcze technik eksperymentalnych mogą okazywać się jednak ograniczone i nie pozwalać w pełni wnioskować o strukturze tych układów w skali nanometrów. Wśród wiodących technik pozwalających zobaczyć strukturę materii wymienić należy oczywiście obrazowanie niosące informacje głównie o powierzchni i nanostrukturach niskowymiarowych (AFM, LFM, SEM, TEM, itd.). W przypadku mikroskopii wysokiej rozdzielczości ograniczenie rozmiaru nanostruktury wzmacnia zazwyczaj trudno obserwowane efekty kwantowe i wpływa na jej strukturę elektronową. Dodatkowo wysoka energia wiązek elektronowych/fotonowych jest niejednokrotnie barierą uniemożliwiającą wykonanie badań na związkach organicznych (np. ze względu na ich łatwą topliwość). W sytuacji, gdy obrazowanie jest niemożliwe, konieczne jest zastosowanie innych technik pozwalających pośrednio wnioskować o budowie materii w powiązaniu z jej właściwościami. Badanie korelacji między strukturą kryształu, a właściwościami fizykochemicznymi materiału jest możliwe przy wykorzystaniu spektroskopii neutronów, choć wymaga dostępu do reaktora jądrowego jako źródła neutronów. Widma dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD, WAXS, SAXS, itd.) umożliwiają określanie struktury związków krystalicznych, ale mają ograniczone zastosowanie w odniesieniu do układów amorficznych, w tym również polimerów. W przypadku konieczności określenia wpływu czynników zewnętrznych na modyfikacje zachodzące w strukturze materii użyteczna okazuje się skaningowa różnicowa kalorymetria DSC, jako metoda analizy termicznej wykorzystywana do określania temperatur przejść fazowych.

Zalety powyższych pośrednich (nieobrazujących) technik badania struktury materii posiada spektroskopia czasu życia pozytonów (PALS). Dodatkowo jest ona techniką konkurencyjną do porozymetrycznych technik wykorzystywanych do określania porowatości – ograniczeniem porozymetrii rtęciowej, gazowej, azotowej jest zakres ich stosowalności (pory otwarte i większe niż 0,5 nm) nieobowiązujący dla techniki PALS. Na tle innych technik eksperymentalnych pozwalających na badanie struktury materii, technikę PALS wyróżnia szeroki zakres głębokości penetracji materii w trakcie badania (dochodzący do 1 cm), połączony z wysoką czułością (nm) oraz niedestrukcyjnością. O unikalności tej techniki w badaniach struktury stanowi możliwość badania morfologii materii na poziomie nanometrów. Czynniki zewnętrzne takie jak temperatura, ciśnienie, oświetlanie czy wystawienie na działanie promieniowania jonizującego modyfikują strukturę materii na poziomie

wykrywalnym dla unikalnego próbnika pozytonowego. Zbadanie wpływu owych czynników wydaje się zagadnieniem istotnym, w kontekście wnioskowania o własnościach materii i ewolucji struktur. Równie interesujące są studia nad oddziaływaniem pozytu i pozytonów z materią. Zastosowanie pozytu jako próbnika materii pozwoliło na zbadanie szeregu interesujących i niejednokrotnie unikatowych procesów zachodzących w ośrodkach organicznych.

Cykl zaprezentowanych poniżej wybranych prac wskazuje na użyteczność techniki PALS, a nawet jej przewagę nad innymi technikami nieobrazującymi. Różnorodność dyskutowanych zagadnień, obszerność zgromadzonego materiału doświadczalnego i mnogość wyciągniętych wniosków udowadniają unikalność próbnika pozytonowego w badaniach struktury subnanometrycznej materii.

Punktem wyjścia do **badań subnanometrycznych struktur związków organicznych** było wykorzystanie pozytu do określenia <u>struktury i własności prostych związków organicznych</u>: alkanów, ich pochodnych, wybranych polimerów oraz wody. Uzyskane wyniki wykazały ograniczony zakres stosowalności modelu Tao-Eldrupa, powszechnie używanego do określania rozmiarów wolnych objętości na podstawie wartości średniego czasu życia o-Ps. W konsekwencji <u>opracowano korektę</u> modelu dla najmniejszych wykrywalnych techniką PALS wolnych objętości.

W fazie ciekłej proces tworzenia pozytu opisuje tzw. model pęcherzykowy. W oparciu o wykonane badania w fazie ciekłej związków organicznych, również założenia modelu pęcherzykowego zostały doświadczalnie przetestowane i przedyskutowane, ze wskazaniem na rozbieżność parametrów makroskopowych i mikroskopowych opisujących własności cieczy. Badania struktury prostych związków organicznych doprowadziły dodatkowo do zaobserwowania unikatowych procesów fizykochemicznych. Kierunek kolejnych kroków w badaniach podyktowany został aspektem praktycznym: doświadczenie pokazuje, że zastosowania praktyczne znajdują nie tyle czyste związki organiczne, ile ich złożone układy. Wysuniętą hipotezę powiązania własności układów złożonych z właściwościami związków je tworzących weryfikowano na 3 stopniach złożoności układów: pierwszym etapem były badania struktury układów binarnych, drugim – układów wieloskładnikowych, trzecim – układów, w którym jednym ze składników był związek organiczny. Zweryfikowanie wniosków wyciąganych na podstawie wyników PALS uzyskanych dla układów złożonych (binarnych, wieloskładnikowych, opartych na związkach organicznych), wymagało wykonania dodatkowych analiz technikami komplementarnymi. Wnioski dotyczące budowy układów złożonych, wyciągnięte na podstawie danych zebranych wieloma technikami, w tym spektroskopią anihilacyjną, poszerzyły istniejący stan wiedzy o tych układach. Tym samym prowadzone badania wykazały, że wykorzystanie techniki PALS wnosi istotny wkład wiedzy o własnościach układów złożonych wynikających z ich budowy subnanometrycznej.

Rezultatem 8 lat badań jest <u>uzyskanie spójnego obrazu struktur subnanometrycznych</u> <u>tworzonych w czystych związkach organicznych oraz układach z nich złożonych, weryfikacja</u> <u>doświadczalna dwóch powszechnie stosowanych modeli</u> umożliwiających szacowanie rozmiarów wolnych objętości, <u>dyskusja mało znanych efektów fizykochemicznych</u> oraz <u>wskazanie kierunku</u> <u>zastosowania pozytu w badaniach aplikacyjnych</u>.

3.2. Korelacja między średnim czasem życia o-Ps, a rozmiarem wolnej objętości

a) Model Tao-Eldrupa

Wolna objętość w ośrodku może być rozumiana i identyfikowana jako wakans w strukturze krystalicznej, przerwa międzylamellarna, obszar między- i wokół-molekularny, por, a w przypadku cieczy – pęcherzyk. W ogólności taka wolna objętość (WO) stanowi studnię potencjału dla pozytu (Ps), a dominującym procesem prowadzącym do anihilacji, jest tu proces pick-off³. Stała zaniku orto-pozytu (o-Ps, stan tripletowy pozytu) poprzez proces pick-off, λ_{o-Ps} , jest wyrażona iloczynem prawdopodobieństwa *P* znalezienia pozytu na zewnątrz studni i stałej zaniku w ośrodku litym, $\lambda_b = 2$ ns⁻¹:

$$\lambda_{o-Ps} = P \cdot \lambda_b = \lambda_b \cdot 4\pi \int_R^\infty |\psi(r)|^2 r^2 dr,\tag{1}$$

gdzie R jest promieniem studni potencjału, a $\psi(\mathbf{r})$ – funkcją falową Ps, zależną zarówno od promienia studni, jak i od jej głębokości. Średni czas życia o-Ps, $\tau_3 = \frac{1}{\lambda_{o-Ps}}$, zależy od rozmiaru wolnej objętości, w której taki atom wodoropodobny zostanie spułapkowany. Tao [1] i Eldrup [2] zaproponowali model pozwalający na szacowanie rozmiaru wolnej objętości na podstawie wartości τ_3 . Ze względu na konieczność zszywania funkcji falowej pozytu na granicy skończonej studni potencjału zaproponowali oni zastąpienie studni skończonej o promieniu R, studnią nieskończoną, ale poszerzoną o empirycznie dobrany parametr Δ [3]:

$$\tau_3 = 0.5 \left(1 - \frac{R}{R+\Delta} + \frac{1}{2\pi} \sin \frac{2\pi}{R+\Delta} \right)^{-1}.$$
 (2)

Przy założeniu nieskończonej głębokości studni potencjału, poziom energetyczny Ps istnieje dla dowolnie małego promienia. W skończonej studni potencjału o głębokości U (wyrażonej w eV) minimalny promień R_{min} , dla którego istnieje jeszcze poziom energetyczny pozytu wyrażony jako:

$$R_{min} = \frac{\hbar\pi}{2\sqrt{m_{Ps}U}} = \frac{0.216}{\sqrt{U}} \,\mathrm{nm.}$$
 (3)

Wyznaczona dla grupy ośrodków organicznych, głębokość studni potencjału mieści się w przedziale 1÷1.5 eV [3-5]. Przy założeniu wartości U=1 eV oznacza to, że dla *R* mniejszych niż 0.216 nm, Ps nie powinien się tworzyć, a zatem graniczna wartość τ_3 rejestrowana doświadczalnie powinna wynosić 1.35 ns. Tymczasem w wielu badanych związkach organicznych jest ona krótsza (osiąga wartość nawet 0.6 ns, [6-8]).

Problem niedoszacowania rozmiarów najmniejszych WO, wynikły ze stosowania modelu Tao-Eldrupa został przedstawiony w pracy [**H15**]. Model TE został opracowany dla kryształów plastycznych, w których τ_3 =(2.5÷3.2) ns, co odpowiada R=(0.32÷0.38) nm. Przyjmując, że model TE jest dokładny dla środka wskazanego zakresu (R=0.35 nm), stwierdzono, że dla zachowania niezmienionej wartości prawdopodobieństwa P, skończona studnia potencjału powinna mieć głębokość U=1.50 eV (rys.1). Podejście takie w sposób znaczący modyfikuje relację $\tau_3 \leftrightarrow$ R dla najkrótszych mierzonych czasów życia o-Ps.

³ Pozyton tworzący stan tripletowy Ps nie anihiluje z elektronem, z którym tworzy parę, lecz z elektronem ośrodka o przeciwnej orientacji spinu.





W pracy [H15] dokonano oceny rozbieżności oszacowań rozmiaru wolnej objętości z modelu Tao-Eldrupa i wyliczonego dla realistycznej, skończonej studni potencjału, $\frac{R-R_{TE}}{R_{TE}}$. Stwierdzono, że w przedziale τ_3 =(1.8÷6.2) ns te rozbieżności nie przekraczają 10%, ale ograniczenie akceptowalnej rozbieżności do 5% zawęża zakres zastosowań modelu Tao-Eldrupa już do τ_3 =(2.2÷3.7) ns. Konsekwencją stosowania modelu Tao-Eldrupa do oszacowań rozmiarów wolnych objętości w związkach organicznych i polimerach, w których – szczególnie w niskich temperaturach, w fazie sztywnej czy szklistej – mierzone średnie czasy życia o-Ps zawierają się w przedziale 1.0÷1.4 ns, jest znaczne niedoszacowanie rozmiaru WO.

Problem niedoszacowania rozmiarów wolnych objętości w związkach organicznych (węglowodorach prostych i ich pochodnych oraz niektórych polimerach), w których typowe mierzone średnie czasy życia o-Ps nie przekraczają 3 ns, może mieć daleko idące konsekwencje. Przykładem może być tu polietylen, dla którego w 100 K czas τ_3 =1.25 ns [9] i różnica oszacowań rozmiaru WO dla studni skończonej i nieskończonej wynosi aż 28 %. Wykorzystanie zaniżonej wartości objętości oszacowanej z modelu TE oraz całkowitej wolnej objętości *h* z pomiarów PVT, prowadzi do niemal dwukrotnego przeszacowania koncentracji WO. Wydaje się zatem, że w odniesieniu do najkrótszych czasów życia, szacowanie rozmiaru wolnej objętości z uwzględnieniem skończonej studni potencjału jest konieczne. Obliczenia numeryczne są jednak wciąż niewygodne, stąd w pracy [**H17**] zaproponowałam proste przybliżenie, które w zakresie czasów τ_3 =(0.8÷6.0) ns daje rozbieżność na poziomie 0.5%. Różnica promieni wolnych objętości, *ç*, oszacowanych dla skończonej i nieskończonej studni potencjału, odpowiednio R_U i R_{TE}, da się opisać logarytmiczną funkcją średniego czasu życia o-Ps (rys.2) przybliżoną równaniem:

$$R_U - R_{TE} = \varsigma = 0.068 - 0.066 \cdot \ln \tau_3 \tag{4}$$



Rysunek 2. Różnica w wartościach promieni studni potencjału skończonej i nieskończonej w funkcji średniego czasu życia o-Ps przedstawionego w skali logarytmicznej (linia ciągła) oraz dopasowana krzywa dana równaniem (4) – linia kreskowana [**H17**].

Wykorzystanie powyższego równania (4) pozwala na wyznaczenie promienia skończonej studni potencjału w oparciu o wartość zmierzonego średniego czasu życia o-Ps oraz promienia wyznaczonego z modelu TE. Zastosowanie powyższej korekty umożliwia szacowanie rozmiarów najmniejszych wolnych objętości. Warto zwrócić uwagę, iż model TE nie pracuje dobrze również dla wolnych objętości o promieniach większych niż 2 nm, a korektę modelu uwzględniającą stany wzbudzone w studni potencjału zaproponowała grupa lubelska [10].

Istotnymi wnioskami sformułowanymi w pracach [H15], [H17] są:

- 1) Powszechnie stosowany do szacowania rozmiarów wolnych objętości model Tao-Eldrupa nie pracuje prawidłowo dla objętości o promieniach mniejszych niż ~0.25 nm.
- Głębokość realnej studni potencjału dla pozytu w stałych ośrodkach organicznych jest większa niż 1 eV.
- 3) Zastosowanie równania korygującego pozwala w prosty sposób uzyskać wartość promienia realnej studni potencjału bez konieczności żmudnych obliczeń numerycznych.

b) Model pęcherzykowy

Proces anihilacji pozytu w fazach ciekłych opisuje model pęcherzykowy [11-13]. Model ten opiera się głównie na materiale doświadczalnym sprzed 30 lat. Poświęcone mu prace teoretyczne (m.in. grup z Saha Institute of Nuclear Physics oraz Institute for Theoretical and Experimental Physics z Moskwy) mają charakter dyskusyjny, nie uwzględniają np. znaku krzywizny pęcherzyka, posługują się przybliżeniami, np. promieniem Wignera-Seitza molekuł, itd. Temat anihilacji w fazie ciekłej wymagał więc przedyskutowania (i zgromadzenia danych doświadczalnych). Tematowi temu poświęconych jest szereg prac z moim współautorstwem ([H4, H9, H11, H13, H20, 14-16]). Wykorzystanie komory pomiarowej dedykowanej do próbek występujących w fazie ciekłej, pozwoliło zgromadzić obszerny materiał doświadczalny (zbadano ponad 50 związków), na którym oparto wnioski krótko przedstawione poniżej.

W pracach [H4], [H9] i [H11] przedstawiono wyniki PALS dla szeregu związków – alkanów⁴ i alkoholi w szerokim zakresie temperatur. Stwierdzono, że w danej grupie związków (tu: alkanów), średni czas życia o-Ps w funkcji odległości od punktu topnienia τ₃(T-T_m) układa się wzdłuż jednej

⁴ W autoreferacie alkany i alkohole są opisywane: nazwą związku, wzorem sumarycznym C_nH_{2n+2} lub oznaczeniem określającym liczbę atomów węgla w łańcuchu Cn.

krzywej – długość łańcucha nie odgrywa tutaj roli (rys.3). Wartość średniego czasu życia o-Ps tuż powyżej temperatury topnienia odpowiada wolnej objętości o promieniu ok. 0.38 nm⁵.



Rysunek 3. Średni czas życia o-Ps w funkcji odległości od punktu topnienia w szeregu alkanów, których liczba węgli w łańcuchu została wskazana w legendzie. Na podstawie danych z prac [**H4**] i [**H9**].

Ujihira [17] wyliczył, że promienie naturalnych wolnych objętości wynoszące w cieczy ~ 0.1 nm, poprzez fluktuacje gęstości mogą zostać powiększone co najwyżej do wartości 0.2 nm. Doświadczalnie mierzone średnie czasy życia o-Ps [11] są dłuższe, niż dla promienia 0,2 nm, co stanowi dowód, że Ps sam wymusza objętość swobodną. Ciśnienie drgań zerowych pozytu wytwarza wokół niego pęcherzyk. Jego rozmiary określone są przez minimum energii, na którą składają się energia pozytu, energia napięcia powierzchniowego i ciśnienia zewnętrznego [18]. W stanie równowagi promień utworzonego pęcherzyka odpowiada minimum energii:

$$\frac{d}{dR}\left[E(R) + 4\pi R^2 \sigma + \frac{4}{3}\pi R^3 p\right] = 0, \qquad (5)$$

gdzie E(R) – energia Ps w pęcherzyku, σ – napięcie powierzchniowe, p – ciśnienie zewnętrzne.

Energia pozytu w realistycznej, skończonej studni potencjału nie da się przedstawić w formie analitycznej, jako funkcja dająca się zróżniczkować. Aby więc korzystać ze wzoru (5) zastosowałam przybliżenie analogiczne jak w modelu Tao, [1, 19]. Studnia o skończonej głębokości została zastąpiona przez nieskończoną, lecz poszerzoną o n, wówczas:

$$E(R) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{4m_e (R+\eta)^2}.$$
 (6)

Parametr η spełnia tę samą rolę co Δ w modelu Tao-Eldrupa, lecz nie jest identyczny: Δ odnosi się do prawdopodobieństwa znalezienia Ps poza studnią, a η – do energii pozytu. Założono, podobnie jak inni autorzy, że pęcherzyk reprezentuje prostokątną studnię potencjału dla Ps i rozwiązanie równania (5) wymaga znajomości głębokości studni potencjału U. Przyjęto, że energia pozytu w skończonej studni potencjału powinna być taka sama jak w nieskończonej poszerzonej o η dla promienia R=0.4 nm (wartość R bliska rozmiarom odpowiadającym średniemu czasowi życia o-Ps w cieczy).

⁵ Oszacowany na podstawie modelu Tao-Eldrupa.

Stwierdzono, że wraz ze wzrostem głębokości U wartość parametru η maleje (rys.4). Parametr η zależy też od wartości promienia R (rys.5) i dla danej głębokości U jest tym mniejszy im większy jest promień studni potencjału. Im mniejsza jest U tym większą wartość przyjmuje η (rys.4) i tym większa jest rozbieżność wynikająca z przybliżenia studni realnej studnią nieskończoną dla najmniejszych wolnych objętości. Warto dodać, że $\eta_{R=0.4 \text{ nm}} = \Delta$ dla U=0.93 eV.





Rysunek 4. Stosunek energii Ps w skończonej prostokątnej studni potencjału do energii w studni nieskończonej, poszerzonej o parametr η, dobrany tak, alby energie w obu studniach były jednakowe dla R=0.4 nm. Na podstawie danych z pracy [**H9**].

Rysunek 5. Zależność parametru η od głębokości studni potencjału U dla kilku wartości promieni R pęcherzyka. Na podstawie danych z pracy [**H9**].

Sugerowana w literaturze [4, 20] głębokość studni potencjału w fazie ciekłej związków organicznych jest ~ 1÷1.5 eV, stąd <u>rozwiązywano równanie (5) przy założeniu n=0.158 nm</u> odpowiadającym U=1 eV. Równanie 4-go stopnia dawało jedno fizyczne rozwiązanie na R, pozwalające na obliczenie τ_3 . Jak wskazano na rys. 6 rozbieżność oszacowań τ_3 z wynikiem eksperymentu pozostawała znacząca (krzywa B). Zwrócono uwagę na wartość napięcia



Rysunek 6. Punkty to wyniki pomiaru średniego czasu życia o-Ps w heptanie przedstawione w funkcji odległości od temperatury topnienia. Krzywa A przedstawia wynik obliczeń τ_3 przy założeniu nieskończonej studni potencjału o promieniu R i wartości σ makroskopowego; krzywa B – wynik przy założeniu nieskończonej studni potencjału o promieniu R+η i wartości σ makroskopowego; krzywa C – wynik przy założeniu nieskończonej studni potencjału o promieniu $R+\Delta$ i tej samej wartości promienia wstawionej do wyrażenia na energię powierzchniowego oraz wartości σ napięcia makroskopowego; krzywa D - wynik przy założeniu nieskończonej studni potencjału o promieniu R+n i wartości σ_m =1.43 σ . Zaczerpnięte z [H9].

powierzchniowego przyjmowaną do obliczeń. Makroskopowa wartość dla powierzchni płaskiej jest różna od wartości określanej dla pęcherzyka. Zaproponowano zatem [**H9**, **H11**] zastąpienie w równaniu (5) makroskopowej wartości napięcia powierzchniowego σ , wartością mikroskopową, σ_m , które związane są ze sobą zależnością wprowadzoną przez Tolmana [21-22]:

$$\zeta = \frac{\sigma_m}{\sigma} = \frac{1}{1 + 2d\kappa'} \tag{7}$$

gdzie $\kappa = \frac{1}{R}$ jest krzywizną o ujemnej wartości (pęcherzyk), a d jest tzw. długością Tolmana. Jak wykazano (rys. 6), zaproponowane podejście: 1) przybliżenie studni skończonej, studnią nieskończoną, poszerzoną tak, aby energia Ps pozostawała niezmieniona, oraz 2) przyjęcie wartości napięcia powierzchniowego uwzględniające ujemną krzywiznę pęcherzyka, najwierniej odzwierciedla przebieg zmian średniego czasu życia o-Ps w cieczy w funkcji temperatury. Okazało się, iż wartość mikroskopowego napięcia powierzchniowego w alkanach jest 1.42÷1.53 razy większa od makroskopowego napięcia powierzchniowego przyjmowanego dla powierzchni płaskiej.

Analogiczne pomiary wykonane dla 5 alkoholi wykazały, że pomimo iż na wykresie $\tau_3(T - T_m)$ punkty doświadczalne przestają się już układać dokładnie na jednej krzywej, to wartości mikroskopowego napięcia powierzchniowego w alkoholach są zbliżone do wyznaczonych dla alkanów i wynoszą $\sigma_m = (1.57 \div 1.61)\sigma$. Te dwie grupy związków wykazują zatem podobieństwa zarówno w tendencji zmian średnich czasów życia, wartościach tychże czasów, jak i wartościach mikroskopowego napięcia powierzchniowego. Jak zauważono w [H9] rozbieżność między tymi grupami związków zaznacza się w wartościach natężeń o-Ps. W alkoholach wartości I₃ są około kilkanaście % niższe niż w odpowiadających im długością łańcucha alkanach. Różna jest też tendencja zmian I₃ w funkcji temperatury. Nachylenie dI_3/dT w alkoholach zwiększa się wraz z długością łańcucha węglowodorowego. Może być to rezultat polarnego charakteru molekuł alkoholi – polarność ośrodka zmniejsza się wraz z dł. łańcucha.

W pracy **H9** zwróciliśmy uwagę, że wartość długości Tolmana *d* występująca w równaniu (7) proponowana we wczesnych pracach jako 0.3 nm [21-22], nie może być zaakceptowana – jej wartość powinna być około trzykrotnie mniejsza. Zagadnienie to omówiono szczegółowo w pracy [**H11**]. Problem wartości długości Tolmana był dyskutowany w szeregu prac teoretycznych i symulacjach (głównie dla kropli), ale jego wartość doświadczalna nie jest znana [23]. Długość Tolmana wyraża się jako różnica promienia powierzchni oddzielającej fazy, R_e i promienia napięcia powierzchniowego, R_S , $d = R_e - R_S$. Dla kropli jest dodatnia, a dla pęcherzyka – przyjmuje wartość ujemną [22,24]. Brak wiarygodnych danych doświadczalnych wartości tego parametru dla pęcherzyka, ale wartość długości Tolmana może zostać wyznaczona doświadczalnie właśnie dla pęcherzyka wytworzonego przez Ps w alkanach. Dzięki jego małym rozmiarom poprawka w mianowniku wzoru (7), zawierająca tę długość, jest duża.

Bazując na wnioskach przedstawionych w pracy [**H9**] i rozszerzając zasób danych doświadczalnych o kolejne wyniki [**H11**] stwierdzono, że w grupie alkanów liczących od 6 do 50 atomów węgla w łańcuchu, średni czas życia o-Ps tuż powyżej punktu topnienia pozostaje jednakowy (~3.15 ns), a co za tym idzie – również jednakowe są rozmiary pęcherzyków (R≈0.38 nm). Zatem napięcie powierzchniowe w pęcherzyku wytworzonym przez Ps również powinno być niezależne od długości łańcucha. Stosując procedurę wyznaczania mikroskopowego napięcia powierzchniowego opisaną powyżej wykazano, że dla całej grupy alkanów wynosi ono około 41.4 mN/m, podczas gdy

makroskopowe napięcie powierzchniowe dla powierzchni płaskiej maleje wraz z długością łańcucha węglowodorowego (rys. 7). <u>Wyliczone wartości długości Tolmana</u> dla heptanu i nonadekanu wynoszą 0.052 i 0.062 nm, odpowiednio, a więc znacznie mniej niż proponują prace [21,22].



Rysunek 7. Napięcie powierzchniowe określone dla temperatury 5 K powyżej temperatury topnienia, przedstawione w funkcji liczby atomów węgla w łańcuchu węglowodorowym. Kwadraty - wartości napięcia powierzchniowego określone dla pęcherzyka wytworzonego przez Ps zgodnie z procedurą opisaną w pracy [H9]; linia odpowiada wartości średniej mikroskopowego napięcia powierzchniowego [H11]. Romby wartość napięcia powierzchniowego dla powierzchni płaskiej [104].

Wartość promienia pęcherzyka określona doświadczalnie wzrasta wolniej wraz z $T-T_m$, niż przewiduje to model pęcherzykowy (rozwiązanie równania (5)). Rozbieżność oszacowań R z modelu i doświadczenia związana jest zatem ze wzrostem ζ wraz z temperaturą, co oznacza wzrost długości Tolmana *d* wraz z temperaturą (rys. 8). Wniosek wzrostu *d* raz z temperaturą jest zgodny z przewidywaniami teoretycznymi [24,25].



Rysunek 8. Parametr skalujący napięcie powierzchniowe, ζ (oś prawa, symbole puste) oraz długość Tolmana dla pęcherzyka, *d* (oś lewa, symbole pełne) w funkcji odległości od temperatury topnienia, w nonadekanie (koła) i heptanie (kwadraty). Na podstawie [**H11**].

W pracach **[H4]** i **[H9]** odniesiono się dodatkowo do zależności wiążącej stałą zaniku poprzez proces pick-off, λ_{o-Ps} , z napięciem powierzchniowym, σ (tu przyjmowanym makroskopowo, jak dla powierzchni płaskiej), przedstawionej przez Tao [1] w postaci:

 $\lambda_{o-PS} = A\sigma^{\beta}.$ (8)

Wartości parametrów A i β określone przez Tao były równe odpowiednio 0.06 oraz 0.50 i w latach późniejszych dyskutowane w innych pracach [19, 26, 27], choć nadal w oparciu o dane doświadczalne przedstawione przez Tao. Jak wykazano w [**H4**] i [**H9**] zastąpienie w równaniu (8) makroskopowego napięcia powierzchniowego σ, wartością mikroskopowego napięcia powierzchniowego określonego dla pęcherzyka $\sigma_m = \zeta \sigma$, prowadzi do uzyskania identycznej zależności λ_{o-Ps} w funkcji napięcie powierzchniowe dla całej grupy alkanów. Praca [**H9**] zawiera tabelę z wartościami A i β dla 12

alkanów i alkoholi oraz dyskusję możliwych przyczyn rozbieżności w zależności (8) dla obu grup związków, wynikającej z obecności grupy OH w łańcuchu.

c) Konwersja orto-para

Czynnikiem, który wpływa na wynik mierzonego τ_3 w cieczy jest obecność paramagnetycznych molekuł (np. NO, O₂) rozpuszczonych w ośrodku. Za sprawą zjawiska konwersji spinowej o-Ps w p-Ps w obecności molekuły o niesparowanym elektronie, średni czas życia o-Ps w cieczy ulega skróceniu, a co za tym idzie, zafałszowane są wartości rozmiarów wolnych objętości oszacowane na podstawie wyników takich pomiarów. Zagadnienie wpływu obecności tlenu na wyniki pomiarów PALS zostało przedstawione w pracy [**H20**] dla przedstawicieli czterech grup związków: alkanów, alkoholi, rozgałęzionych izomerów alkanów i cykloalkanów, liczących 6 lub 8 atomów węgla. Związki te wykazują różne własności fizyczne i chemiczne, ale ponieważ konwersja jest reakcją Ps z molekułami tlenu, to ośrodek nie powinien odgrywać tu istotnej roli. We wszystkich wymienionych związkach, z których molekuły tlenu zostały usunięte techniką odgazowywania⁶, tak jak to było we wszystkich pomiarach opisanych powyżej, obserwowane jest wydłużanie τ_3 wraz z temperaturą. W próbkach zawierających rozpuszczony tlen (z powietrza), tendencja zmian τ_3 jest odwrotna – wraz ze wzrostem T obserwujemy skracanie τ_3 . Stała zaniku Ps w wyniku konwersji orto-para, λ_{conv} , zależy zarówno od koncentracji tlenu, *x*, stałej procesu konwersji, *K_{conv}*, jak i temperatury.

Wyliczono λ_{conv} dla czterech reprezentacyjnych związków (rys. 9), stwierdzając, że wraz ze wzrostem temperatury stała ta wzrasta liniowo, przy czym współczynniki nachylenia prostych są różne dla różnych związków, i tylko w alkoholu λ_{conv} =0 w temperaturze topnienia⁷. W temperaturze 300 K wartość λ_{conv} jest ~130 µs⁻¹, poza alkoholem, dla którego λ_{conv} jest czterokrotnie mniejsza. Na podstawie równania

$$\frac{1}{\tau_3} = \lambda_3 = \lambda_{o-Ps} + \sum_i K_i,\tag{9}$$

w którym $\sum_{i} K_{i} = \lambda_{conv} = x \cdot K_{conv}$, wyznaczono stałą konwersji K_{conv} (x wzięto z literatury [28]), dla *n*-oktanu i cykloheksanu wynoszącą 60 i 72 ns⁻¹, odpowiednio, a dla 1-hexanolu połowę mniejszą



Rysunek 9. Stała zaniku o-Ps poprzez konwersję ortopara w funkcji temperatury w 4 związkach reprezentujących różne grupy związków zawierających węgiel i wodór (legenda). Liniami przerywanymi zaznaczono temperaturę topnienia związków. Na podstawie [**H20**].

⁶ Gazy zgromadzone nad próbką są odpompowywane w temperaturze około 10-15 K poniżej temperatury topnienia, następnie próbka jest ogrzewana 10 K powyżej temp. topnienia. Cykl powtarzany jest co najmniej 3-ktotnie.

⁷ Obecność tlenu nie wpływa na temperaturę topnienia. Natomiast we wszystkich związkach poza alkoholem (zawierającym grupy –OH), stwierdzono, iż obecność tlenu wpływa na wartość τ_3 tuż przed temperaturą topnienia, a w przypadku cykloheksanu – obecność O₂ zaznacza się już kilkanaście K przed stopieniem próbki (tlen wnika do próbki jeszcze nie stopionej).

(33 ns⁻¹). Zmiany w rozpuszczalności tlenu w funkcji temperatury w wymienionych związkach są małe, parametr ten marginalnie wpływa na wartość λ_{conv} i nie można mu przypisać odpowiedzialności za skracanie średniego czasu życia o-Ps w cieczy.

d) Premelting

Grupa Stepanova od wielu lat rozwija teorię tworzenia i anihilacji Ps, np. [29-31]. W pracach [15] i [30] przedstawiona została teoria, wg której energia pozytonów emitowanych ze źródła zdeponowana w ośrodku może doprowadzić lokalnie do zmiany jego stanu skupienia – stopienia. Postulowany efekt "premelting" mógłby wystąpić, gdyby ośrodek znajdował się blisko temperatury topnienia. Istnienie efektu tworzenia lokalnie stopionych obszarów w ośrodku pozostającym w fazie sztywnej potwierdziliśmy w pracy [H13], która ukazała się dwa lata po [30]. Jedynym ośrodkiem, w którym efekt "premelting" zaobserwowano jest woda, której gęstość w fazie stałej jest mniejsza niż w ciekłej (objętość kropli jest około 10% mniejsza od lodu, z którego powstała). Po stopieniu fragmentu wewnątrz próbki obok wody zostaje pusta objętość (około 10% objętości stopionej) i pozyt może się w niej ulokować (bez potrzeby wymuszania dodatkowego pęcherzyka). Charakterystyczny dla H₂O w pobliżu 0°C czas τ_3 w lodzie wynosi ~1.3 ns i odpowiada lokalizacji Ps w defektach strukturalnych, zaś w wodzie - ~1.9 ns odpowiada pęcherzykom. Obserwacja w lodzie τ_3 dłuższego niż dla wody oznaczałaby tworzenie Ps w obszarze "premelting". Badania H₂O w funkcji temperatury potwierdziły istnienie zjawiska tworzenia w lodzie obszarów lokalnie stopionych (rys. 10). Obszar temperatury w pobliżu temperatury topnienia H₂O został zbadany dokładniej i określiliśmy, że w przedziale $T = (-0.8 \div -0.2)$ °C pojawia się dodatkowa składowa długożyciowa (t=2.6 ns) potwierdzająca istnienie efektu "premelting". Natężenie tej składowej rośnie do 4% w temp. -0.2° C.



Rysunek 10. Rozkład średnich czasów życia w widmie PALS w H_2O dla kilku temperatur (analiza widm przeprowadzona programem MELT). Czwarta składowa widoczna w widmie w -0.2°C potwierdza istnienie efektu "premelting". Na podstawie [**H13**].

Istotnymi wnioskami sformułowanymi w pracach [H4], [H9], [H11], [H13] i [H20] są:

- 1) Zgromadzony obszerny materiał doświadczalny dla ciekłych związków organicznych umożliwił przetestowanie modelu pęcherzykowego.
- 2) Narastanie średniego czasu życia o-Ps w ciekłych alkanach następuje wolniej niż wynikałoby to z istniejącego modelu.

- Powszechnie przyjmowana w obliczeniach dla modelu pęcherzykowego wartość napięcia powierzchniowego jest wielkością makroskopową i nie uwzględnia znaku krzywizny pęcherzyka.
- 4) Wartość mikroskopowego napięcia powierzchniowego w pęcherzyku jest około 1.5 razy większa niż makroskopowego zarówno w alkanach, jak i w alkoholach.
- 5) Po raz pierwszy oszacowano doświadczalnie wartość długości Tolmana dla pęcherzyka (w alkanach) oraz określono wpływ temperatury na jej wartość.
- 6) Wykazano, że w grupie badanych związków organicznych efekt konwersji orto-para nie może być pomijany, jeśli próbki zawierają rozpuszczony tlen. Efekt obecności tlenu zaznacza się skróceniem średniego czasu życia o-Ps, tym większym, im dalej jesteśmy od punktu topnienia.
- 7) W temperaturze pokojowej stała zaniku ze względu na konwersję orto-para w alkanach, cylkoalkanach i rozgałęzionych izomerach alkanów jest zbliżona i wynosi ~130 μs⁻¹, w alkoholach zawierających grupę –OH jest czterokrotnie mniejsza.
- 8) Efekt "premelting" został potwierdzony doświadczalnie. Występuje w lodzie w wąskim obszarze około 1°C przed temperaturą topnienia H₂O.

3.3. Wpływ czynników zewnętrznych na strukturę subnanometryczną prostych związków organicznych

Obszerna literatura potwierdza użyteczność techniki PALS w badaniach struktur tworzonych przez proste związki organiczne. Tematowi temu poświęcone były również prace, które ukazały się przed 2008 r. z moim współautorstwem. Bazując na doświadczeniu uzyskanym w badaniach prostych związków organicznych przygotowaliśmy dwie prace ([H1-H2]) stanowiące w pewnym sensie podsumowanie dotychczasowych wyników prac, a jednocześnie będące wstępem do kolejnych badań nad układami złożonymi.

a) Wpływ temperatury

Alkany wykazują (z zależności od długości łańcucha węglowodorowego) obecność szeregu faz [32-39]. W tzw. fazie sztywnej molekuły alkanów wykazują lamellarne uporządkowanie, a pojedyncze molekuły występują w postaci konformerów typu all-trans. Odległości między warstwami lamelli w alkanach parzystych wynoszą $d_{even} = 0.129 nm$, w nieparzystych - $d_{odd} = 0.195 nm$. W fazach rotacyjnych wiązania międzywęglowe mogą ulegać obróceniom, tworząc molekuły w konformacji typu end-gauche, double-gauche i kink [35] i rotować wokół głównej osi. W fazie ciekłej molekuły nie zachowują postaci liniowej, łańcuch jest "pogięty", zawiera liczne wiązania gauche w jednej molekule. W wyniku działania czynników zewnętrznych (temperatury, ciśnienia) obserwujemy przechodzenie alkanów między fazami, którym towarzyszą zmiany w kształcie widm PALS. W fazie sztywnej Ps lokuje się w przestrzeniach międzylamellarnych [40], a w widmie obserwowana jest składowa o charakterystycznym czasie życia o-Ps \sim (1.1÷1.5) ns. W fazach rotacyjnych Ps lokuje się w obszarach wewnątrz lamelli, między konformerami kink, a czas życia o-Ps ulega wydłużeniu – od około 2 ns do 3,15 ns (czyli charakterystycznego τ₃ mierzonego w fazie ciekłej alkanów tuż powyżej punkty topnienia). Koncentracja konformerów wzrasta wraz z długością łańcucha alkanu [37]. Powyższą ewolucję strukturalną w powiązaniu z wynikami PALS ujęto na rys. 11. Parametrem niosącym informacje o własnościach ośrodka (m. in. koncentracji defektów, gęstości elektronowej) jest też natężenie o-Ps odpowiadające prawdopodobieństwu tworzenia Ps. Jego wartość może

zależeć od tzw. historii próbki. Pozytony emitowane ze źródła wytracają swoją energię w procesach jonizacji produkując m.in. elektrony, które mogą zostać w ośrodku spułapkowane i stanowić rezerwuar e-, biorących udział w tworzeniu pozytu z kolejnymi wyemitowanymi e+. W konsekwencji, w fazach sztywnych alkanów czy polimerów obserwowane są efekty narastania natężenia o-Ps w czasie. Efekt ten można wyeliminować przez oświetlanie próbki, wyrzucające elektrony z pułapek.

Praca [H2] jest pierwszą, w której przedstawiono wyniki badań techniką PALS wysokotemperaturowych faz długich węglowodorów. Jak wynika ze wstawki na rys. 11 wykres fazowy dla alkanów o $n \ge 25$ jest skomplikowany – alkany te występują w szeregu faz sztywnych i rotacyjnych. W fazie sztywnej Ps lokuje się w przestrzeniach międzylamellarnych, a szerokość przerwy międzylamellarmej można wyznaczyć na podstawie mierzonego τ_3 . W fazach rotacyjnych Ps lokuje się w przestrzeniach o geometrii kanału towarzyszącego konformerom typu *kink* oraz w powiększonych przestrzeniach międzylamellarnych utworzonych w wyniku konformacji molekuł typu *end*- i *double-gauche* [41]. Obliczenia rozmiaru wolnych objętości o geometrii kanału pozwoliły wyciągnąć wniosek o tworzeniu się przy dużej koncentracji defektów klasterów konformerów typu *kink* w alkanach o $n \ge 30$.



Rysunek 11. Wykres fazowy dla alkanów (po lewej) prezentujący temperatury przejść fazowych w funkcji liczby atomów węgla w łańcuchu węglowodorowym; we wstawce wybrany fragment wykresy został powiększony wskazując obecność faz alkanów. Po prawej stronie przedstawiono zmiany parametrów widm PALS: średniego czasu życia o-Ps i jego natężenia, w funkcji temperatury dla heptadekanu (C₁₇H₃₆). Skokowe zmiany parametrów PALS są – jak widać – skorelowane ze zmianą fazy. Dodatkowo pokazano, iż światło (tu o dł. λ =950 nm) eliminuje efekt pułapkowania e- odpowiedzialnego za narastanie w czasie natężenia o-Ps w fazach sztywnych.

W alkanach o $n \ge 25$ stwierdzono brak różnic w czasach życia τ_3 w fazie rotacyjnej RIII i ciekłej. Taka zgodność czasów życia o-Ps oznaczałaby jednakowe rozmiary wolnych objętości w obu fazach. W fazie ciekłej łańcuchy węglowodorowe są nieuporządkowane i "pozwijane", choć stwierdzono [42], że w łańcuchach do 6 kolejnych atomów węgla może pozostawać w konformacji *all-trans*. Niemniej jednak w fazie rotacyjnej alkanów o $n \ge 25$ nie występują tak krótkie segmenty molekuł⁸ [43], a zatem równość czasów życia o-Ps w obu fazach pozostaje zjawiskiem niewyjaśnionym. W przypadku takich alkanów punkt topnienia może zostać zaobserwowany tylko na podstawie zmian I₃.

W pracy [**H2**] więcej uwagi poświęcono efektom występujących w heksatriakontanie ($C_{36}H_{74}$), w którym faza ciekła jest poprzedzona dwiema fazami: niskotemperaturową jednoskośną fazą M oraz fazą rotacyjną. Jak stwierdzono, mierzone wartości parametrów PALS w funkcji temperatury (szczególnie w fazie sztywnej) są różne w zależności od sposobu preparatyki próbki: wyraźne skokowe zmiany τ_3 i I₃ są obserwowane tylko w próbce rekrystalizowanej⁹. W próbce otrzymanej poprzez schłodzenie z fazy ciekłej, w temperaturze pokojowej mogą współistnieć aż 3 różne fazy [44-46], a zatem 3 typy wolnych objętości powinny być rozróżnialne techniką PALS. Dla widm zebranych z dużą statystyką, standardowa analiza widma uwzgledniająca jedną składową o-Ps, została zastąpiona analizą programem MELT. Dwie zidentyfikowane składowe o-Ps należy przypisywać strukturom międzylamellarnym: czas życia 1.2 ns jest typowy dla lamellarnych przestrzeni w alkanach (~0.129 nm), zaś 1.8 ns koreluje z fazą III (fazą M) objawiającą się wyjątkowo dużym poszerzeniem przestrzeni międzylamellarnej (~0.367 nm). Po 90 h zaobserwowaliśmy zmianę względnego natężenia o-Ps obu składowych i wydłużenie odpowiadających im czasów życia – efekt przypisaliśmy destrukcyjnemu działaniu napromienienia e+. Jak wykazały dalsze badania, ogrzanie próbki rekrystalizowanej do temperatury fazy M, zawsze wprowadza modyfikacje w strukturze lamellarnej i zmiany parametrów widm PALS uzyskane w wyniku schładzania próbki nie pokrywają się ze zmianami obserwowanymi w wyniku ogrzewania. Mierzony dłuższy τ_3 sugerował formowanie się niestabilnej fazy po schłodzeniu z fazy M, co zostało doświadczalnie zweryfikowane i potwierdzone. Stałe czasowe relaksacji, poza dwoma oszacowanymi dla temperatur 333K i 338 K, okazały się jednak dłuższe niż czas przewidziany na pomiar widm wynoszący 48 h.

Obecność fazy M stwierdzono dla kolejnych alkanów $38 \le n \le 44$. Przejścia fazowe były identyfikowane na podstawie zmian natężenia o-Ps, przy czym wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowodorowego schodkowa zmiana natężenia przy przejściu z fazy sztywnej do jednoskośnej M była coraz mniejsza (zaledwie 1.5% w C₄₄H₉₀). W fazie M w parzystych alkanach oś molekuł nadal pozostaje nachylona do powierzchni lamelli, ale kąt jest ostrzejszy w porównaniu z niskotemperaturową fazą sztywną. Występują w tej strukturze konformery (głównie typu *gauche*), odpowiedzialne za wzrost rozmiarów wolnych objętości i wydłużenie τ_3 . Jednak małe natężenie o-Ps w tej fazie sugeruje małą koncentrację konformerów, co potwierdzają wyniki innych badań [43].

W przypadku każdego z powyższych alkanów ogrzanie do temperatury topnienia, a następnie schłodzenie, powodowało trwałe zmiany strukturalne widoczne <u>poniżej fazy M</u>. Jak wykazała analiza MELT, w fazie sztywnej w próbce rekrystalizowanej widoczny jest jeden typ wolnych objętości, podczas gdy w próbce topionej – powstają dwa typy wolnych objętości, stabilne w czasie. W alkanach $38 \le n \le 44$ faza ciekła jest poprzedzona tylko fazą M (brak jest fazy rotacyjnej), której odpowiada τ_3

⁸ Dla C₃₆H₇₄ segment liniowy (w konformacji *all-trans*) składa się średnio z 18 wiązań C-C.

⁹ Próbka C₃₆H₇₄ została rozpuszczona w hexanie, a następnie rekrystalizowała w temperaturze pokojowej poprzez odparowanie rozpuszczalnika.

krótszy niż w fazie rotacyjnej i ciekłej. Przy przechodzeniu próbki do stanu ciekłego ponownie obserwowane są schodkowe zmiany τ_3 pozwalające na identyfikację temperatury topnienia zarówno na podstawie zmian natężeń, jak i czasów życia o-Ps.

b) Wpływ ciśnienia

Wpływ ciśnienia wywieranego mechanicznie oraz przez gaz penetrujący próbkę również był badany wcześniej przez grupę lubelską [47-52]. Bazując na zdobytych doświadczeniach przygotowaliśmy pracę [**H1**] stanowiącą podsumowanie typowych efektów obserwowanych w pomiarach PALS w pomiarach prowadzonych w funkcji ciśnienia poszerzoną o wynik wpływu ciśnienia wywieranego przez gaz roboczy: azot.

Działanie rosnącego ciśnienia mechanicznego na alkany prowadzi do zmian fazowych analogicznych jak podczas obniżania temperatury¹⁰: z fazy ciekłej alkany przechodzą do fazy rotacyjnej, a następnie do sztywnej. Przedział fazy rotacyjnej mierzonej w funkcji ciśnienia zależy od obranej temperatury pomiaru – im jest wyższa, tym szerokość przedziału fazy rotacyjnej mniejsza. Punkt potrójny na diagramie fazowym T(p) dla kilku alkanów został określony [53]. Jeśli ciśnienie wywierane jest przez penetrujący próbkę gaz, to wykres T(p) przybiera odmienny kształt, zależny od rodzaju gazu [53]. W widmach PALS wyróżniona zostaje dodatkowa składowa (τ_4) przypisywana anihilacji Ps w otoczeniu molekuł gazu. Diagramy fazowe T(p_i) dla nonadekanu ($C_{19}H_{40}$) w atmosferze argonu (p_{Ar}) i azotu (p_{N2}) zostały przygotowane na bazie pomiarów oraz 2) przy stałych ciśnieniach w funkcji rosnącej i malejącej temperatury. W atmosferze Ar <u>wykres T(p_{Ar}) wykazuje</u>



Rysunek 12. Diagram fazowy dla nonadekanu (po lewej) prezentujący zakres fazy rotacyjnej w sytuacji, gdy ciśnienie wywierane jest mechanicznie (poprzez tłoki), oraz przez penetrujący próbkę gaz roboczy: argon lub azot. Punkt potrójny ma współrzędnie odpowiednio: tłoki (346 K, 215 MPa), Ar (301.5 K, 40 MPa), N₂ (311 K, 70 MPa). Po prawej: zmiany średniego czasu życia i natężenia o-Ps w funkcji ciśnienia wywieranego w trojaki sposób w temperaturze 302 K. Na podstawie [**H1**].

¹⁰ Wzrost ciśnienia o 1 MPa odpowiada spadkowi temperatury o około 0.22 K.

<u>niemonotoniczny charakter</u> zmian temperatury topnienia: są temperatury, dla których w funkcji rosnącego ciśnienia przejścia następują w sekwencji: faza rotacyjna → ciecz → faza rotacyjna → faza sztywna [53-55]. Przedział temperatur i ciśnień, w których występuje faza rotacyjna, w obecności Ar jest stosunkowo wąski. Diagram fazowy T(p_{N2}) opracowany dla nonadekanu, a bazujący na skokowych zmianach parametrów PALS przedstawia rys.12. Zależność punktu topnienia T_m(p_{N2}) nie wykazuje niemonotoniczności, ale nie jest też liniowa – dla małych p_{N2} temperatura T_m zmienia się wolniej niż dla wysokich ciśnień. Obszar występowania fazy rotacyjnej jest większy niż w obecności Ar. Przy przechodzeniu z fazy ciekłej do stałej, rozpuszczony gaz ucieka z próbki, a dodatkowa składowa o-Ps o długim τ_4 pojawia się w widmie PALS (efekt jest znacznie wyraźniejszy w odniesieniu do Ar, niż N₂). Jak wykazały badania, czas ten odpowiada anihilacji Ps w otoczeniu molekuł gazu, a zatem możemy wyciągnąć wniosek, że gaz jest wypychany poza struktury alkanu.

Istotnymi wnioskami sformułowanymi w pracach [H1] i [H2] są:

- Technika PALS z powodzeniem może być stosowana w węglowodorach prostych pozostających pod wpływem czynników zewnętrznych takich jak temperatura czy ciśnienie, do identyfikacji faz i przejść fazowych, którym towarzyszą zmiany struktury ośrodka.
- W fazach rotacyjnych długołańcuchowych alkanów stwierdzono tworzenie się wolnych objętości o kształcie kanałów będących konsekwencją sąsiedztwa molekuł w konformacji kink.
- Preparatyka próbek alkanów o 36≤n≤44 decyduje o niskotemperaturowej strukturze tych związków – możliwe jest uzyskanie metastabilnego układu dwufazowego.
- 4) Wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowodorowego powyżej n=40, maleje koncentracja defektów wewnątrzcząsteczkowych.
- 5) Charakter wpływu ciśnienia zależy od sposobu jego wywierania (z zewnątrz mechanicznie, czy poprzez penetrujący próbkę gaz).
- 6) Dla wybranych alkanów uzyskano diagramy fazowe T(p) dla różnych sposobów wywierania ciśnienia. Stwierdzono niemonotoniczną zmianę T_m(p) w obecności Ar.
- 7) Wykazano, że po skrzepnięciu alkanu w atmosferze Ar, Ps anihiluje częściowo w próbce węglowodoru, częściowo zaś wydyfundowuje do obszaru gazu roboczego.

3.4. Subnanometryczna struktura układów binarnych i wieloskładnikowych oraz układów zawierających związki organiczne

Praktyczne zastosowania w wielu gałęziach przemysłu, czy medycyny znajdują układy składające się z dwóch lub więcej składników organicznych, lub układy zawierające takie składniki. Pozyt daje wgląd w modyfikacje struktury subnanometrycznej i pozwala wnioskować o własnościach nowopowstałych układów na podstawie korelacji struktura ↔ własności składników je stanowiących. Doświadczenie uzyskane w badaniach techniką PALS prostych związków organicznych stanowiło punkt wyjścia dla badań układów złożonych, których wyniki zostały opublikowane w pracach [H3, H5, H8, H10, H14, H16, H18, H19, H21].

a) Mieszaniny binarne – wpływ temperatury

Prace **[H3]**, **[H5]** oraz **[H19]** przedstawiają wyniki badań prowadzone na binarnych mieszaninach węglowodorów prostych. Mieszaniny charakteryzują dwa parametry: pierwszym z nich jest średnia długość łańcucha węglowodorowego wyrażona jako:

 $\bar{n} = \sum_{n} c_n n, \tag{10}$

gdzie *n* to liczba atomów węgla w łańcuchu, a c_n – udział procentowy danego alkanu w mieszaninie. Do opisania szerokości rozkładu długości łańcuchów stosowany jest drugi parametr Δn dany wzorem [38]:

$$\Delta n = \sqrt{\sum_{n} c_n (n - \bar{n})^2}.$$
(11)

Wspólną strukturę tworzą alkany o jednakowej strukturze krystalograficznej i stosunku długości łańcuchów $\frac{n_{long}}{n_{short}} \leq 1.22$ [38]. Widma PALS zmierzone zostały w funkcji temperatury dla różnych koncentracji składników mieszaniny binarnej nonadekan – heneikosan (C19+C21), [H3]. Na ich podstawie wyciągnięto pierwsze wnioski o strukturze subnanometrycznej mieszanin. W fazie ciekłej mieszaniny, mierzone parametry PALS (τ_3 i I_3) są takie same jak w czystych alkanach. Warto w tym miejscu zwrócić uwagę, że faza rotacyjna w C₂₁H₄₄ rozpoczyna się powyżej temperatury topnienia C₁₉H₄₀ (rys.11), a mimo to temperatura topnienia mieszaniny jest zbliżona do T_m w C₁₉H₄₀.

Faza rotacyjna występuje w mieszaninie w zakresie temperatur zależnym od \bar{n} . Wraz ze zwiększającym się udziałem C₂₁H₄₄ w nonadekanie obszar temperatur fazy rotacyjnej ulega rozciągnięciu w kierunku niższych temperatur – przy składzie $\frac{C21}{C19} = \frac{1}{4}$ faza rotacyjna obejmuje około 21 K (w czystym C19 jest to 9 K). Dodatkowo, zarówno średni czas życia o-Ps jak i natężenie I₃ wzrastają wraz z zawartością C21. Wydłużanie τ_3 w fazie rotacyjnej związane jest z obecnością konformerów typu kink (rys. 13), wokół których tworzą się wolne objętości o geometrii kanałów¹¹. W fazie sztywnej wzrost koncentracji C21 przekłada się na 45% wzrost τ_3 (z 1.50 ns w czystym C19 na 2.18 ns w mieszaninie $\frac{C21}{C19} = \frac{1}{4}$). Taka wyraźna korelacja średniego czasu życia o-Ps z koncentracją domieszki potwierdza tworzenie Ps w fazach sztywnych alkanów w przestrzeniach międzylamellarnych, które wraz ze wzrostem koncentracji ulegają poszerzeniu, jak to schematycznie przestawiono na rys. 13. W czystych alkanach w fazie sztywnej koncentracja konformerów typu endgauche jest pomijalnie mała [39, 56], ale w mieszaninach pozostaje znacząca i prowadzi do zwiększania przerwy międzylamellarnej¹². W przypadku małej koncentracji domieszki, w obszarze pomiędzy znacznie oddalonymi molekułami dłuższego węglowodoru wbudowanymi w strukturę lemelli, może dochodzić do zapadania się przerw międzylamellarnych i tworzenia mniejszej liczby obszarów o powiększonej przerwie międzylamellarnej – tłumaczyłoby to wydłużanie się τ_3 wraz ze wzrostem koncentracji domieszki¹³. Wzrost koncentracji domieszki ponad 20% [H5] prowadzi do zapełniania obszarów przerwy międzylamellarnej i zmiany geometrii objętości dostępnej dla Ps z płaszczyzny (2D) na prostopadłościan (3D). Przy równym stężeniu obu składników mieszaniny [H5]

¹¹ Według [35] koncentracja konformerów typu kink w C19, C21 wynosi (18÷30)%.

¹² Według [39] dla $x_{C21} = 0.03$ koncentracja konformerów *end-gauche* w dłuższej z molekuł wynosi aż 90%.

¹³ W [H3] wykazano, że obserwowany wzrost odległości międzylamellarnej o ok. 0.127 nm (o jedno wiązanie C-C), prowadzi do wydłużenia czasu życia do mierzonej wartości 2.3 ns.



Rysunek 13. Schematyczne przedstawienie poszerzenia przerwy międzylamellarnej w węglowodorach w fazie sztywnej związane z dodaniem molekuł dłuższego węglowodoru (czerwone łańcuchy). Po prawej: schematyczna reprezentacja ułożenia molekuł w fazie rotacyjnej ze wskazaniem konformerów typu *end-gauche* (a), *double-gauche* (b) i *kink* (c).

wartość średniego czasu życia o-Ps w fazie sztywnej jest największa, jednak wątpliwość budzi fakt, czy przy stosunku składników 1:1 można jeszcze mówić o szczelinie płaskiej.

Na podstawie wyników uzyskanych dla różnych koncentracji domieszki w układzie binarnym (C19+C21) oraz w kolejnym układzie binarnym (C19+C23), [H5], sporządzono diagramy fazowe pokazujące, jak zmieniają się temperatury przejść fazowych wraz ze zmianą koncentracji (rys. 14). Diagramy zostały opracowane w oparciu o określone na podstawie wykresów $\tau_3(T)$ i $I_3(T)$ temperatury przejść fazowych. Przy niewielkiej domieszce weglowodoru o większym n zmiany parametrów PALS mają charakter schodkowy, ale wraz z odwróceniem proporcji składników mieszaniny, temperature przejścia między fazami sztywna→rotacyjna trudniej określić, ze względu na płynne zmiany parametrów PALS wraz z temperaturą. Efekt ten jest konsekwencją koegzystencji faz w układach binarnych [39]. W odniesieniu do mieszaniny (C19+C23), stosunek $\frac{n_{long}}{n_{short}} = 1.21$, a zatem układ ten jest blisko granicy mieszalności. Gdy pomiary były wykonywane kolejno dla wzrastających temperatur, dla małych koncentracji C23 (3, 4 i 10%) obserwowany był niemonotoniczny charakter zmian parametrów PALS z temperatura (na rys. 14 punkty te oznaczono ze strzałką). W obszarze niemonotonicznych zmian zbadano stabilność parametrów PALS w próbce zawierającej 4% C23 [H5]. Określony obszar niestabilności obejmuje temperatury poniżej przejścia do fazy rotacyjnej. Jak wykazano, po skoku z niskiej temperatury na temperaturę wybraną z obszaru niestabilności, próbka wykazuje cechy charakterystyczne dla fazy rotacyjnej, a następnie stopniowo powraca do fazy sztywnej. Czas relaksacji jest tym dłuższy, im bliżej jesteśmy przejścia fazowego; 1K poniżej temperatury przejścia faza sztywna→rotacyjna czas ten wynosi 60 h. Jeśli udział trikosanu w mieszaninie C19+C23 mieścił się w przedziale (50÷75)% przejście fazowe sztywna→rotacyjna stawało się rozmyte – zarówno τ_3 jak i I_3 zmieniały swoje wartości płynnie, a nie skokowo i obszar tych zmian został zaznaczony na diagramie fazowym. W obszarze przejścia faza sztywna→rotacyjna



Rysunek 14. Diagramy fazowe dla binarnych układów alkanów sporządzone na podstawie wyników PALS. Punkty czerwone odpowiadają temperaturze topnienia, punkty czarne – temperaturze przejścia fazowego z fazy sztywnej do rotacyjnej. Obszar zakreskowany na czerwono i niebiesko – zakres temperatur koegzystencji faz odpowiednio: ciekłej i rotacyjnej oraz rotacyjnej i sztywnej. Linia przerywana odpowiada temperaturze, w której parametry widm PALS zaczynają się zmieniać dążąc do wartości typowych dla fazy rotacyjnej. Na podstawie danych z pracy [**H5**].

można wyróżnić temperaturę, dla której tempo wzrostu ulega zmianie (zakreślone kołami na rys. 14). Również przejście do fazy ciekłej (określone na podstawie zmian I₃) nie jest skokowe, a płynne i może obejmować zakres nawet 5 K. Ciekawą obserwacją było stwierdzenie, że średni czas życia o-Ps w mieszaninach zawierających (50÷90)% C23 był taki sam jak mierzony w cieczach (~3.15 ns), a zachowanie takie wykazują czyste alkany dopiero o *n*≥25 [**H2**].

Analogiczne badania prowadzono również na układach binarnych zbudowanych z sąsiednich alkanów o parzystej liczbie atomów węgla w łańcuchu $10 \le n \le 20$, a więc charakteryzujących się brakiem fazy rotacyjnej [**H19**]. Najciekawszym wnioskiem płynącym z tych badań jest stwierdzenie



Rysunek 15. Zależność średniego czasu życia o-Ps od temperatury dla binarnej mieszaniny C18:C20=1:9 oraz diagram fazowy dla tego binarnego układu alkanów sporządzony na podstawie wyników PALS. Na podstawie danych z pracy [**H19**].

powstania fazy rotacyjnej we wszystkich układach binarnych zbudowanych z alkanów, które w czystej postaci tej fazy nie posiadają (rys. 15). Zmiany parametrów widm PALS (τ_3 i I₃) w układzie C18+C20 nie są schodkowe, a płynne i mogą być interpretowane jako koegzystencja faz, co zaznaczono na diagramie fazowym. Zbadano pięć innych mieszanin binarnych zbudowanych z sąsiadujących alkanów o jednakowej parzystości w proporcji 1:1, których $\frac{n_{long}}{n_{short}} \leq 1.2$ i wszystkie one wykazywały obecność fazy rotacyjnej. Dodatkowo stwierdzono, że przedział występowania owej fazy rotacyjnej w mieszaninach (mowa tu o C10+C12 oraz C12+C14) jest bardzo zbliżony do przedziału fazy rotacyjnej w nieparzystym alkanie czystym o $n = \bar{n}_{mixture}$ (odpowiednio: C11 i C13). Również temperatura topnienia mieszaniny jest bardzo bliska temperatury topnienia alkanu o $n = \bar{n}_{mixture}$.

W niskich temperaturach w alkanach występuje opisane już wcześniej zjawisko pułapkowania e-, konsekwencją czego natężenie I₃ wzrasta w czasie. Efekt ten był obserwowany również w mieszaninie C18+C20, w temp. 123 K, ze stałą czasową procesu $\theta = (4 \div 7)$ h zależną od koncentracji składników. Wzrost temperatury prowadzi do termicznego opróżniania pułapek elektronowych, w wyniku czego I₃ obniża swoją wartość do pewnej minimalnej, w tym przypadku jednakowej i niezależnej od Δn. Jednak temperatura aktywacji procesu opróżniania pułapek wykazuje silną korelację z koncentracją domieszki – im wyższe Δn tym mniejsza temperatura aktywacji.

b) Mieszaniny wieloskładnikowe – wpływ temperatury

Nasuwającym się kierunkiem badań było przeprowadzenie analizy struktury w układach o wyższym stopniu skomplikowania [**H10**]. Przygotowano mieszaniny wieloskładnikowe, których $\bar{n} = 19$, a składniki o krótszych i dłuższych łańcuchach były dodawane symetrycznie, aż do uzyskania końcowego efektu którym była mieszanina 9-składnikowa (rys.16). Wraz ze wzrostem Δn w fazie niskotemperaturowej sztywnej obserwowany był wzrost τ_3 , który przypisać można wzrostowi rozmiaru przerwy międzylamellarnej. Jak jednak już wcześniej zauważono [**H5**] podejście zakładające geometrię płaszczyzny (2D) takiej wolnej objętości, przyjmowane w odniesieniu do struktury czystych



Rysunek 16. Graficzna prezentacja składu próbek mieszanin wieloskładnikowych oraz diagram fazowy dla tych układów sporządzony w oparciu o wyniki PALS. Na podstawie danych z pracy [**H10**].

alkanów, może okazać się tu błędne, ze względu na rozbieżność w długościach łańcuchów węglowodorowych (dla $\Delta n=2.47$ różnica $n_{long} - n_{short}$ wynosi aż 8). Przejścia z fazy sztywnej do rotacyjnej są stosunkowo rozmyte i temperaturę przejść określano na podstawie zmian I₃. Obszar koegzystencji faz sztywna-rotacyjna i rotacyjna-ciekła jest tym większy im większe jest Δn. W mieszaninach liczących więcej niż 5 składników dodatkową trudność w określeniu temperatury topnienia sprawia równość średniego czasu życia o-Ps w fazie rotacyjnej i ciekłej (τ_3 =3.15 ns). Wykonany diagram fazowy (rys.16) dla tych układów pokazuje, że choć temperatura topnienia właściwie nie zależy od Δn , to obszar fazy rotacyjnej oraz obszar koegzystencji faz silnie zależą od Δn . Stwierdzono również, że wraz ze wzrostem An coraz słabiej widoczny jest efekt niskotemperaturowego narastania natężenia w czasie (tu w temp. 123 K), a dla Δn>2 właściwie już nie występuje. Podobnie, wraz ze wzrostem Δn , ku niskim temperaturom przesuwa się temperatura termicznego opróżniania tych pułapek. Dla dodatkowej mierzonej mieszaniny liczącej 11 składników pozostających w równym stężeniu (Δn =3.15) punkty przejść fazowych są trudne do określenia (ze względu na płynność zmian parametrów widm PALS), oszacowane obszary koegzystencji faz są szerokie i ponownie pojawia się efekt pułapkowania e-. Obserwacje te sugerują, że układ taki nie stanowi już jednorodnej mieszaniny.

Istotnymi wnioskami sformułowanymi w pracach [H3], [H5], [H10], oraz [H19] są:

- 1) Badania prostych związków organicznych stanowią bazę danych wyjściowych do wnioskowania o strukturze złożonych układów (binarnych i wieloskładnikowych).
- 2) Szerokość przerwy międzylamellarnej w fazie sztywnej alkanów wzrasta wraz z koncentracją domieszki (wzrost τ_3 wraz z Δn).
- 3) Domieszkowanie sprzyja generacji większej liczby konformerów typu kink charakterystycznych dla fazy rotacyjnej. Rozmiar wolnej objętości w fazie rotacyjnej słabo zależy od Δn . Szerokość przedziału temperatur obejmująca fazę rotacyjną wzrasta wraz z Δn .
- 4) Pomiary PALS pozwalają na sporządzenie diagramów fazowych w funkcji domieszkowania dla wybranych układów binarnych.
- 5) W układach binarnych oraz wieloskładnikowych występuje koegzystencja faz: sztywna rotacyjna i rotacyjna ciekła.
- 6) Stwierdzono istnienie niestabilnej fazy w układzie binarnym będącym blisko granicy mieszalności.
- Równość średniego czasu życia o-Ps w fazie rotacyjnej i ciekłej może być obserwowana w mieszaninach, nawet jeśli ich składnikami są alkany nie wykazujące takiej własności w stanie czystym.
- 8) Binarne mieszaniny utworzone z alkanów parzystych nie posiadających fazy rotacyjnej wykazują obecność tej fazy.
- 9) W układach wieloskładnikowych alkanów wraz ze wzrostem Δn:
 - obserwowany jest wzrost τ_3 , który przypisać można wzrostowi rozmiaru przerwy międzylamellarnej;
 - poszerzeniu ulega zakres temperatur występowania fazy rotacyjnej;
 - τ₃ w fazie rotacyjnej wydłuża się osiągając wartość typową dla cieczy;

- przejścia fazowe na wykresach $\tau_3(T)$ i $I_3(T)$ ze skokowego zmieniają charakter na płynny – obserwowane są coraz szersze zakresy temperatur występowania koegzystencji faz;

- efekt pułapkowania elektronów zanika wraz ze wzrostem Δn, a temperatura termicznego ich opróżniania jest coraz niższa.

c) Mieszaniny binarne i wieloskładnikowe – wpływ ciśnienia

Techniką PALS zbadano również mieszaniny na bazie nonadekanu poddawane działaniu ciśnienia [H8], [H14]. Jak wykazano wcześniej, wzrost ciśnienia o 4 MPa odpowiada spadkowi temperatury o około 1 K, co pozwala na porównywanie zależności τ₃ i l₃ w funkcji malejącej temperatury i rosnącego ciśnienia. W czystym nonadekanie pod wpływem rosnącego ciśnienia stwierdzono klasyczną, schodkową postać przejścia fazowego z fazy rotacyjnej do sztywnej. Niemniej jednak zaobserwowano, że skokowe przyłożenie wysokiego ciśnienia nie wprowadza próbki w fazę sztywną natychmiastowo, a czas osiągnięcia stabilności przez próbkę porównywalny jest ze standardowym czasem pomiarów widm PALS. W celu badania procesów, których skala czasowa jest krótka (np. rzędu min), w technice spektroskopii pozytonowej stosuje się metodę analizy liczby zliczeń w ogonie widma¹⁴. Jak wykazano dla C19, po skoku do zadanego ciśnienia natężenie l₃ w próbce osiąga stabilność po około 30 min. Analogiczna niestabilność czasowa natężenia, a także średniego czasu życia o-Ps obserwowana była w mieszaninie binarnej C19+C23 przy skokach z ciśnienia 16 MPa na ciśnienie z zakresu (100÷200) MPa. Zmienność l₃ w funkcji czasu odtworzona może być krzywą eksponencjalną o dwóch stałych czasowych: ~1h i ~14h. Dla ciśnień przekraczających 150 MPa efekt relaksacji zanika.

W fazie rotacyjnej parametry widm PALS są bardziej czułe na zmiany temperatury czy ciśnienia niż w fazie sztywnej (dla $x_{23} = 0.1$ w fazie rotacyjnej $d\tau_3/dp$ wynosi 7±1 ps/MPa, w sztywnej 4 ps/MPa). W mieszaninie jest większe prawdopodobieństwo utworzenia wolnych objętości o rozmiarach większych niż w czystych alkanach i geometrii cylindra lub prostopadłościanu, ze względu na wyższe prawdopodobieństwo wystąpienia molekuł o konformacji *kink* generujących wolną objętość o kształcie kanału. Koreluje to z dłuższą wartością τ_3 w mieszaninie, w odniesieniu do czystego alkanu. W fazie sztywnej, to szerokość przerwy międzylamellarnej *d* determinuje wartość τ_3 i jak już wykazano, w mieszaninach jest ona większa niż w czystych związkach, za sprawą zwiększonej koncentracji konformerów typu *end-gauche*. Wzrost rozmiaru *d* wraz z koncentracją domieszki jest większy, jeśli czynnikiem zewnętrznie działającym na próbkę jest temperatura, a nie ciśnienie, co jednak sugeruje, że koncentracja konformerów pozostaje duża nawet jeśli próbka poddana jest działaniu wysokiego ciśnienia.

W pracy [H5] wykazano niemonotoniczny przebieg parametrów PALS w funkcji temperatury dla mieszaniny C19+C23. W [H8] wyniki te porównano z zależnościami uzyskanymi w funkcji ciśnienia. Interesujące wnioski wysunięto z porównania zmian parametrów PALS wraz z T i p - (rys.17): zmniejszanie ciśnienia nie odtwarza zmian obserwowanych podczas wzrostu temperatury. Postulowana w [H5] niestabilna faza rotacyjna nie występuje w pomiarach w funkcji ciśnienia [57]. Na rys. 17 pokazano również zmiany τ_3 i I_3 w funkcji rosnącego ciśnienia i jak widać, przejście fazowe faza rotacyjna \leftrightarrow sztywna przesunięte zostało ku znacznie wyższym ciśnieniom – obserwowana jest

¹⁴ W tym przypadku czas pomiaru widma PALS ulega skróceniu (nawet do 1 min). Przy tak niskiej statystyce niemożliwa jest analiza z wykorzystaniem standardowych programów do analizy widm. Wybiera się zatem obszar widma w tzw. ogonie, gdzie istotny wkład w kształt widma wnosi już tylko anihilacja o-Ps i przyjmuje się, że całkowita liczba zliczeń w tym obszarze widma koreluje z wartościami τ_3 i I₃. W przypadku niezmienności średniego czasu życia o-Ps (a tak było w przypadku przytoczonych wyników), zmiana liczby zliczeń odpowiada zmianie natężenia o-Ps.



Rysunek 17. Zmiany parametrów PALS w funkcji temperatury (niebieskie punkty – wzrost temperatury) i ciśnienia (zielone trójkąty – wzrost ciśnienia, czerwone romby – spadek ciśnienia) w mieszaninie 96%C19+4%C23. Kwadraty – czysty C19. Z pracy [**H8**].

histereza przejścia fazowego, *"superpressing"* (w analogii do *supercooling* – przechłodzenia). W obszarze *"superpressing"* parametry widm PALS są niestabilne. Szybkość transformacji zmienia się gwałtownie wraz ze wzrostem ciśnienia.

Badania wpływu ciśnienia rozszerzono na układy wieloskładnikowe [H14], których zmiany strukturalne w funkcji temperatury były już wcześniej badane [H10]. Potwierdzono, że podobnie jak dla mieszanin dwuskładnikowych, w fazie rotacyjnej wpływ ciśnienia prowadzi do znacznie szybszego skracania średniego czasu życia i natężenia o-Ps niż wpływ temperatury. Określone na podstawie pomiarów punkty przejść fazowych [H14] pozwoliły na porównanie zakresów temperatur i ciśnień występowania fazy rotacyjnej oraz koegzystencji faz. Stwierdzono, przy założeniu przelicznika 1 K \leftrightarrow 4 MPa, że dla $\Delta n \le 2.1$ zakres temperatur i ciśnień w jakich próbka występuje w fazie rotacyjnej jest zbliżony, ale dla $\Delta n \le 2.57$ przedział ciśnień, w których obserwowana jest faza rotacyjna jest znacznie węższy niż obserwowany w pomiarach w funkcji temperatury. Wraz ze wzrostem Δn zawężeniu ulega obszar koegzystencji faz sztywna-rotacyjna. W fazie sztywnej w wysokich ciśnieniach średni czas życia o-Ps jest znacznie krótszy od znanego z pomiarów w funkcji temperatury – w mieszaninie 9-składnikowej τ_3 =2.03 ns w temp. 202 K, zaś w ciśnieniu 350 MPa (będącym odpowiednikiem tej temperatury), wynosi zaledwie 1.48 ns.

Niestabilność czasowa w obszarze koegzystencji faz (obserwowana w funkcji temperatury i dyskutowana np. w **[H5]**), dla mieszanin wieloskładnikowych badanych w funkcji ciśnienia nie występuje (natężenie o-Ps osiąga wartość końcową po czasie nie dłuższym niż 2 h). Dodatkowo przeprowadzona analiza programem MELT udowadnia, że w obszarze koegzystencji istnieje wyłącznie jedna składowa o-Ps, choć jej szeroki rozkład w przypadku dwóch ciśnień może sugerować istnienie kilku podobnych i nierozróżnialnych dla PALS, defektów.

W fazie rotacyjnej struktura krystaliczna mieszanin ulega znacznie większym modyfikacjom pod wpływem działającego ciśnienia niż temperatury, co ilustruje rys. 18 a) przedstawiający wpływ obu tych czynników na średni czas życia o-Ps w przedziale fazy rotacyjnej. W fazie tej za sprawą działającego ciśnienia zmniejsza się koncentracja konformerów typu *kink*, kosztem tworzenia konformerów typu *end-gauche* oraz *double-gauche*. W konsekwencji wolne objętości dostępne dla Ps w p=0 MPa, w formie kanałów towarzyszących molekułom w konformacji *kink*, wraz ze wzrostem ciśnienia zastępowane są wolnymi objętościami o mniejszych rozmiarach. Innym wyjaśnieniem tak znaczących zmian τ_3 jest wzrost gęstości upakowania ośrodka wywołany wzrostem ciśnienia. Różnice wynikające z wpływu czynnika zewnętrznego (temperatury, ciśnienia) są znacznie lepiej widoczne w odniesieniu do wartości szerokości przerwy międzylamellarnej (rys.18 b). Szerokość ta w wysokim ciśnieniu jest (16÷30)% mniejsza od szerokości w odpowiadającej mu niskiej temperaturze, przy czym im większe Δn , tym redukcja ta jest bardziej znacząca. Zachodzi przypuszczenie, w szczególności w odniesieniu do wieloskładnikowych mieszanin, że wysokie ciśnienie sprzyja segregacji komponentów mieszaniny.



Rysunek 18. a) Przedziały zmian średniego czasu życia o-Ps w funkcji Δn w obszarze fazy rotacyjnej wywołane wzrostem temperatury (niebieskie) i ciśnienia (czerwone). b) Analogicznie: szerokość przerwy międzylamellarnej dla zakresu temperatur (200÷240) K i ciśnień (200÷360) MPa. Rysunek zaczerpnięto z pracy [**H14**].

Istotnymi wnioskami sformułowanymi w pracach [H8] i [H14] są:

- 1) W fazie rotacyjnej parametry widm PALS w mieszaninach są bardziej czułe na zmiany wywołane czynnikami zewnętrznymi niż w fazie sztywnej.
- Wzrost rozmiaru przerwy międzylamellarnej w mieszaninach w funkcji stopnia zmieszania jest większy jeśli czynnikiem zewnętrznie działającym na próbkę jest temperatura, niż gdy działa ciśnienie.
- 3) W pomiarach w funkcji ciśnienia w mieszaninie C19+C23 obserwowana jest histereza przejścia z fazy rotacyjnej do sztywnej.
- 4) W mieszaninach wieloskładnikowych w fazie rotacyjnej wpływ ciśnienia prowadzi do znacznie szybszego skracania średniego czasu życia i natężenia o-Ps niż wpływ temperatury – może się to wiązać ze zmniejszeniem koncentracji konformerów kink i wzrostem gęstości upakowania ośrodka.

- 5) Na diagramie fazowym mieszanin wieloskładnikowych szerokości zakresu temperatur i ciśnień, dla których występuje faza rotacyjna są zgodne między sobą (przy założeniu, że 1K odpowiada 4 MPa). W pomiarach w funkcji ciśnienia obszar koegzystencji faz jest mniejszy niż w funkcji temperatury, a niestabilność czasowa w tym obszarze nie występuje.
- 6) Szerokość przerwy międzylamellarnej wraz z Δn ulega redukcji o (16÷30)% w wysokim ciśnieniu w porównaniu z szerokością *d* w niskiej temperaturze.

d) Mikrokapsułki – funkcjonalne układy zawierające alkany

Przykładem układów, których głównym składnikiem decydującym o własnościach fizykochemicznych kompozytu pozostają alkany, są mikrokapsułki. Należą one do grupy materiałów zmiennofazowych¹⁵ i ze względu na swoją zdolność do akumulacji i uwalniania energii w kontrolowanych warunkach, wykorzystywane są m.in. w przemyśle budowlanym i tekstylnym. Uznaliśmy za interesujące, powiązanie własności takich mikrokapsułek z budową subnanometryczną składników je budujących [**H16**, **H18**, **H21**]. Mikrokapsułki mają kształt kulek o średnicy kilku μm i wykazują tendencję do grupowania się w postaci ziaren o średnicy ułamka mm. Morfologia mikrokapsułek może być zróżnicowana, ale w ogólności można wyróżnić w nich część stanowiącą otoczkę (lub też szkielet), zwykle polimerową, oraz część wypełniająca, którą zwykle jest alkan lub mieszanina alkanów.

Obiektem badań przedstawionych w pracy [H16] były komercyjnie dostępne mikrokapsułki Micronal®DS 5001 X, poddane wpływowi temperatury i ciśnienia. W mikrokapsułkach stwierdzono istnienie 2 składowych o-Ps,: pierwsza o niskim natężeniu i stałej wartości średniego czasu życia, oraz druga, w której zarówno średni czas życia o-Ps, jak i natężenie zmieniają się w funkcji temperatury. Zauważono, że parametry długożyciowej składowej zachowują się w sposób zbliżony do obserwowanego w alkanach. Stwierdzono narastanie jej natężenia w czasie w niskiej temperaturze, potwierdzające tym samym obecność efektu pułapkowania e-. Efekt ten był obserwowany tylko w takich czystych i zmieszanych węglowodorach, które w fazie sztywnej tworzyły regularną strukturę lamellarną. Zauważono skorelowane ze sobą, schodkowe zmiany τ_3 i l₃, świadczące o istnieniu przejść fazowych. Porównano punkty przejść fazowych, zakres obszaru występowania efektu pułapkowania e- oraz wartości średnich czasów życia o-Ps ze zgromadzonymi w ciągu kilku ostatnich lat wynikami badań dla alkanów i ich mieszanin i stwierdzono, że najprawdopodobniej wypełnieniem mikrokapsułek komercyjnych jest mieszanina alkanów C16+C18 w proporcji zbliżonej do 1:1¹⁶. Na podstawie proporcji natężeń obu składowych o-Ps wywnioskowano, iż masa otoczki stanowi około 25% masy całej mikrokapsułki, co potwierdzają inne badania [58]. Pomimo poddania próbki działaniu niskiej temperatury (-150°C), nie stwierdzono destrukcyjnego działania tego czynnika na mikrokapsułki – pomiary PALS są całkowicie odtwarzalne.

Destrukcyjne działanie na mikrokapsułki ma natomiast ciśnienie. Nawet niewielkie ciśnienie (tu 6 MPa) wywołuje znaczne zmiany (skrócenie) średniego czasu życia długożyciowej składowej o-Ps przypisywanej wypełnieniu. Prawdopodobnie odpowiada to przejściu materiału wypełnienia do fazy sztywnej. Około 20 MPa znacznie (bo 2-krotnie) wzrasta natężenie składowej przypisywanej anihilacji o-Ps w otoczce mikrokapsułek, przy jednoczesnym skróceniu odpowiadającego jej czasu życia o-Ps.

¹⁵ Phase Change Materials (PCM) – materiały zmiennofazowe.

¹⁶ Niestety dokładny skład mikrokapsułek jest chroniony tajemnicą produkcji i nie jest możliwa weryfikacji tego wyniku przez producenta.

Wysunięte przypuszczenie, iż jest to efekt zgniatania mikrokapsułek prowadzący do lokalnego wzrostu objętości materiału polimerowego, potwierdziły wykonane zdjęcia SEM próbek.

Prace [H18], [H21] poświęcone zostały badaniom struktury mikrokapsułek o kontrolowanym składzie, których wypełnieniem był eikosan (C20), a otoczka zbudowana była z polisiloksanu (PSX). Jako dodatkowy obiekt badań wybrano mikrokapsułki komercyjne o tym samym wypełnieniu, ale nieznanym materiale otoczki, pozyskane z Instytutu Badań Materiałów Tekstylnych w Łodzi. Mikrokapsułki wykazywały odmienną budowę morfologiczną, co potwierdzono wykonując zdjęcia SEM (rys. 19).



Rysunek 19. Zdjęcia SEM mikrokapsułek o morfologii typu jądro-otoczka (a), szkieletowej/wielojądrowej (b) i matrycowej (c). Rysunek zaczerpnięto z pracy [**H21**].

Czysty C20 wykazuje typowe dla alkanów zmiany parametrów PALS przytaczane już powyżej. W polisiloksanie (PSX) stwierdzono istnienie dwóch składowych o-Ps. Pierwsza z nich, krótkożyciowa składowa przyjmuje wartości τ : 1.2 ns poniżej 260 K a, ~1.6 ns – powyżej tej temperatury. Taki średni czas życia o-Ps jest bardzo zbliżony do τ_3 w fazie sztywnej alkanów, ale natężenie tej składowej w PSX jest małe. Średni czas życia o-Ps drugiej składowej wzrasta wraz z temperaturą. W PSX nie występuje efekt pułapkowania e-. Rozmiary promieni zidentyfikowanych wolnych objętości w temperaturze pokojowej wynoszą 0.37 nm i 0.25 nm. Owa większa wolna objętość w PSX jest identyczna z rozmiarem pęcherzyka w fazie ciekłej alkanów.

W mikrokapsułkach zidentyfikowano dwie składowe o-Ps. Zbadano zachowanie się τ_{o-Ps} i I_{o-Ps} w trzech typach pomiarów:

- a) w temperaturze -150°C w funkcji czasu [H18 i H21]. Stwierdzono, że tylko w mikrokapsułkach pokazanych na rys. 19.a. natężenie I_{o-Ps} składowej krótkożyciowej narasta w sposób typowy dla alkanów. Na tej podstawie oszacowano, że około 78% o-Ps anihiluje w C20. W pozostałych dwóch mikrokapsułkach, pomimo zbliżonych wartości średnich czasów życia, natężenia pozostają stabilne w czasie. Efekt pułapkowania e- nie jest obserwowany, jeśli w próbce występują zanieczyszczenia, lub jeśli struktura krystaliczna typowa dla próbki makroskopowej (lamellarna) nie jest odtworzona. Sądzimy, że w przypadku mikrokapsułek brak narastania I_{o-Ps} jest skutkiem różnic w budowie morfologicznej. W mikrokapsułkach: szkieletowej i matrycowej struktura krystaliczna C20 może nie być odtwarzana w postaci takiej, jak w próbce makroskopowej.
- b) w 3 charakterystycznych temperaturach (poniżej 0°C, powyżej 0°C i w pokojowej), [H21)], analizowano widma o dużej statystyce. Stwierdzono, że różnice wartości średnich czasów życia

o-Ps w danej temperaturze są niewielkie, a te nieznaczne różnice to konsekwencja zróżnicowanej morfologii mikrokapsułek, m.in. wyższej koncentracji polimeru w mikrokapsułkach pokazanych na rys. 19b. i c. Mikrokapsułki matrycowe zbadano też w temp. 45° C, czyli gdy wypełnienie jest w fazie ciekłej – składowa długożyciowa osiągnęła czas τ_4 =2.91 ns, a jej natężenie wzrosło prawie 2,5-krotnie. Ponieważ jest to temp. o 4 K wyższa od temp. topnienia C20, to wynik ten stanowi dowód, iż składowa ta jest wynikiem uśrednienia po zbliżonych rozmiarach wolnych objętościach w alkanie oraz w polimerze.



Rysunek 20. Wartości promieni wolnych objętości oszacowane dla n-eikosanu (C20), polisiloksanu (PSX) oraz mikrokapsułek o budowie szkieletowej dla dwóch przedziałów temperatur. W fazie sztywnej większa wolna objętość pochodzi od materiału otoczki, a w fazie ciekłej – mniejsza z wolnych objętości. Z pracy **[H18]**.

c) w funkcji temperatury w zakresie (-150÷60)°C [H18 i H21]. Konieczny jest komentarz, iż ze względu na zbliżone wartości rozmiarów wolnych objętości w PSX i C20 (rys. 20), w mikrokapsułkach nie mierzymy wyraźnych zmian średnich czasów życia o-Ps, a informację o zachodzących w ośrodku zmianach niesie ze sobą natężenie o-Ps. Jego schodkowe zmiany skorelowane są ze zmianą koncentracji wolnych objętości o danym rozmiarze. Mikrokapsułka o budowie jądro-otoczka wykazują jedno przejście fazowe w temp. 37°C. W mikrokapsułkach o budowie szkieletowej obraz zmian parametrów PALS w pobliżu 300 K jest już bardziej skomplikowany. Stwierdziliśmy istnienie dodatkowej fazy (rotacyjnej) poprzedzającej stopienie C20, obejmującej około 4 K oraz przesunięcie temperatury topnienia C20 ku wyższej wartości. W pomiarach w funkcji obniżanej temperatury zaobserwowano istnienie histerezy przejścia fazowe w próbce ogrzewanej i aż 3 przejścia fazowe w próbce chłodzonej oraz histerezę przesuwającą T_m aż o 5 K. Wyraźnie zaznacza się tu obecność fazy rotacyjnej.

Analiza stosunku natężeń składowych o-Ps pozwoliła na oszacowanie udziału poszczególnych składników w masie mikrokapsułek. Stwierdzono, że w materiał otoczki stanowi 22% masy mikrokapsułek o budowie jadro-otoczka, a zawartość polisiloksanu w mikrokapsułkach o budowie szkieletowej i matrycowej wynosi: około 40% i 44%, odpowiednio.

Wykorzystano technikę DSC, jako komplementarną metodę weryfikacji temperatur przejść fazowych i udziału % komponentów w masie mikrokapsułek. Stwierdzono dobrą korelację wyników uzyskanych oboma technikami, przy uwzględnieniu, że skala czasowa pomiarów DSC jest znacznie krótsza, co może wprowadzać drobne rozbieżności.

Na podstawie analizy widm PALS zebranych dla próbek przechodzących kilkukrotnie cykl grzania i chłodzenia, oraz na podstawie zdjęć SEM wyciągnięto wnioski o destrukcyjnym wpływie (niskiej) temperatury. Pomiary PALS nie wykazały przesunięć temperatur przejść fazowych, zmian w wartościach parametrów PALS w kolejnych cyklach, co przemawia za stwierdzeniem, iż niska

temperatura nie niszczy struktury subnanometrycznej próbki. Technika PALS nie jest jednak zdolna wykryć mechanicznych makroskopowych uszkodzeń, nie wpływających na strukturę w skali nanometrycznej. Jak wykazało obrazowanie SEM, niska temperatura uszkodziła tylko próbki o morfologii szkieletowej; pozostałe dwa typy mikrokapsułek nie wykazywały żadnych uszkodzeń. Wyciągnięto zatem wnioski, iż 1) nie tylko rodzaj materiału otoczki, ale również jego rozłożenie wewnątrz mikrokapsułki determinują fizyczne własności mikrokapsułek, 2) pomimo mechanicznych uszkodzeń, własności termiczne mikrokapsułek zostały zachowane.

Istotnymi wnioskami sformułowanymi w pracach [H16], [H18] oraz [H21] są:

- Zbudowana baza wyników PALS dla prostych węglowodorów i ich mieszanin okazuje się bardzo użyteczna w badaniach złożonych układów zawierających alkany. Pozwala m.in. na identyfikację wypełnienia mikrokapsułek i wyjaśnienie efektów zmian parametrów PALS w funkcji działających czynników zewnętrznych.
- 2) Analiza natężeń składowych o-Ps może być wykorzystana do określenia proporcji: otoczka / wypełnienie.
- Mikrokapsułki o budowie jądro-toczka oraz matrycowej są odporne na działanie czynników termicznych. Niska temperatura uszkadza strukturę makroskopową mikrokapsułek szkieletowych (niszczy otoczkę).
- 4) Mikrokapsułki komercyjne okazały się czułe na działanie ciśnienia. Nawet niewielkie ciśnienie doprowadza do zgnieceń ścianek otoczek w mikrokapsułkach zgromadzonych w pobliżu granicy ziaren.
- 5) Powiazanie obecności efektu pułapkowania e- z ograniczeniem przestrzennym dla materiału wypełniającego mikrokapsułek pozwala wnioskować o morfologii mikrokapsułek.
- 6) Wnioski uzyskane techniką PALS potwierdzają wyniki badań DSC.
- 7) Obrazowanie SEM niesie informację uzupełniającą o strukturze mikrokapsułek.

3.5. Unikalne efekty fizykochemiczne z udziałem Ps w związkach organicznych

Wykorzystanie e+ jako próbnika pozwoliło zaobserwować kilka interesujących własności strukturalnych związków organicznych będących pochodnymi alkanów [**H6, H7 i H12**].

Dwie prace [H6, H7] poświęcone zostały badaniom alkoholi techniką PALS.

1-butanol daje się przechłodzić do bardzo niskich temperatur. Jego temperatura topnienia wynosi 183 K. Zastosowano procedurę eksperymentalną pozwalającą zbadać efekty przechłodzenia w 1-butanolu (rys. 21). Próbkę ciekłą w temperaturze 188 K szybko chłodzono, przechłodzona ciecz miała czas życia o-Ps tym krótszy im niższa była temperatura końcowa. Stała czasowa procesu krzepnięcia, θ, także okazała się tym krótsza im niższa była temperatura, do której ciecz przechłodzono. Przykładowo, o ile w temperaturze 178 K stała czasowa wynosiła 10 h, to w przedziale 140÷150 K było to już tylko kilka minut (rys. 21). Po zestaleniu czas życia o-Ps wynosił ok. 1,2 ns i niewiele się zmieniał przy stopniowym obniżaniu temperatury aż do 115 K. Przy przechłodzeniu poniżej 140 K stała czasowa procesu zestalania znów wzrastała (10 h w 123 K), co można uzasadnić rosnącą lepkością cieczy, ale końcowa wartość czasu życia wynosiła 1,4 ns. Dłuższy



Rysunek 21. Średni czas życia o-Ps w 1-butanolu w funkcji rosnącej temperatury (zielone punkty). Punkty niebieskie: skok z temp. 188 K, romby – pierwszy punkt po skoku, koła – ostatni analizowany punkt po skoku; stałe czasowe transformacji między tymi punktami przedstawia rys. dolny, strzałki oznaczają stałe czasowe θ dłuższe niż obrany w doświadczeniu czas badania stabilności. Trójkąty – skok ze 188 K na 146 K i pomiar w funkcji obniżanej (czarne) i zwiększanej (żółte) temperatury. Na podstawie pracy [H6].

czas życia o-Ps, niż dla fazy krystalicznej, można by interpretować jako efekt wystąpienia nowej fazy amorficznej, jak to proponowano w pracach [59,60]. Jednakże z pomiarów PALS wynika, że w najniższych temperaturach w widmie czasów życia o-Ps występują dwie składowe: jedna odpowiada fazie krystalicznej (1,2 ns), druga - cieczy przechłodzonej. Oznacza to, że mamy do czynienia z procesem tzw. frustracji krystalizacji, występującym w ośrodkach z międzymolekularnym wiązaniem wodorowym. Proces krzepnięcia zatrzymuje się przed całkowitym zestaleniem, nie ma możliwości reorganizacji struktury i zrywania wiązań w małych domenach. Taka interpretacja została podana także w pracach[61,62] wykonanych metodą spektroskopii ramanowskiej. Według pomiarów PALS w temperaturze 123 K tylko 60% próbki jest w fazie krystalicznej. Gdy taką próbkę poddamy wpływowi rosnącej temperatury, udział fazy ciekłej maleje i zanika przy 140 K.

Drugi z badanych alkoholi, metanol [**H7**] wykazuje dwie fazy sztywne: α i β . Zmiany parametrów PALS pozwalają określić zakres temperatur obejmujący obie te fazy (rys.22). W wyniku przejścia $\alpha \rightarrow \beta$ rozmiar wolnej objętości wzrasta o około 18%. Przejściu fazowemu do cieczy towarzyszy zwiększenie promienia wolnej objętości do 0.38 nm. Przejście to obejmuje obszar kilku K i można się tu doszukiwać efektu premelting postulowanego przez Stepanova [31]. Istnienie dwóch



Rysunek 22. Średni czas życia i natężenie o-Ps w funkcji rosnącej (niebieskie punkty) i malejącej (czerwone gwiazdki) temperatury w metanolu. Punkty puste: skok z temp. 193 K. Fioletowe trójkąty i zielone romby – natężenie o-Ps czwartej składowej odpowiednio w funkcji rosnącej i malejącej temperatury. Na podstawie pracy [**H7**]. typów wolnej objętości, związanych z fazą ciekłą oraz fazą krystaliczną, stwierdzono w niewielkim obszarze tuż przed temperaturą topnienia metanolu. Natężenie o-Ps anihilującego w pęcherzykach w temperaturze 2 K poniżej T_m okazało się stosunkowo duże 12%.

Dla przejścia $\beta \leftrightarrow$ ciecz obserwowana jest histereza, a faza β może być łatwo przechłodzona aż do 138 K. Świadczy to o powolnej transformacji z fazy β na α . Skokowa zmiana temperatury z fazy ciekłej do niższej temperatury wykazała dynamikę procesu przechodzenia z fazy β do α . W obszarze fazy β przechłodzona ciecz transformowana jest do fazy β tym wolniej, im bliżej jesteśmy temperatury topnienia. W obszarze fazy α im dalej jesteśmy od przejścia fazowego $\alpha \rightarrow \beta$ tym szybciej osiągana jest stabilna faza α .

W szeregu związków organicznych i polimerów na proces tworzenia pozytu w niskich temperaturach nakładają się dodatkowe efekty m.in. związane z wystawieniem próbki na działanie promieniowania, które – jak już wcześniej wymieniałam – z jednej strony prowadzi do zwiększenia rezerwuaru elektronów zdolnych utworzyć Ps (wzrost I₃), a z drugiej strony prowadzi do produkcji rodników (obniżających I₃). Usunięcie pierwszego z efektów uzyskuje się oświetlając próbkę [63-65]. Zagadnienie to zostało omówione na przykładzie cykloheksanu [H12)], który występuje w fazach: krystalicznej (τ_3 ~1.2 ns), plastycznej(τ_3 ~2.4 ns) i ciekłej(τ_3 ~3.1 ns). W fazie krystalicznej cykloheksanu poniżej 160 K występuje narastanie natężenia I₃ w czasie¹⁷, którego nie obserwuje się w pozostałych fazach (rys. 23). Powyżej tej temp. następuje termiczne opróżnianie pułapek, które redukuje I₃ do wartości ~26% utrzymującej się w obszarze ok. 10 K lokalnego plateau poprzedzającego fazę plastyczną. Światło eliminuje efekt narastania natężenia, jego skuteczność zależna jest od długości fali światła padającego na próbkę (rys. 23). Gaszenie natężenia I₃ pojawia się przy długości fali światła poniżej 1800 nm, co oznacza, że głębokość pułapek wynosi ~0.75 eV.





Dokładna analiza wartości średniego czasu życia o-Ps pokazała, że światło wywiera wpływ również na τ_3 (rys. 24). Różnica ta nie jest skorelowana z istotnymi zmianami I₃, stąd zaproponowano wyjaśnienie zjawiska efektem fotojonizacji (dysocjacji) Ps, przez kwanty światła o energii przekraczający energię wiązania atomu pozytu. Orto-pozyt zanika wówczas poprzez proces pick-off, anihilację 3 γ oraz poprzez rozpad wywołany światłem. Skrócenie średniego czasu życia o-Ps pojawia się przy długości fali 880 nm, tj. energia kwantów 1.41 eV wystarcza do dysocjacji Ps. Energia wiązania Ps w próżni wynosi 6.8 eV, ale zmniejsza się, jeśli atom jest uwięziony w studni potencjału [66,67].

¹⁷ W 123 K stała czasowa procesu przy małej aktywności źródła e+ wynosi θ = 4h.



Rysunek 24. Rozkład średniego czasu życia o-Ps w cykloheksanie oświetlanym długościami fal: 395 nm, 472 nm, 950 nm, 1300 nm, 1550 nm. Na podstawie pracy [**H12**].

Istotnymi wnioskami sformułowanymi w pracach [H6], [H7], [H12] i [H25] są:

- 1) Wykazano użyteczność próbnika pozytonowego w badaniach procesów relaksacji faz w alkoholach.
- 2) W 1-butanolu ciecz można przechłodzić do bardzo niskich temperatur, nawet 60 K poniżej temperatury topnienia.
- 3) W 1-butanolu poniżej temperatury 140 K proces krzepnięcia z przechłodzonej cieczy zatrzymuje się przed pełną krystalizacją występuje zmieszanie faz ciekłej i krystalicznej.
- 4) W metanolu różnica między fazą α i β jest wyraźnie zaznaczona różnicami w wartościach parametrów PALS.
- 5) W metanolu przechłodzona ciecz może być obserwowana w całym zakresie odpowiadającym fazie β.
- 6) Przechłodzona faza β może w metanolu obejmować zakres aż 25 K poniżej temperatury przejścia $\alpha \leftrightarrow \beta$.
- 7) W cykloheksanie efekt pułapkowania e- jest obserwowany tylko w fazie sztywnej.
- 8) Światło eliminuje efekt narastania natężenia, przy długościach fali poniżej 1800 nm.
- Światło o długości fali ≤ 880 nm skraca średni czas życia o-Ps, co zostało wyjaśnione jako efekt fotojonizacji atomu Ps.

3.6. Podsumowanie

Istotnym osiągnięciem wykazanym w cyklu prac jest wskazanie techniki spektroskopii czasu życia pozytonów jako komplementarnej techniki badań struktury subnanometrycznej materii ze szczególnym zwróceniem uwagi na unikalność i uniwersalność próbnika pozytonowego na tle innych pośrednich technik badania struktury w skali nanometrów. Zaprezentowane wyniki badań prostych związków organicznych, ich mieszanin oraz pochodnych udowadniają użyteczność próbnika pozytonowego w badaniach struktury subnanometrycznej. Wykazano, że technika spektroskopii czasu życia pozwala wnioskować o:

- strukturze materii na podstawie rozmiarów wolnych objętości w niej występujących;

ewolucji strukturalnej wywołanej czynnikami zewnętrznymi (m.in. temperaturą, ciśnieniem)
 w tym położeniu punktów przejść fazowych;

- strukturze i własnościach układów złożonych, jeśli znana jest struktura i własności związków je budujących.

W badaniach po raz pierwszy zwrócono się w kierunku układów o aplikacyjnych własnościach wyjaśniając ich fizykochemiczne własności na podstawie morfologii i wykazując, że próbnik pozytonowy może być wykorzystany do identyfikacji owej morfologii i składu układu. Systematyczne badania pozwoliły nie tylko zgromadzić obszerny materiał doświadczalny, ale też sformułować ogólne prawa i zależności obowiązujące w odniesieniu do prostych związków organicznych, ich pochodnych i mieszanin. Dodatkowym istotnym aspektem prowadzonych badań były studia nad efektami obserwowanymi wyłącznie przy współudziale pozytonów. Osiągniecie zostało uzupełnione dopracowaniem modelu pozwalającego na korelację średniego czasu życia pozytu i rozmiaru wolnej objętości dla najmniejszych wykrywanych techniką PALS rozmiarów, które stanowiły obiekt zainteresowania w trakcie prowadzonych badań.

V. Omówienie pozostałych osiągnięć w tym naukowo – badawczych

1. Przebieg pracy naukowej przed uzyskaniem stopnia doktora

Fizyką doświadczalną zainteresowałam się na drugim roku studiów, a od czwartego roku włączyłam się w prace badawcze prowadzone w Zakładzie Metod Jądrowych. Pod opieką prof. T. Goworka wykonywałam techniką PALS badania n-pentakosanu w funkcji temperatury, których wyniki ukazały się w publikacji [68].

Wakacyjne miesiące 2004 roku spędziłam w Zjednoczonym Instytucie Badań Jądrowych w Dubnej w Rosji uczestnicząc, jako jedna z 10 studentów wybranych z Polski, w Międzynarodowej Szkole Studenckiej o tematyce związanej z fizyką jądrową (The International Student School *"Selected Topics In Nuclear Theory"* in JINR) oraz odbywając praktykę studencką w Laboratorium Wysokich Energii (eksperyment FASA). We wrześniu 2004 roku wzięłam udział w konferencji 35th Polish Seminar on Positron Annihilation (Turawa, Polska), gdzie prezentowałam wyniki prac (poster) prowadzonych w Zakładzie Metod Jądrowych. Rok później, po obronie pracy magisterskiej, ponownie zakwalifikowałam się do wyjazdu do JINR w Rosji, gdzie uczestniczyłam w Letniej Szkole Studenckiej (Helmholtz International Summer School "*Nuclear Theory and Astrophysical Applications*" in JINR) oraz odbyłam praktykę w Laboratorium Problemów Jądrowych im. Dzhelepova i Laboratorium Fizyki Neutronów im. Franka (Summer Student Practice in JINR Fields of Research).

W 2005 roku podjęłam studia doktoranckie na Uniwersytecie Marii Curie – Skłodowskiej w Lublinie. W trakcie studiów doktoranckich uczestniczyłam w kolejnych szkołach (Międzynarodowa Szkoła Fizyki Jądrowej *"Ion Beam, Photon and Nuclear Methods in Studies of Nanostructured Materials*", Erasmus School in Lyon 2006, Francja) i konferencjach (36th Polish Seminar on Positron Annihilation, Turawa 2006, Polska; 37th Polish Seminar on Positron Annihilation - Lądek Zdrój 2007, Polska; 9th International Workshop on Positron and Positronium Chemistry, Wuhan 2008, Chiny).

Obroniona w czerwcu 2008 roku praca doktorska *"Ortopozyt w nieparzystych alkanach"* jest wynikiem trzech latach wytężonej pracy w Zakładzie Metod Jądrowych i została nagrodzona Nagrodą Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego indywidualną II stopnia za osiągnięcia naukowe za rozprawę doktorską.

Badania, których wyniki zostały zawarte w pracy doktorskiej częściowo zostały również opublikowane w 9 pracach [48, 49, 54, 55, 65, 69-72]. Badania koncentrowały się wokół 3 głównych tematów:

- a) Wpływ czynników zewnętrznych (temperatury i ciśnienia) na średni czas życia i natężenie o-Ps. Rozważano m.in. zagadnienia rozróżnialności faz, położenia punktów przejść fazowych, występowania zjawiska histerezy przejść; określono korelację między wpływem temperatury i ciśnienia 1K↔4 MPa, znaleziono korelację między parzystością węglowodorów a mierzonym τ₃ [49, 55, 70, 72].
- b) Wpływ ciśnienia wywieranego przez gaz roboczy na średni czas życia i natężenie o-Ps. Wykonano pierwsze systematyczne pomiary PALS dla C19 w obecności argonu, zauważono niemonotoniczną zmianę temperatury topnienia w obecności Ar, przygotowany pierwszy diagram fazowy dla C19+Ar, przedstawiono pierwszy wynik pomiaru PALS w funkcji ciśnienia dla mieszaniny [48, 54].
- c) Studia nad efektem niskotemperaturowego pułapkowania e-. Wykonałam systematyczne badania wpływu wystawienia alkanów na działanie promieniowania i określiłam stałe czasowe procesu pułapkowania e-, zbudowałam układ do oświetlania próbek i zbadałam wpływ światła, wykazałam, że wzrost maksymalnego natężenia I₃ z temperaturą nie jest

związany ze wzrostem liczby spułapkowanych elektronów, ale ze wzrostem ruchliwości pozytonów [65, 69, 71]. Praca [65] została zacytowana w monografii *"Charged particle and photon interactions with matter"* Hattano, Katsumury i Mozumdera [73].

2. Przebieg pracy naukowej po uzyskaniu stopnia doktora

Po uzyskaniu stopnia doktora nauk fizycznych zostałam zatrudniona na stanowisku adiunkta w Zakładzie Metod Jądrowych IF UMCS w Lublinie. Kontynuowałam badania prowadzone przed doktoratem, zwracając się jednak stopniowo w kierunku układów o potencjalnych zastosowaniach. Część z prac powstałych w tym okresie została włączona do cyklu monograficznego [**H1-H21**], a pozostałe prace skupiają się wokół następującej tematyki:

- a) Prace będące kontynuacją tematów rozpoczętych na studiach doktoranckich, których wyniki są częściowo powiązane tematycznie z pracami włączonymi do cyklu habilitacyjnego. Prace poświęcone są m.in. efektowi pułapkowania e-, anihilacji Ps w fazach sztywnych czystych alkanów, w fazie ciekłej (w tym efekt premelting) oraz wpływowi ciśnienia [6, 14, 41, 74-79].
- b) Badania struktury ośrodków oraz zjawisk oddziaływania pozytu i pozytonów z materią. Doświadczalnie weryfikowano m.in. model dwustanowy [80], poszukiwano korelacji wyników uzyskanych techniką PALS oraz techniką ESR [81, 82], dyskutowano wpływ obecności argonu na parametry widm PALS w fazach ciekłej i stałej alkanu [16] oraz wpływ atmosfery gazowej na własności polimeru Cytop [83], badano defekty w implantowanym wolframie [84].
- c) Włączenie techniki PALS do grupy technik badających własności układów polimerowych. Rozwinięcie tematu było możliwe dzięki nawiązaniu współpracy z Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych w Łodzi, w którym przygotowywane były próbki polimerów oraz hydrożeli o możliwych zastosowaniach w przemyśle oraz medycynie. Efektem współpracy była publikacja poświęcona tworzeniu usieciowanych hydrożeli i wpływie temperatury na ich własności [85] oraz praca poświęcona badaniom struktury, dynamiki i interakcji gość-gospodarz w polimerowych klatkach POSS [86]. Oba tematy są kontynuowane, a wyniki prac są rozwojowe.
- d) Projekt, budowa i testowanie nowego skanera J-PET. W ostatnich latach włączyłam się również w prace grupy Krakowskiej z UJ kierowanej przez prof. P. Moskala nad opracowaniem technologii pozwalającej na wykorzystanie informacji uzyskiwanej z detektorów J-PET do identyfikacji rodzaju zmian nowotworowych, a zaproponowanej przez prof. B. Jasińską. Temat jest na początkowym etapie prac, ale udało się już wykonać pilotażowe pomiary na drożdżach [87], zdobyć zgodę Komisji Lekarskiej na prowadzenie badań na tkankach ludzkich oraz opracować teoretyczne podstawy selekcji sygnału [88]. W ramach współpracy powstało kilka prac [89-103].

Od obrony doktoratu uczestniczyłam w 11 konferencjach naukowych, wygłosiłam 3 wykłady zaproszone (z czego dwa na konferencjach jako invited), recenzowałam prace dla czasopism z listy filadelfijskiej i byłam kierownikiem grantu – szczegółowy wykaz mojej aktywności naukowej i dydaktycznej znajduje się w załącznikach 4 i 5. W listopadzie i grudniu 2009 roku uczestniczyłam również w **szkoleniu edukatorów z energetyki jądrowej** "The Polish University Professors Nuclear Introductory Session" zorganizowanym wspólnie przez Departament Energetyki Jądrowej przy Ministerstwie Gospodarki (ze strony Polski) oraz Departament Energetyki Atomowej i AREVA (ze strony Francji) we Francji.

VI. Literatura

- [1] S.J. Tao, J. Chem. Phys. 56, 1972, 5499.
- [2] M. Eldrup, D. Lightbody, J.N. Sherwood, *Chem. Phys.* 63, 1981, 51.
- [3] H. Nakanishi, Y.C. Jean, *Positrons and Positronium in liquids*. In: *Positron and positronium Chemistry*, D.M. Schrader, Y.C. Jean (eds.), World Scientific, 1978, Chapter 5.
- [4] O.E. Mogensen, F.M. Jacobsen, *Chem. Phys.* 73, 1982, 223.
- [5] O.E. Mogensen, N.J. Pedersen, F.M. Jacobsen, *Positronium formation in organic liquids*. In: *Positron Annihilation*, P.C. Jain, R.M. Singru, K.P. Gopinathan (eds.), World Scientific, Singapore, 1985, 205.
- [6] T. Goworek, B. Zgardzińska, J. Wawryszczuk, *Nukleonika 58*, 2013, 183.
- [7] T. Goworek, C. Rybka, R. Wasiewicz, J. Wawryszczuk, *Chem. Phys. Lett.* 75, 1980, 569.
- [8] T. Goworek, T. Suzuki, E. Hamada, K. Kondo, Y. Ito, *Chem. Phys. 255*, 2000, 296.
- [9] A. Uedono, R. Suzuki, T. Ohdaira, T. Uozumi, M. Ban, M. Kyoto, S. Tanigawa, T.Mikado, J. Polymer Sci. Part B: Polym. Phys. 36, 1998, 2597.
- [10] T. Goworek, K. Ciesielski, B. Jasińska, J. Wawryszczuk, Chem. Phys. 230, 1998, 305.
- [11] R.A. Ferrel, *Phys. Rev. 108*, 1957, 167.
- [12] A.P. Buchikhin, V.I. Goldanskii, V.P. Shantarovich, *Pisma v ZETF 13*, 1971, 624.
- [13] L.O. Roellig, in: *Positron annihilation*, edited by A.T. Steward, L.O. Roellig *Positron Annihilation*, Academic Press, New York, 1967, 127.
- [14] B. Zgardzińska, *Mat. Sci. Forum* 733, 2013, 29.
- [15] D.S. Zvezhinskiy, S.V. Stepanov, V.M. Byakov, B. Zgardzińska, Mat. Sci. Forum 733, 2013, 15.
- [16] B. Zgardzińska, *Phys. Scr. 90*, 2015, 085701.
- [17] Y. Ujihira, T. Ryuo, Y. Kobayashi, T. Nomizu, *Appl. Phys. 16*, 1978, 71.
- [18] J. A. Northby, T. M. Sanders, *Phys. Rev. Lett.* 18, 1967, 1184.
- [19] V.M. Byakov, J. Krištiak, J. Radioanal. Nucl. Chem. 211, 1996, 11.
- [20] W.F. Magalhães, J.-C. Abbé, G. Duplâtre, *Struct. Chem. 2*, 1991, 399.
- [21] R.C. Tolman, J. Chem. Phys. 17, 1949, 333.
- [22] W.S. Ahn, M.S. Jhon, H. Pak, S. Chang, J. Colloid Interf. Sci. 38, 1972, 605.
- [23] M. Horsch, H. Hasse, A.K. Shchekin, A. Agarwal, S. Eckelsbach, J. Vrabec, E.A. Műller, G. Jackson, *Phys. Rev. E 85*, 2012, 031605.
- [24] V.M. Fenelonov, G.G. Kodenyov, V.G. Kostrovsky, J. Phys. Chem. 105, 2001, 1050.
- [25] V. Talanquer, D.W. Oxtoby, J. Phys. Chem. 99, 1995, 2865.
- [26] D.M. Schrader, Y.C. Jean, *Positron and Positronium Chemistry* 57, 1988, 166.
- [27] B. Lévay, A. Vértes, Radiochem. Radioanal. Lett. 14, 1973, 227.
- [28] R. Battino, T.R. Rettich, T. Tominaga, J. Phys. Chem. Rev. Data 12, 1983, 163.
- [29] S.V. Stepanov, V.M. Byakov, in: *Principles and applications of positron and positronium chemistry*, edited by Y.C. Jean, E. Mallon, D.M. Schrader, World Scientific, Singapore. 2003, 117.
- [30] S.V. Stepanov, V.M. Byakov, D.S. Zvezhinskiy, G. Duplâtre, R.R. Nurmukhamedov, P.S. Stepanov, *Adv. in Phys. Chem. 2012*, 2012, 431962.
- [31] S.V. Stepanov, V.M. Byakov, G. Duplâtre, D.S. Zvezhinskiy, Y.V. Lomachuk, *Phys. Stat. Sol. C6*, 2009, 2476.
- [32] J. Doucet, I. Denicolò, A. Craievich, A. Collet, J. Chem. Phys. 75, 1981, 5125.
- [33] J. Doucet, I. Denicolò, A.F. Craievich, G. Germain, J. Chem. Phys. 80, 1984, 1647.
- [34] R.G. Snyder, M. Maroncelli, Song Ping Qi, H.L. Strauss, *Science 214*, 1981, 188.
- [35] M. Maroncelli, Song Ping Qi, H.L. Strauss, R.G. Snyder, J. Am. Chem. Soc. 104, 1982, 6237.
- [36] E.B. Sirota, H.E. King, D.M. Singer, H. Shao, J. Chem. Phys. 98, 1993, 5809.
- [37] A.F. Craievich, I. Denicolo, J. Doucet, *Phys. Rev. B* 30, 1984, 4782.
- [38] E.B. Sirota, H.E. King, H. Shao, D.M. Singer, J. Phys. Chem. 99, 1995, 798.
- [39] M. Maroncelli, H.L. Strauss, R.G. Snyder, J. Phys. Chem. 89, 1985, 5260.
- [40] T. Goworek, R. Zaleski, J. Wawryszczuk, *Mater. Sci. Forum* 445-446, 2004, 298.

- [41] T. Goworek, M. Pietrow, J. Wawryszczuk, R. Zaleski, B. Zgardzińska, J. Phys.: Conf. Series 265, 2011, 012023.
- [42] L. Brambilla, G. Zerbi, *Macromolecules 38*, 2005, 3327.
- [43] Y. Kim, H.L. Strauss, R.G. Snyder, J. Chem. Phys.93, 1989, 7520.
- [44] F. Mina, T. Asano, D. Mondieig, A. Wurflinger, C. Josefiak, J. Phys. IV France 113, 2004, 35.
- [45] T. Asano, J. Phys. Soc. Jpn. 54, 1985, 1403.
- [46] E.C. Reynhard, J. Fenrych, I. Basson, J. Phys.:Condens. Mat. 6, 1994, 7605.
- [47] B. Zgardzińska, T. Goworek, Chem. Phys. Letters 457, 2008, 4.
- [48] B. Zgardzińska, J. Wawryszczuk, T. Goworek, *Chem. Phys. 320*, 2006, 207.
- [49] B. Zgardzińska, M. Pietrow, T. Goworek, J. Wawryszczuk, Acta Phys. Polon. A 110, 2006, 747.
- [50] T. Goworek, *Rad. Phys. Chem.* 76, 2007, 318.
- [51] T. Goworek, J. Wawryszczuk, R. Zaleski, *Chem. Phys. Letters* 402, 2005, 4.
- [52] T. Goworek, R. Zaleski, J. Wawryszczuk, Chem. Phys. 295, 2003, 243.
- [53] A. Wurflinger, G.M. Schneider, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 77, 1973, 121.
- [54] B. Zgardzińska, T. Goworek, R. Zaleski , J. Wawryszczek, Chem. Phys. 335, 2007, 1.
- [55] T. Goworek, B. Zgardzińska, *Acta Phys. Polon. A 113*, 2008, 1379.
- [56] I. Basson, E.C. Reynhardt, J. Chem. Phys. 95, 1991, 1215.
- [57] A.B. Herhold, H.E. Jr King, E.B. Sirota, J. Chem. Phys. 116, 2002, 9036.
- [58] J. Giro-Paloma, G. Oncins, C. Barreneche, M. Martinez, A.I. Fernandez, L.F. Cabeza, *Applied Energy 109*, 2013, 441.
- [59] B.V. Bolshakov, A.G. Dzhonson, Dokl. Akad. Nauk, fiz. khim. 393, 2003, 353.
- [60] R. Kurita, H. Tanaka, J. Phys.: Condens. Matter 17, 2005, L293.
- [61] A. Wypych, Y. Guinet, A. Hedoux, *Phys. Rev. B* 76, 2007, 144202.
- [62] M. Hassaine, R.J. Jiménez-Riobóo, I.V. Sharapova, O.A. Koroluyk, A.I. Krivchikov, M.A. Ramos, *J. Chem. Phys.* 131, 2009, 174508.
- [63] T. Hirade, F.H.J. Maurer, M. Eldrup, *Radiat. Phys. Chem.* 58, 2000, 465.
- [64] T. Hirade, C.L. Wang, F.M.J. Maurer, M. Eldrup, N.J. Pedersen. in: *Abstract Book for 35th Annual Meeting on Radioisotopes in the Physical Science and Industries*, Tokyo. 1998, 89.
- [65] B. Zgardzińska, T. Hirade , T. Goworek, Chem. Phys. Letters 446, 2007, 309.
- [66] A. Sommerfeld, H. Welker, Ann. d. Phys. 32, 1938, 56.
- [67] G.M. Bartenev, A.D. Tsyganov, E.P. Prokop'ev, A.Z. Varisov, *Izvestiya VUZ, Fizika 7* [Soviet *Physics Journal 13*, 1970, 893], 1970, 71.
- [68] B. Zgardzińska, R. Zaleski, J. Wawryszczuk, T. Goworek, *Phys. Letters A 333*, 2004, 341.
- [69] M. Pietrow, B. Zgardzińska, Acta Phys. Polon. A 110, 2006, 641.
- [70] T. Goworek, J. Wawryszczuk, R. Zaleski, B. Zgardzińska, *Rad. Phys. Chem.* 76, 2007, 185.
- [71] R. Zaleski, B. Zgardzińska, M. Pietrow, T. Goworek, *Rad. Phys. Chem.* 77, 2008, 1306.
- [72] B. Zgardzińska, T. Goworek, Acta Phys. Polon. A 113, 2008, 1551.
- [73] Y. Hatan, Y. Katsumura, A. Mozumder, *Charged Particle and Photon Interactions with Matter: Recent Advances, Applications, and Interfaces,* CRC Press, Taylor & Francis Group, 2010.
- [74] D.S. Zvezhinskiy, S.V. Stepanov, V.M. Byakov, B. Zgardzińska, Mat. Sci. Forum 733, 2013, 15.
- [75] T. Goworek, B. Zgardzinska, M. Pietrow, et al., Mat. Sci. Forum 733, 2013, 67.
- [76] B. Zgardzinska, T. Goworek, *Acta Phys. Polon. A 119*, 2011, 328.
- [77] B. Zgardzinska, T. Goworek, R. Zaleski, et al., *Mat. Sci. Forum 666*, 2011, 93.
- [78] B. Zgardzinska, T. Goworek, *Nukleonika 55*, 2010, 47.
- [79] B. Zgardzinska, T. Goworek, J. Wawryszczuk, *Mat. Sci. Forum 607*, 2009, 45.
- [80] B. Zgardzinska, M. Gorgol, T. Goworek, *Chem. Phys. Letters* 658, 2016, 80.
- [81] H. Svajdlenkova, B. Zgardzinska, M. Lukesova, et al., *Chem. Phys. Letters* 643, 2016, 98.
- [82] M. Lukesova, B. Zgardzinska, H. Svajdlenkova, et al., *Physica B Condensed Matter 476*, 2015, 100.
- [83] B. Zgardzinska, T. Goworek, M. Sniegocka, et al., Acta Phys. Polon. A 125, 2014, 782.
- [84] B. Zgardzinska, B. Tyburska, Z. Surowiec, Mat. Sci. Forum 666, 2011, 54.
- [85] M. Gosecki, B. Zgardzinska, M. Gosecka, J. Phys. Chem. C 120, 2016, 18323.

- [86] T. Pawlak, A. Kowalewska, B. Zgardzinska, et. al., J. Phys. Chem. C 119, 2015, 26575.
- [87] E. Kubicz, B.Jasinska, B. Zgardzinska, et al., *Nukleonika 60*, 2015, 749.
- [88] B. Jasinska, M. Gorgol, M. Wiertel, et al., Acta Phys. Polon. B 47, 2016, 453.
- [89] D. Kaminska, A. Gajos, E. Czerwinski, et al., *Eur. Phys. J. C* 76, 2016, 445.
- [90] A. Gajos, D. Kamińska, E. Czerwiński, et al., *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res. Section A Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment 819*, 2016, 54.
- [91] G. Korcyl, D. Alfs, T. Bednarski, et al., Acta Phys. Polon. B 47, 2016, 491.
- [92] E. Kubicz, M. Silarski, A. Wieczorek, et al., Acta Phys. Polon. B 47, 2016, 537.
- [93] P. Kowalski, W. Wislicki, L. Raczynski, et al., Acta Phys. Polon. B 47, 2016, 549.
- [94] D. Kaminska, A. Gajos, E. Czerwinski, et al., *Nukleonika 60*, 2015, 729.
- [95] W. Krzemien, M. Bala, T. Bednarski, et al., *Nukleonika 60*, 2015, 745.
- [96] N.G. Sharma, M. Silarski, T. Bednarski, et al., Nukleonika 60, 2015, 765.
- [97] A. Wieczorek, B. Zgardzinska, B.Jasinska, et al., *Nukleonika 60*, 2015, 777.
- [98] M. Zielinski, D. Alfs, T. Bednarskiet al., *Phys. Med.* 32, 231, 2016.
- [99] E. Kubicz, D. Alfs, T. Bednarski, et al., *Phys. Med.* 32, 231-323, 2016.
- [100] B. Głowacz, D. Alfs, T. Bednarski, et al., Phys. Med. 32, 232, 2016.
- [101] A. Wieczorek, D. Alfs, T. Bednarski, et al., *Phys. Med.* 32, 232, 2016.
- [102] L. Raczyński, W. Wiślicki, W. Krzemień, et al., *Phys. Med. Biol.* doi:10.1088/1361-6560/aa7005, 2017.
- [103] J. Smyrski, D. Alfs, T. Bednarski, et al., *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res. Section A Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment 851*, 39-42, 2017.
- [104] L.I. Rolo, A.I. Caço, A.J. Queimada, I.M. Marrucho and J.A.P. Coutinho, *J. Chem. Eng. Data* 47, 2002, 1442.

Louiszinte B