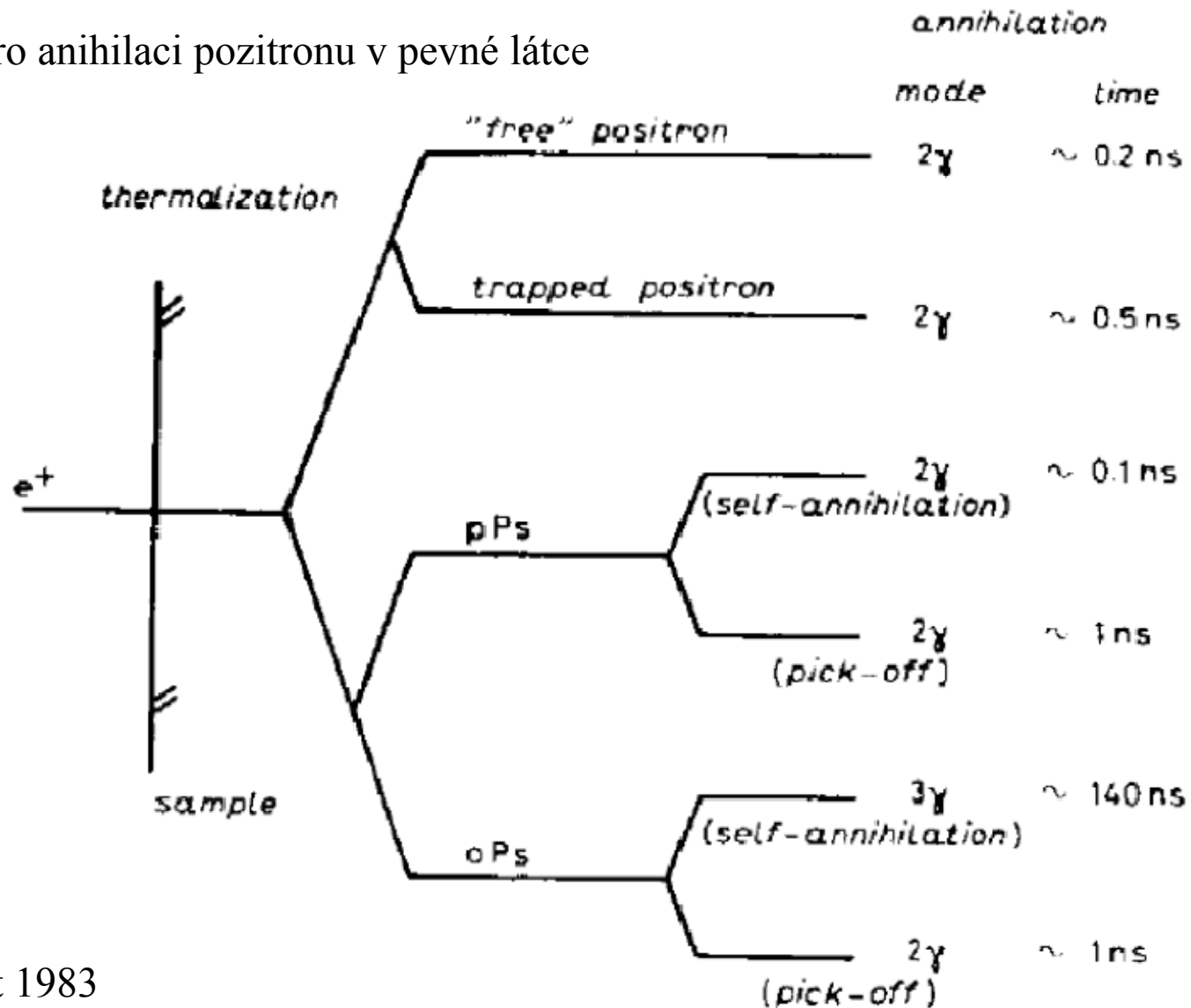


Pozitronium

- schéma kanálů pro anihilaci pozitronu v pevné látce



W. Brandt 1983

Pozitronium

- **Pozitronium (Ps)** - vodíku-podobný vázaný stav pozitronu a elektronu $\Psi_{n,l,m}(\mathbf{r})|S,S_z\rangle$
- singletní stav 1S_0 , **para-pozitronium (p-Ps)**, opačně orientované spiny ($S = 0, M_s = 0$)
- doba života ve vakuu 125 ps (2γ self-anihilace) $\frac{2\hbar}{m_0c^2\alpha^5}$ $|S=0,S_z=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle - |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle)$,
- tripletní stav 3S_1 , **ortho-pozitronium (o-Ps)**, souhlasně orientované spiny ($S = 1, M_s = -1, 0, 1$)
- doba života ve vakuu 142 ns (3γ self-anihilace) $\frac{\frac{9}{2}h}{2m_0c^2\alpha^6(\pi^2 - 9)}$
- maximální doba života pozitronu v materiálu $\tau_{\max} = 500$ ps

$$\tau_{\max}^{-1} = \frac{1}{4} \frac{1}{\tau_{p-Ps}} + \frac{3}{4} \frac{1}{\tau_{o-Ps}}$$

$$|S=1,S_z=1\rangle = |\uparrow\rangle|\uparrow\rangle,$$

$$|S=1,S_z=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle + |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle),$$

$$|S=1,S_z=-1\rangle = |\downarrow\rangle|\downarrow\rangle,$$

Pozitronium

- **Pozitronium (Ps)** – energetické hladiny
- analogicky jako u atomu vodíku, ale redukovaná hmotnost je zhruba poloviční

- redukovaná hmotnost Ps: $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{e^-}} + \frac{1}{m_{e^+}} = \frac{2}{m_0}$

- energetické hladiny Ps: $E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{\mu e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} = -\frac{1}{n^2} \frac{m_0}{4\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2$

$$e^2 = 4\pi\hbar\alpha\epsilon_0 c$$

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{m_0}{4} \alpha^2 c^2 = -\frac{1}{n^2} \frac{511 \times 10^3}{4 \times 137^2} \text{ eV} = -\frac{1}{n^2} 6.8 \text{ eV}$$

- základní stav Ps: $E_1 = -6.8 \text{ eV}$
- 1. excitovaný stav Ps: $E_2 = -1.7 \text{ eV}$
- 'velikost' Ps: $\approx 1 \text{ \AA}$

Vznik pozitronia

- **Oreho model**

- Ps vzniká v izolantech během termalizace pozitronu

- v oblasti energií $E_i - E_{Ps} < E < E_{ex}$ (Oreho pás)

- E_i – ionizační energie

- $E_{Ps} = 6.8$ eV – vazebná energie Ps

- E_{ex} – nejmenší excitační energie elektronu

- **Spur model**

- pozitron je během termalizace doprovázen oblakem volných elektronů vzniklých ionizací

- Ps vzniká interakcí pozitronu s jedním z těchto elektronů

Volný objem

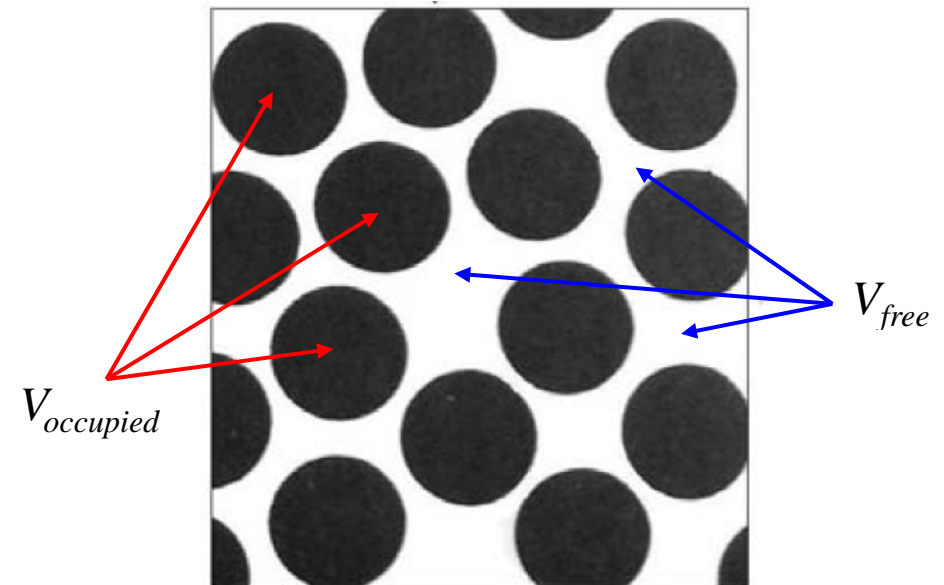
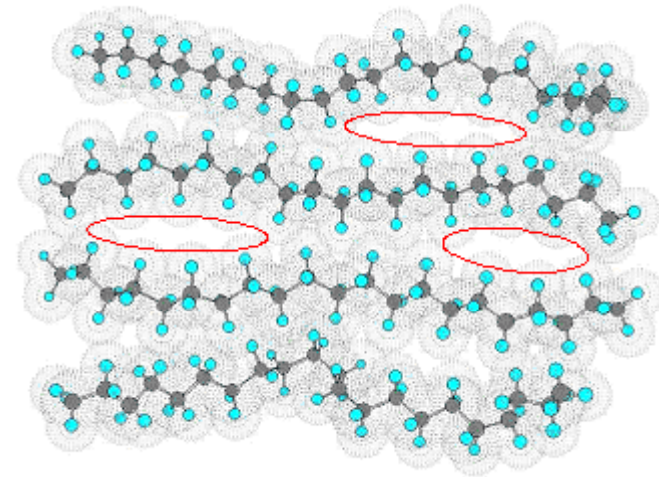
- **polymery**
- nedokonalé (tj. ne nejtěsnější možné) uspořádání polymerních řetězců
- **volný objem**

$$V_{free} = V_{total} - V_{occupied}$$

- **frakční volný objem**

$$f_v = \frac{V_{free}}{V_{total}}$$

- typický rozměr volných objemů $\approx \text{\AA}$
- relaxační doba $\approx 10^{-13}$ s



Volný objem

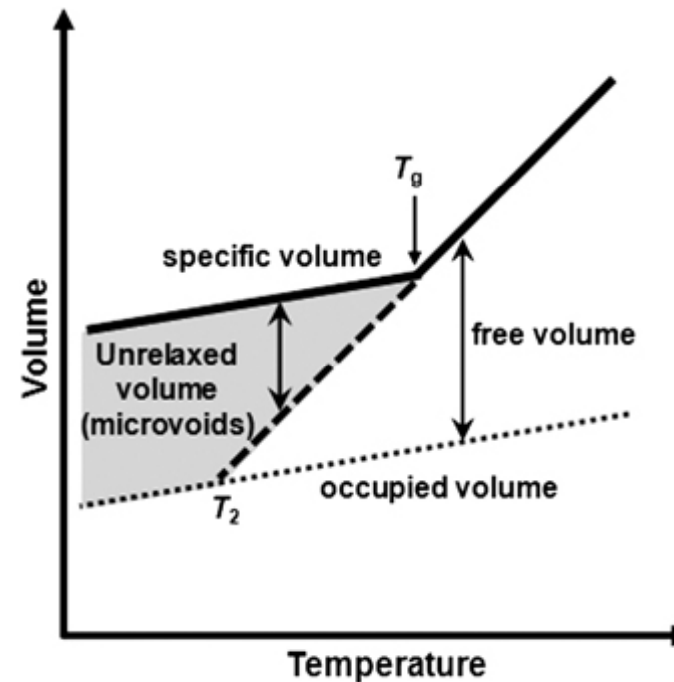
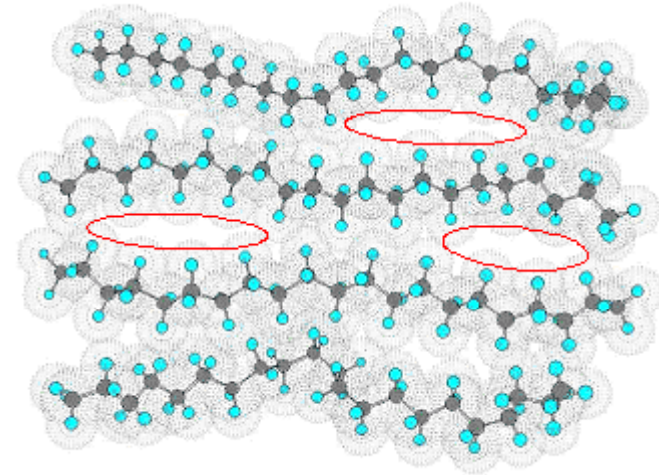
- **polymery**
- nedokonalé (tj. ne nejtěsnější možné) uspořádání polymerních řetězců
- **volný objem**

$$V_{free} = V_{total} - V_{occupied}$$

- **frakční volný objem**

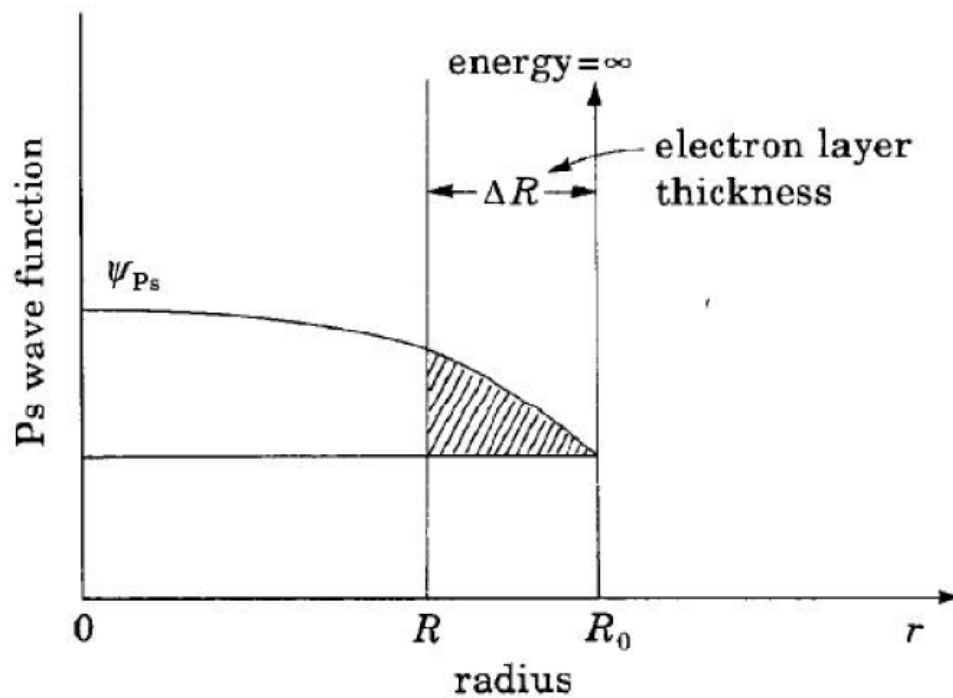
$$f_V = \frac{V_{free}}{V_{total}}$$

- typický rozměr volných objemů $\approx \text{\AA}$
- relaxační doba $\approx 10^{-13}$ s



Pick-off anihilace o-Ps

- Ps je lokalizováno ve volných objemech
- pick-off anihilace výrazně zkracuje dobu života o-Ps



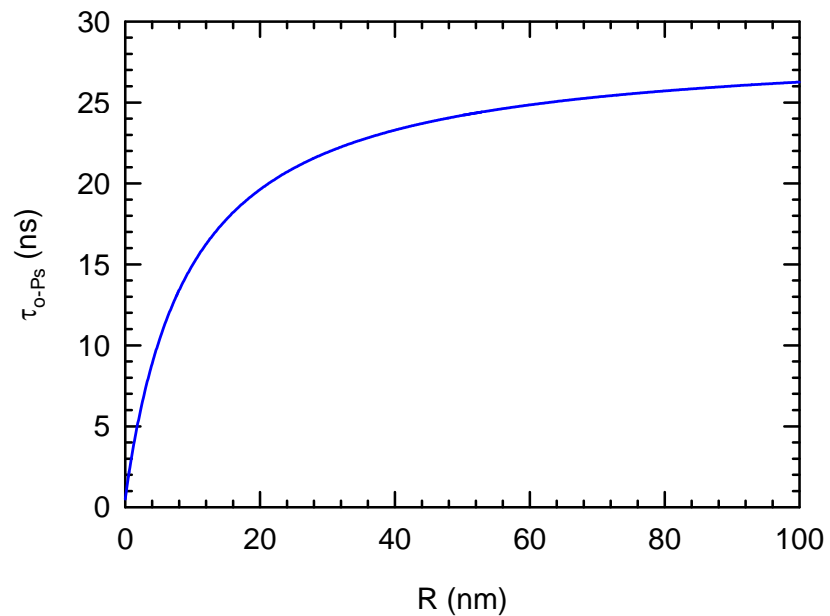
- doba života o-Ps ve volném objemu o poloměru R

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

- $\Delta R = 1.656 \text{ \AA}$

Pick-off anihilace o-Ps

- Ps je lokalizováno ve volných objemech
- pick-off anihilace výrazně zkracuje dobu života o-Ps



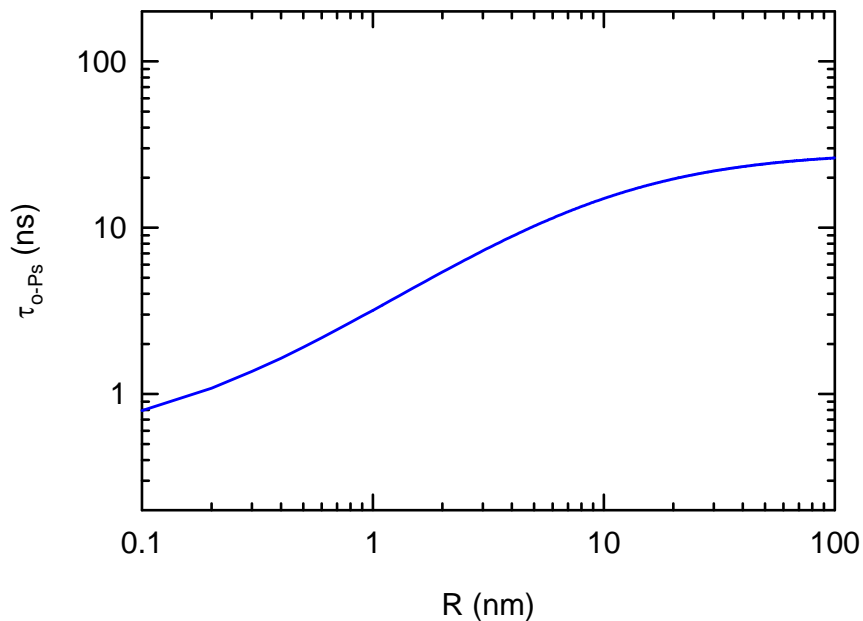
- doba života o-Ps ve volném objemu o poloměru R

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

- $\Delta R = 1.656 \text{ \AA}$

Pick-off anihilace o-Ps

- Ps je lokalizováno ve volných objemech
- pick-off anihilace výrazně zkracuje dobu života o-Ps



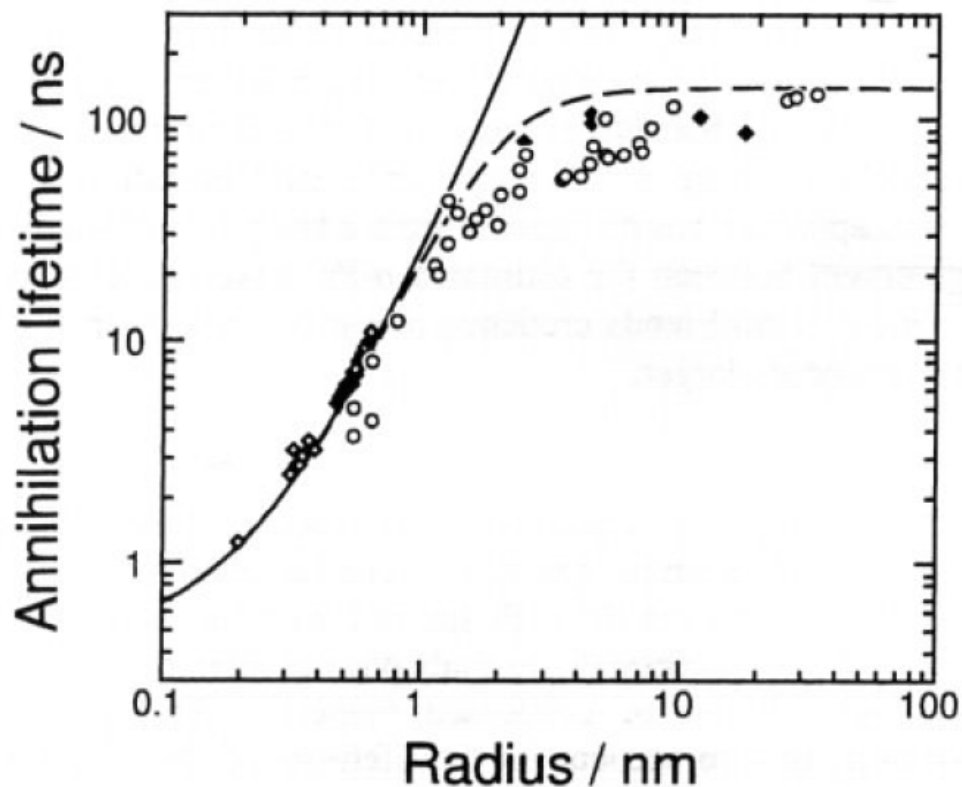
- doba života o-Ps ve volném objemu o poloměru R

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

- $\Delta R = 1.656 \text{ \AA}$

Pick-off anihilace o-Ps

- Ps je lokalizováno ve volných objemech
- pick-off anihilace výrazně zkracuje dobu života o-Ps



- doba života o-Ps ve volném objemu o poloměru R

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

- $\Delta R = 1.656 \text{ \AA}$
- minimální rozměr volného objemu: $2\Delta R \approx 3 \text{ \AA}$

Pick-off anihilace o-Ps

- distribuce velikostí volných objemů
- spektrum dob života pozitronů

$$S(t) = \sum_i \frac{I_i}{\tau_i} e^{-\frac{t}{\tau_i}} + \frac{1}{4} I_{Ps} e^{-\frac{t}{\tau_{p-Ps}}} + \frac{3}{4} I_{Ps} \int_0^{\infty} \lambda \alpha(\lambda) e^{-\lambda t} d\lambda$$

- log-normální rozdělení pdf anihilačních rychlostí o-Ps

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{\sigma_0 \sqrt{2\pi}} \frac{1}{\lambda} \exp\left[-\frac{(\ln \lambda - \ln \lambda_0)^2}{2\sigma_0^2}\right] \quad (\text{Gaussovské rozdělení } N(\lambda_0, \sigma_0) \text{ v logaritmické škále)}$$

- střední hodnota doby života o-Ps: $\bar{\tau}_{o-Ps} = \int_0^{\infty} \frac{1}{\lambda} \alpha(\lambda) d\lambda = \frac{1}{\lambda_0} \exp \frac{\sigma_0^2}{2}$
- standardní odchylka doby o-Ps: $\sigma_{o-Ps}^2 = \int_0^{\infty} \left(\frac{1}{\lambda} - \bar{\tau}_{o-Ps}\right)^2 \alpha(\lambda) d\lambda = \frac{1}{\lambda_0} \left(e^{\sigma_0^2} - 1\right)$

Pick-off anihilace o-Ps

- distribuce velikostí volných objemů
- spektrum dob života pozitronů

$$S(t) = \sum_i \frac{I_i}{\tau_i} e^{-\frac{t}{\tau_i}} + \frac{1}{4} I_{Ps} e^{-\frac{t}{\tau_{p-Ps}}} + \frac{3}{4} I_{Ps} \int_0^{\infty} \lambda \alpha(\lambda) e^{-\lambda t} d\lambda$$

- rozdělení (pdf) velikostí volných objemů

$$H(R) = -\alpha(\lambda) \frac{d\lambda}{dR} = \frac{-2\Delta R \left(\cos\left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R}\right) - 1 \right) \alpha(\lambda)}{(R + \Delta R)^2}$$

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

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{\sigma_0 \sqrt{2\pi}} \frac{1}{\lambda} \exp\left[-\frac{(\ln \lambda - \ln \lambda_0)^2}{2\sigma_0^2} \right]$$

- korekce na to, že záchytová rychlost je závislá na velikosti volného objemu: $K(R) = 1 + 8R$

$$H(R) = -\alpha(\lambda) \frac{d\lambda}{dR} = \frac{-2\Delta R \left(\cos\left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R}\right) - 1 \right) \alpha(\lambda)}{(R + \Delta R)^2 K(R)}$$

Pick-off anihilace o-Ps

- rozdělení (pdf) velikostí volných objemů:

$$H(R) = -\alpha(\lambda) \frac{d\lambda}{dR} = \frac{-2\Delta R \left(\cos\left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R}\right) - 1 \right) \alpha(\lambda)}{(R + \Delta R)^2 K(R)}$$

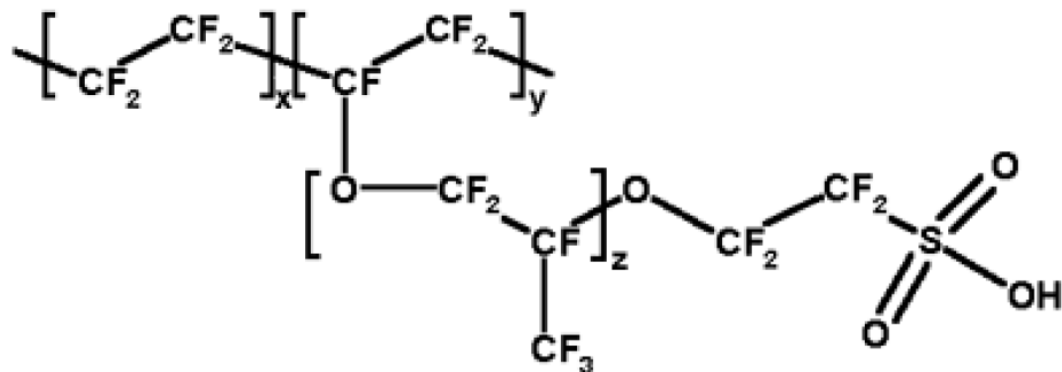
- rozdělení (pdf) volných objemů

$$F(V) = H(R(V)) \frac{dR}{dV}$$

- sférický tvar volných objemů: $V = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad \rightarrow \quad R(V) = \left(\frac{3}{4\pi} V \right)^{1/3}$

Nafion

- Nafion – polymer na bázi teflonu (PTFE) obsahující sulfonovou funkční skupinu $-\text{SO}_3\text{H}$

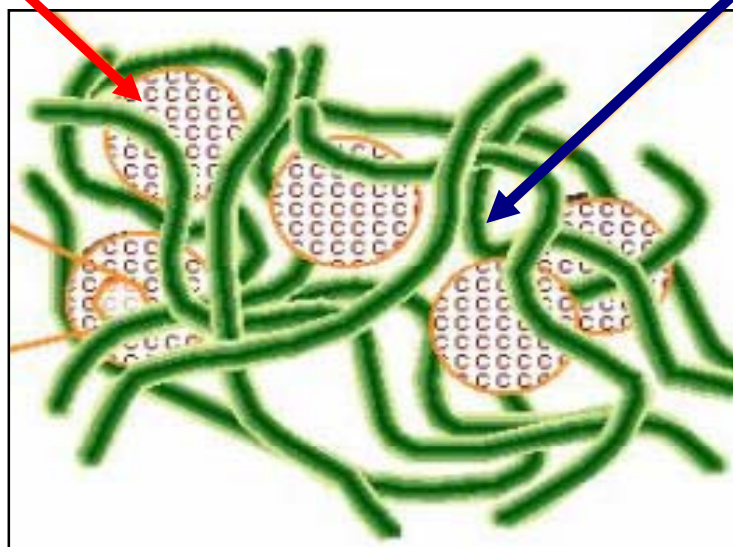


Nafion

- Nafion – polymer na bázi teflonu (PTFE) obsahující sulfonovou funkční skupinu $-\text{SO}_3\text{H}$

hydrofilické iontové klastry
30-50 nm

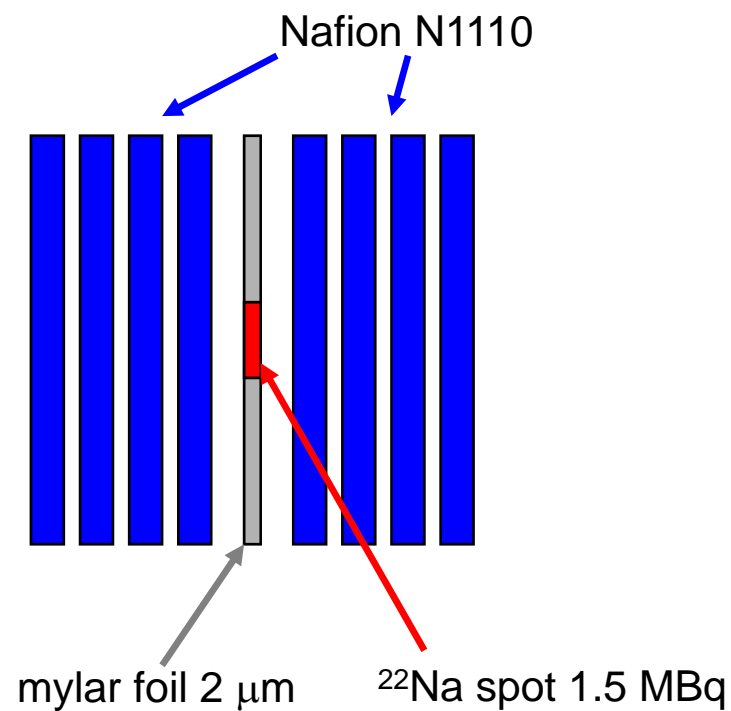
hydrofobická PTFE kostra



P.J. Brookman, J.W. Nicholsonin: Developments in Ionic Polymers, vol. 2,
eds. A. D. Wilson and H. J. Prosser (Elsevier Applied Science Publishers: London, 1986)

Nafion

- Nafionová membrána N-1110 (Du Pont), povrchová hustota 500 g m^{-2} , EW = 1100 g
- tloušťka 0.254 mm
- vzorky pro pozitronovou anihilaci: sandwich složený ze 4 membrán



Nafion – výchozí stav

- pozitrony:

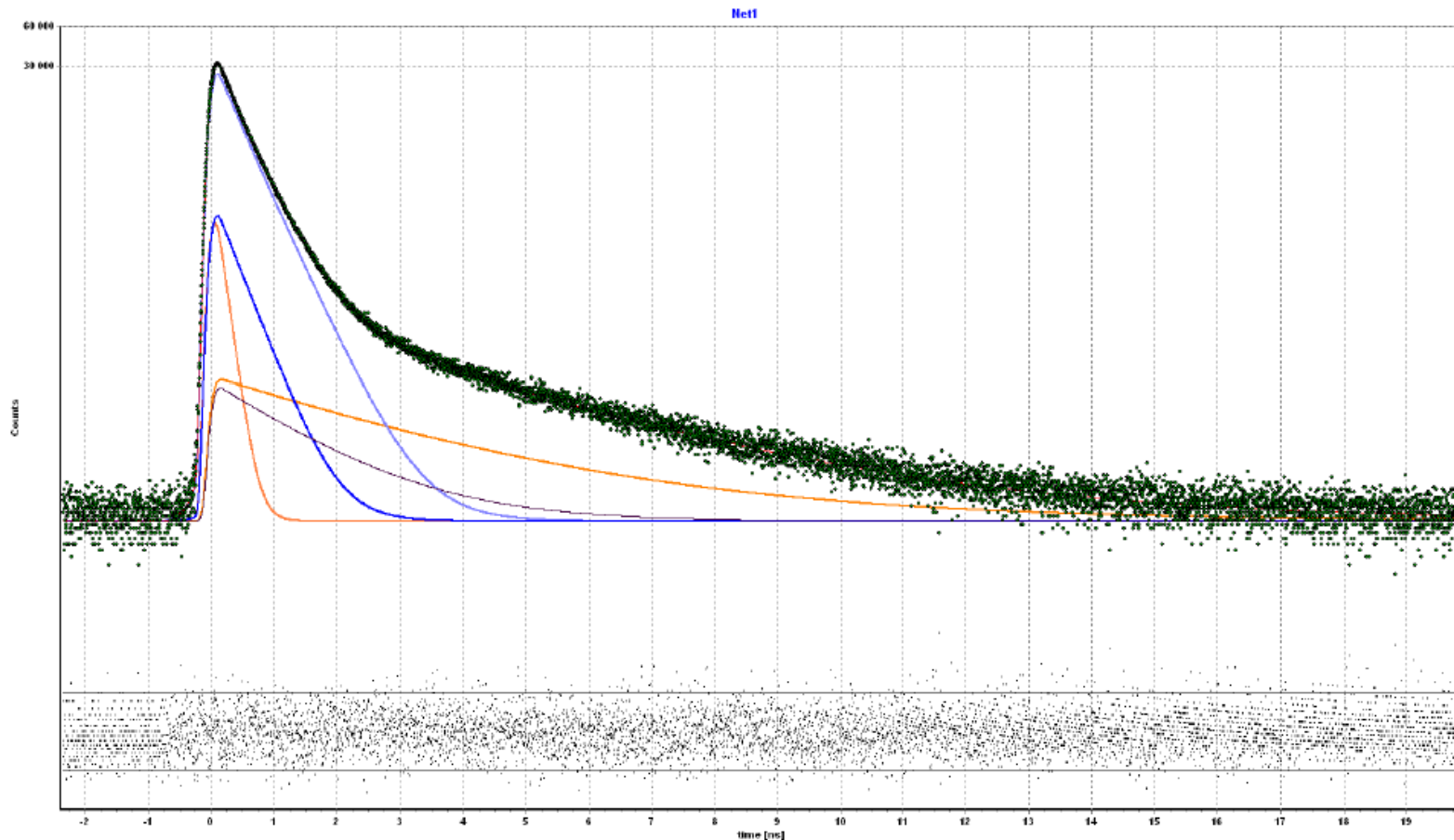
$$\tau_1 = 205(9) \text{ ps}, I_1 = 5.2(8)\% \quad \text{volné } e^+$$

$$\tau_2 = 430(3) \text{ ps}, I_2 = 80(1)\% \quad \text{zachycené } e^+$$

- pozitronium:

$$\tau_{\text{p-PS}} = 130(5) \text{ ps}, I_{\text{p-PS}} = 3.7(4)\%$$

$$\tau_{\text{o-PS}} = 3.10(3) \text{ ns}, I_{\text{o-PS}} = 11.1(1)\%, \sigma = 1.06(6) \text{ ns}$$



Nafion – sušení na 130°C

- kinetika sušení – dva procesy:

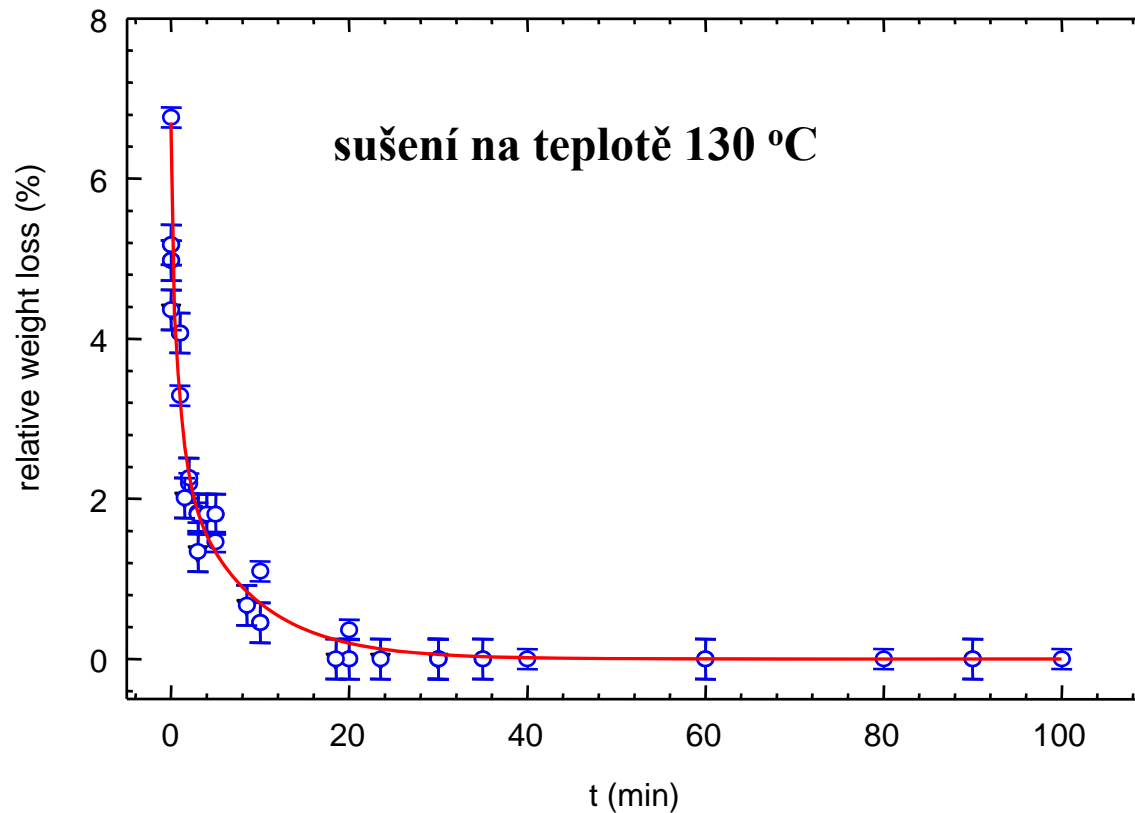
– rychlý: $t_1 = 1.0 \pm 0.4$ min

– pomalý: $t_2 = 8 \pm 2$ min

relativní úbytek hmotnosti:

$$w_r = ae^{-\frac{t}{t_1}} + ce^{-\frac{t}{t_2}}$$

- obsah vody ve výchozím vzorku Nafionu: (6.7 ± 0.8) wt.%



Nafion – sušení na 130°C

- Nafion N1110 – výchozí vzorek



vysušený stav (130°C, 2h)

- anihilace pozitronů:

$$\tau_1 = 205(9) \text{ ps}, I_1 = 5.2(8) \%$$



$$\tau_1 = 204(8) \text{ ps}, I_1 = 6.0(5) \%$$

$$\tau_2 = 430(3) \text{ ps}, I_2 = 80(1) \%$$

$$\tau_2 = 442(5) \text{ ps}, I_2 = 80.1(4) \%$$

- anihilace Ps:

p-Ps $\tau_{p-Ps} = 130(5) \text{ ps}, I_{p-Ps} = 3.7(4) \%$



$$\tau_{p-Ps} = 130(6) \text{ ps}, I_{p-Ps} = 3.5(4) \%$$

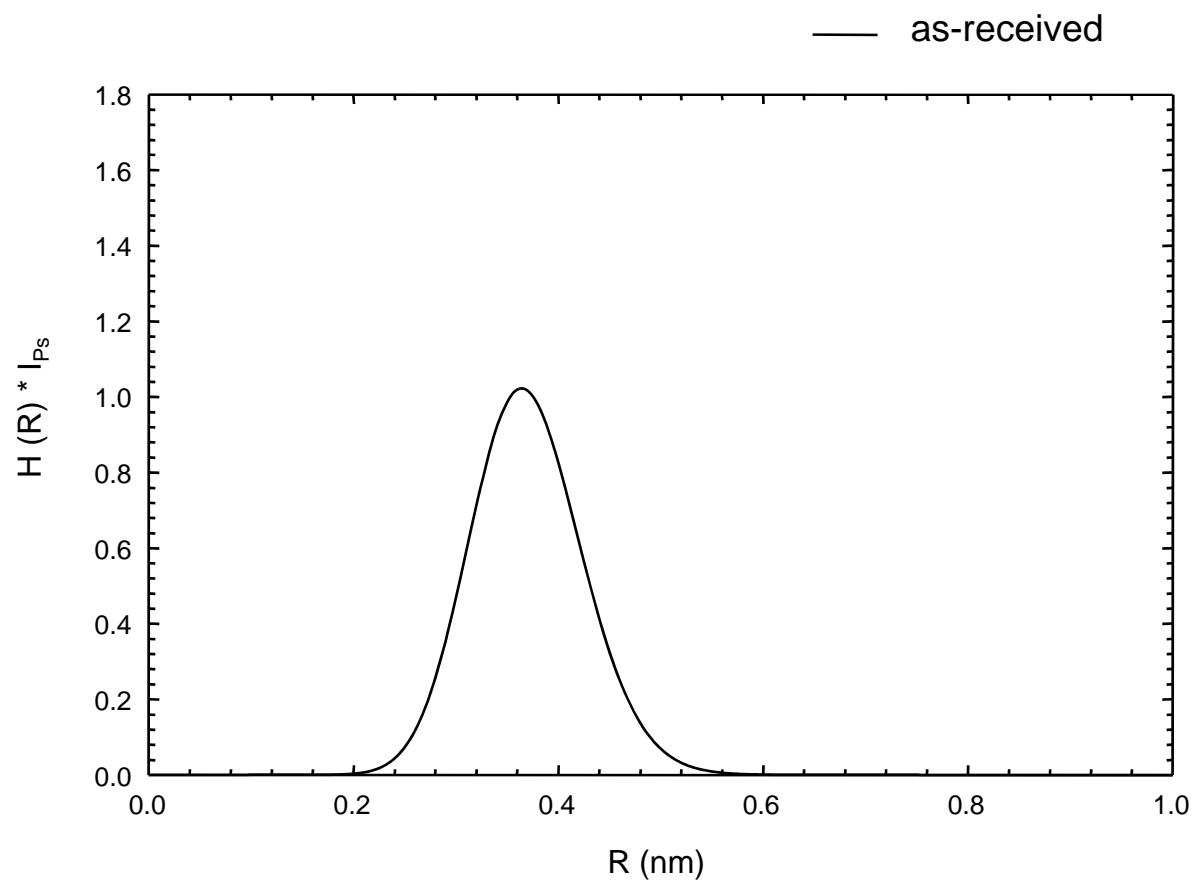
o-Ps $\tau_{o-Ps} = 3.10(3) \text{ ns}, I_{o-Ps} = 11.1(4) \%,$
 $\sigma_{o-Ps} = 1.06(6) \text{ ns}$

$$\tau_{o-Ps} = 3.09(2) \text{ ns}, I_{o-Ps} = 10.5(4) \%,$$

 $\sigma_{o-Ps} = 1.00(3) \text{ ns}$

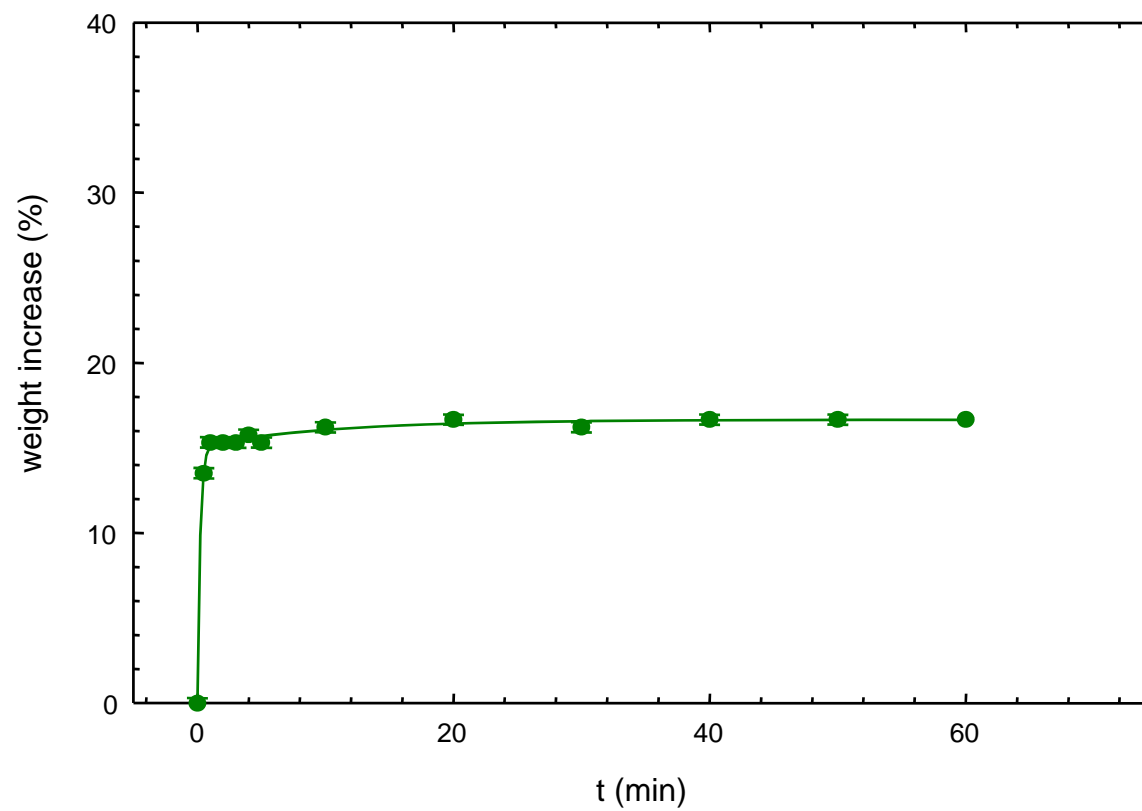
- Žádné významné změny pozitronových parametrů po vysušení

Nafion N1110 – rozdělení velikostí volných objemů



Absorpce vody v Nafionu

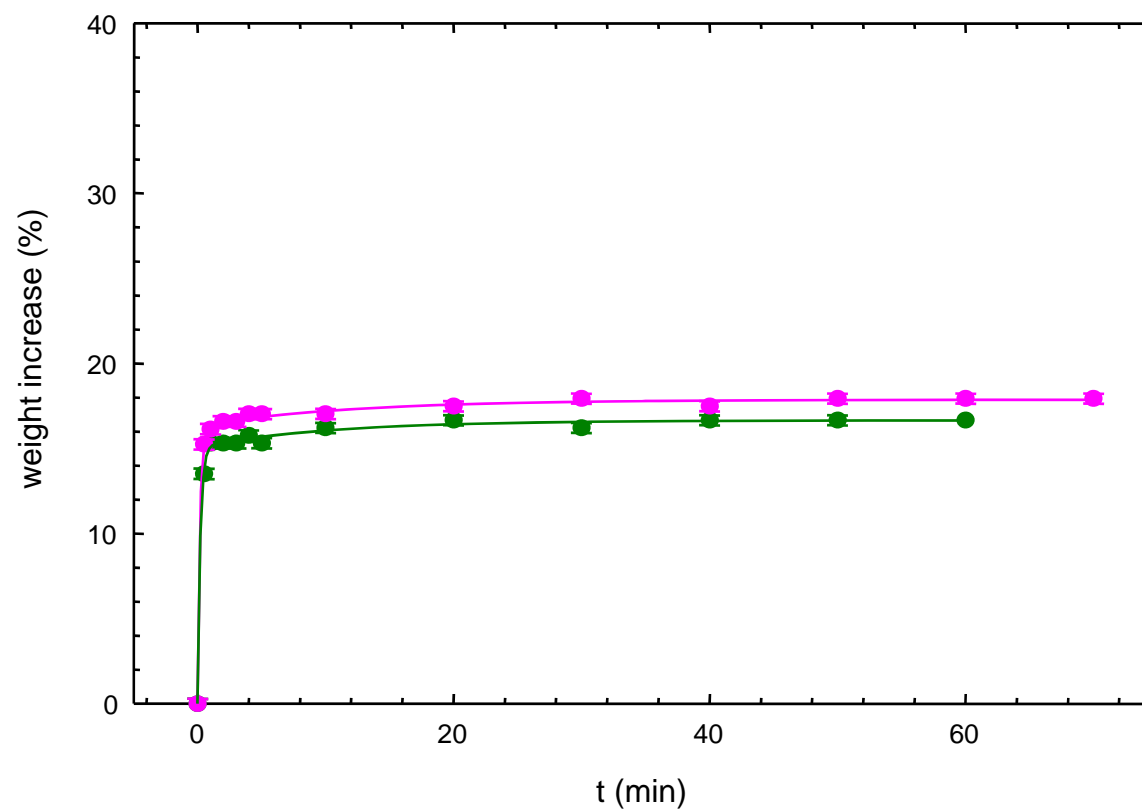
● T = 25°C



Absorpce vody v Nafionu

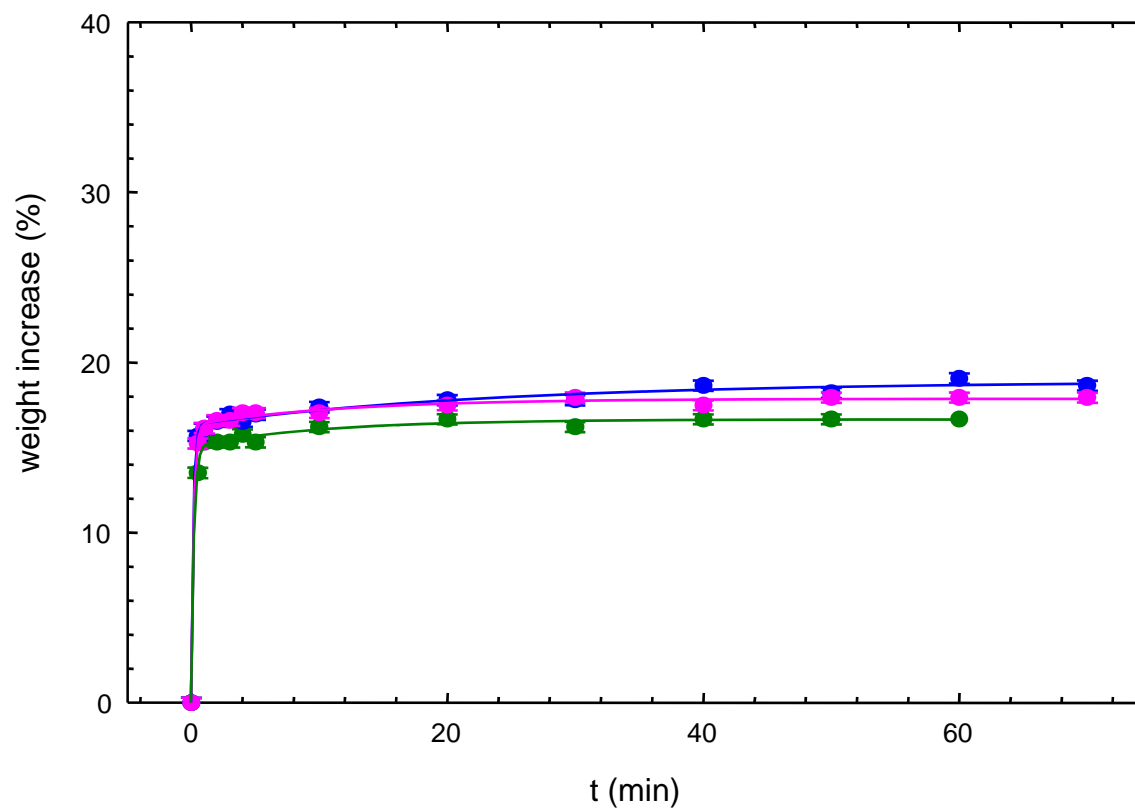
● T = 25°C

● T = 30°C



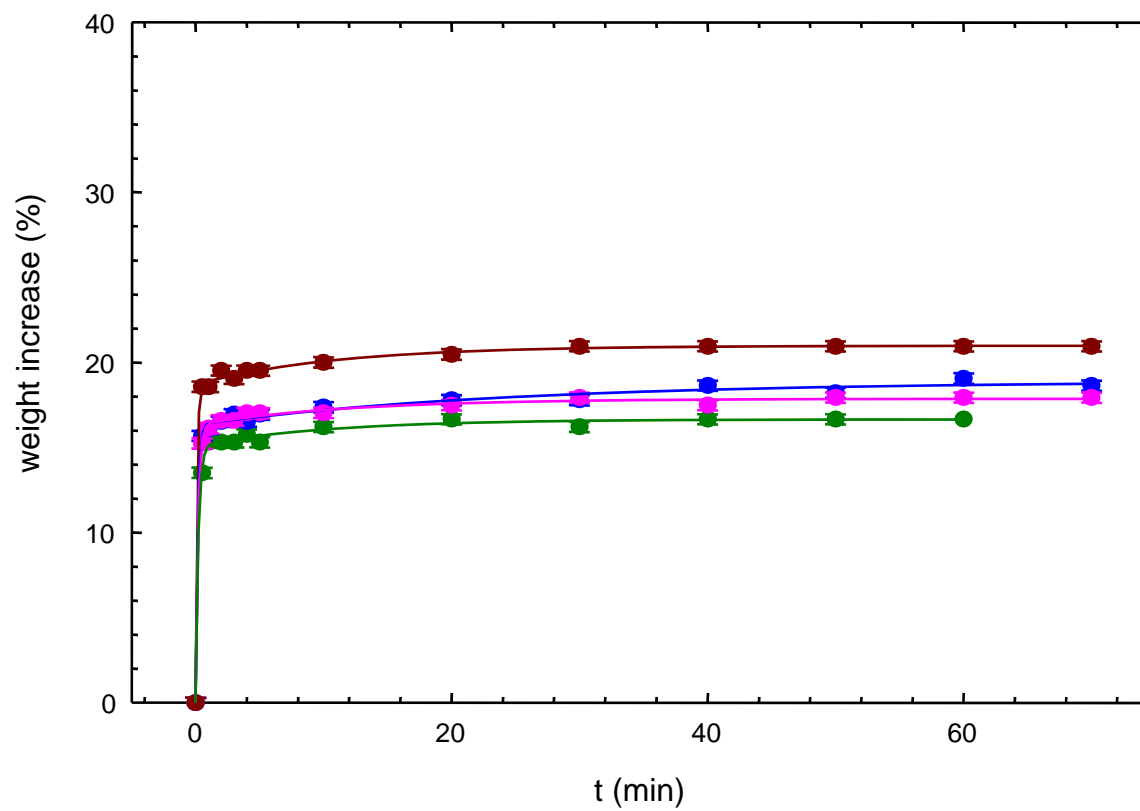
Absorpce vody v Nafionu

- T = 25°C
- T = 30°C
- T = 40°C



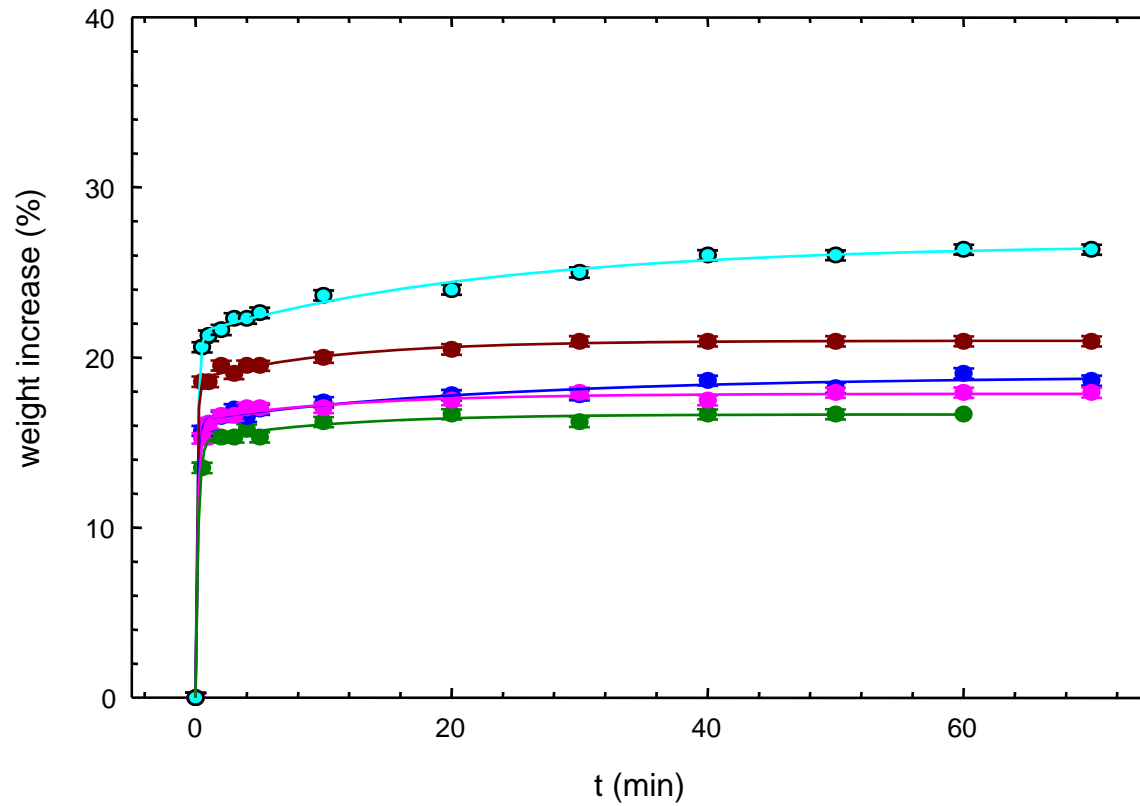
Absorpce vody v Nafionu

- T = 25°C
- T = 30°C
- T = 40°C
- T = 60°C

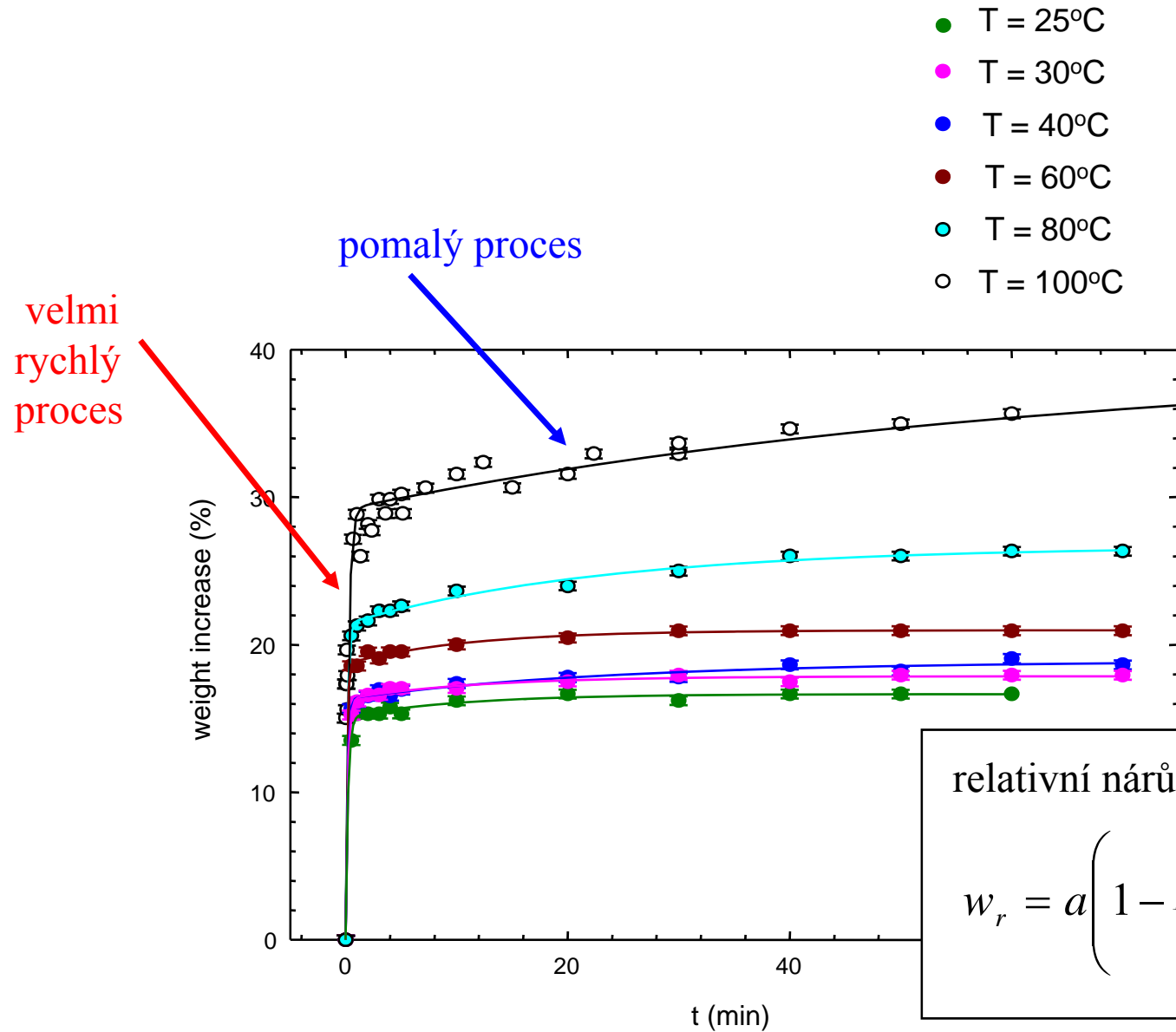


Absorpce vody v Nafionu

- T = 25°C
- T = 30°C
- T = 40°C
- T = 60°C
- T = 80°C

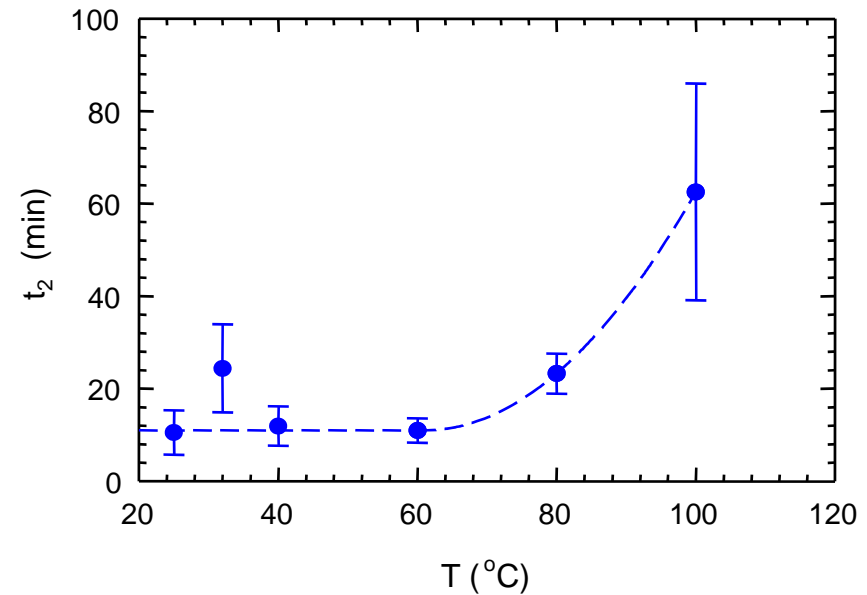
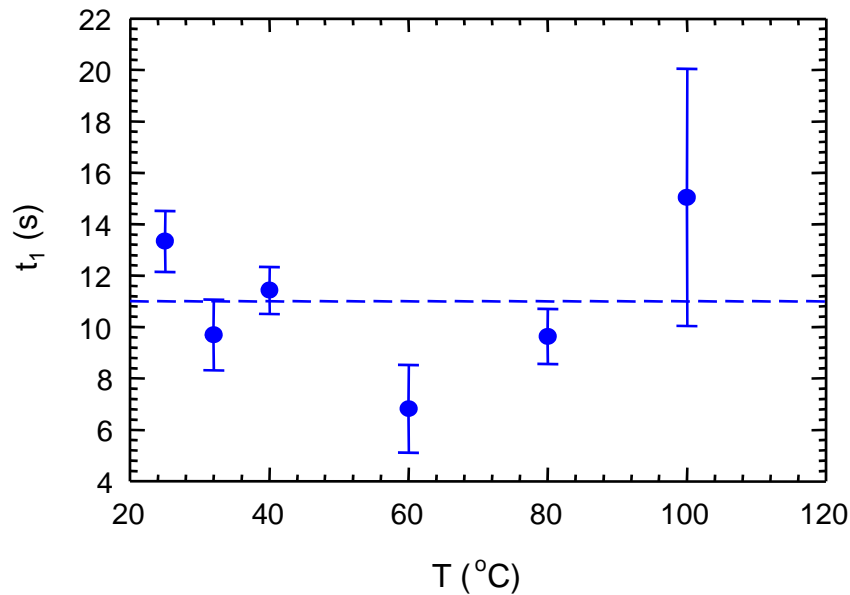


Absorpce vody v Nafionu



Absorpce vody v Nafionu

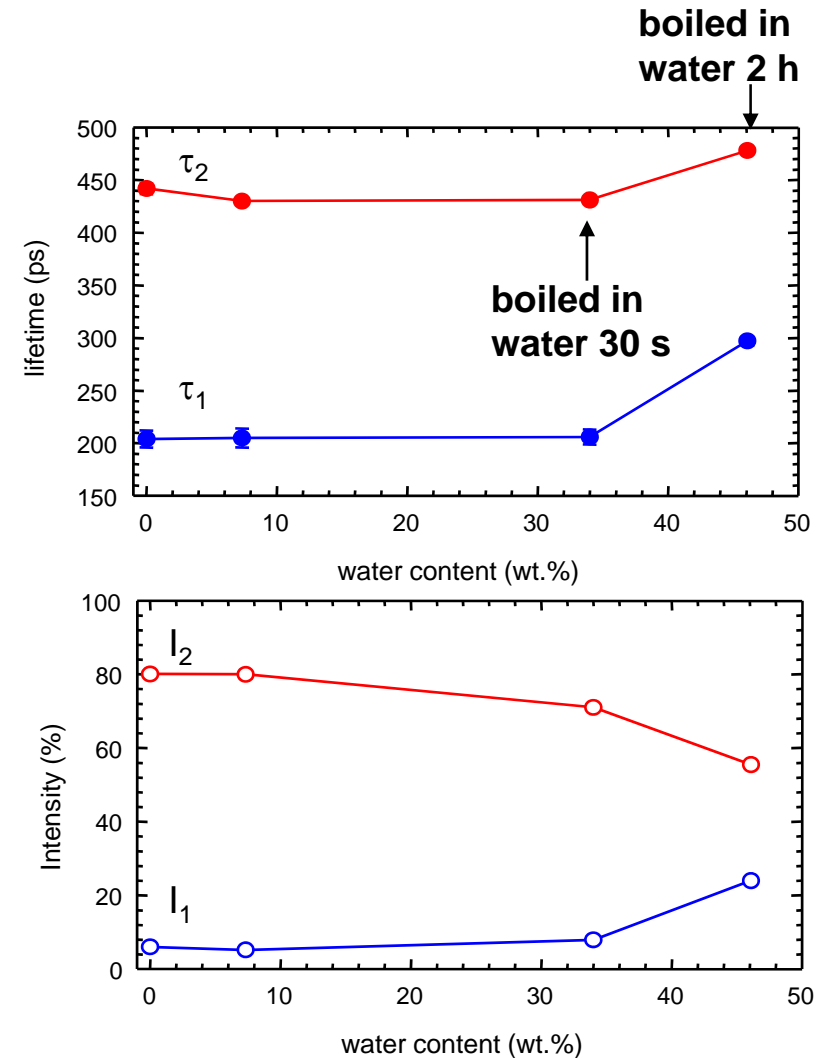
- kinetika absorpce – dva procesy:
- velmi rychlý proces
- charakteristický čas $t_1 = (11 \pm 1)$ s
- zaplňování hydrofilních iontových klastrů vodou
- pomalý proces
- charakteristický čas $t_2 \approx 10$ -60 min
- expanze iontových klastrů do volných objemů



Absorpce vody v Nafionu

- vliv vody na volné objemy v Nafionu
- expanze objemu \rightarrow nárůst τ_1 , τ_2
- vaření ve vodě 30 s \rightarrow pouze rychlý proces
- vaření ve vodě 2 h \rightarrow oba procesy (rychlý i pomalý)

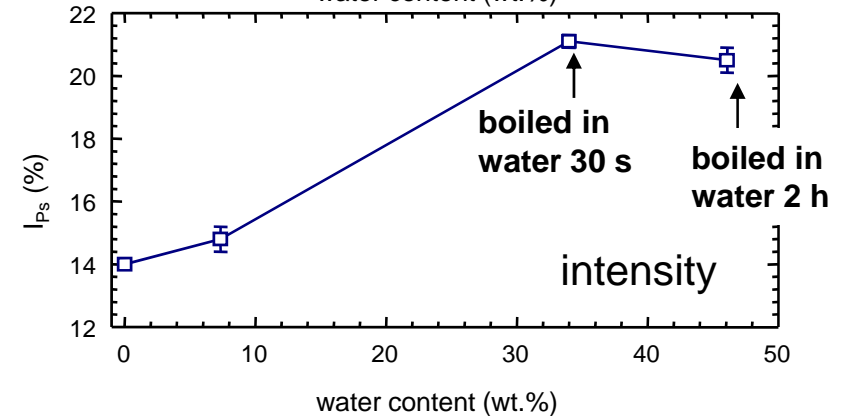
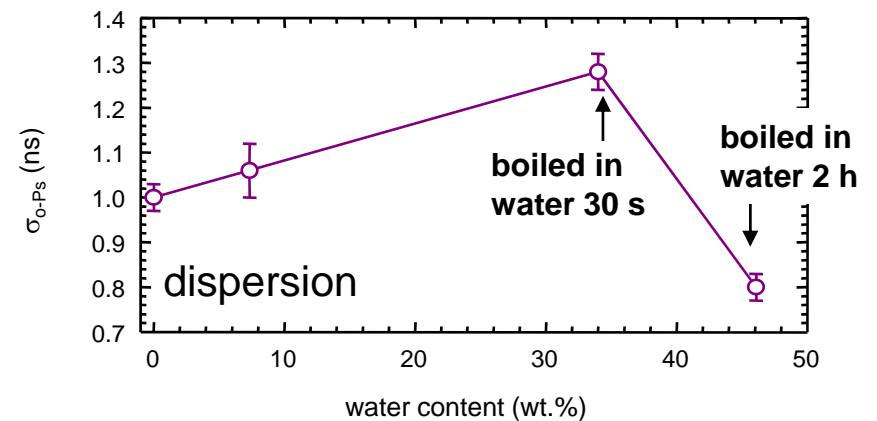
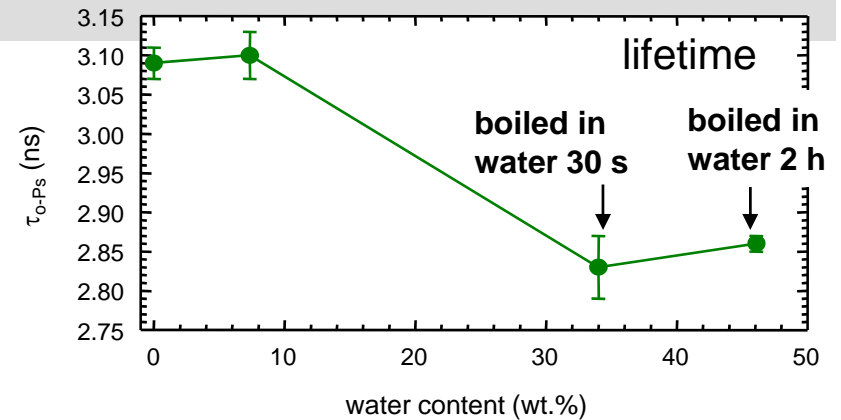
pozitronové komponenty



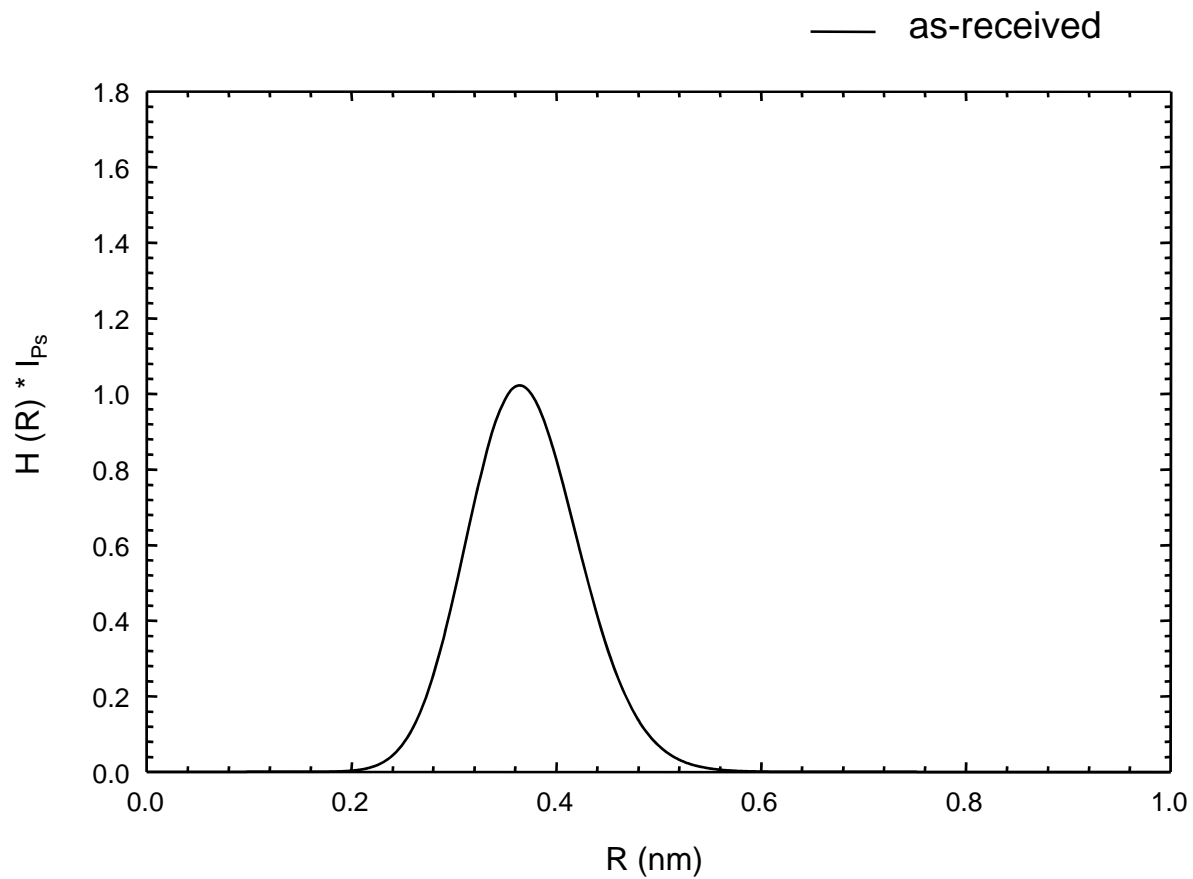
Absorpce vody v Nafionu

- vliv absorbované vody na volné objemy v Nafionu
- τ_{o-PS} klesá
- σ_{o-PS} nejdřív roste, pak klesá
- I_{PS} narůstá

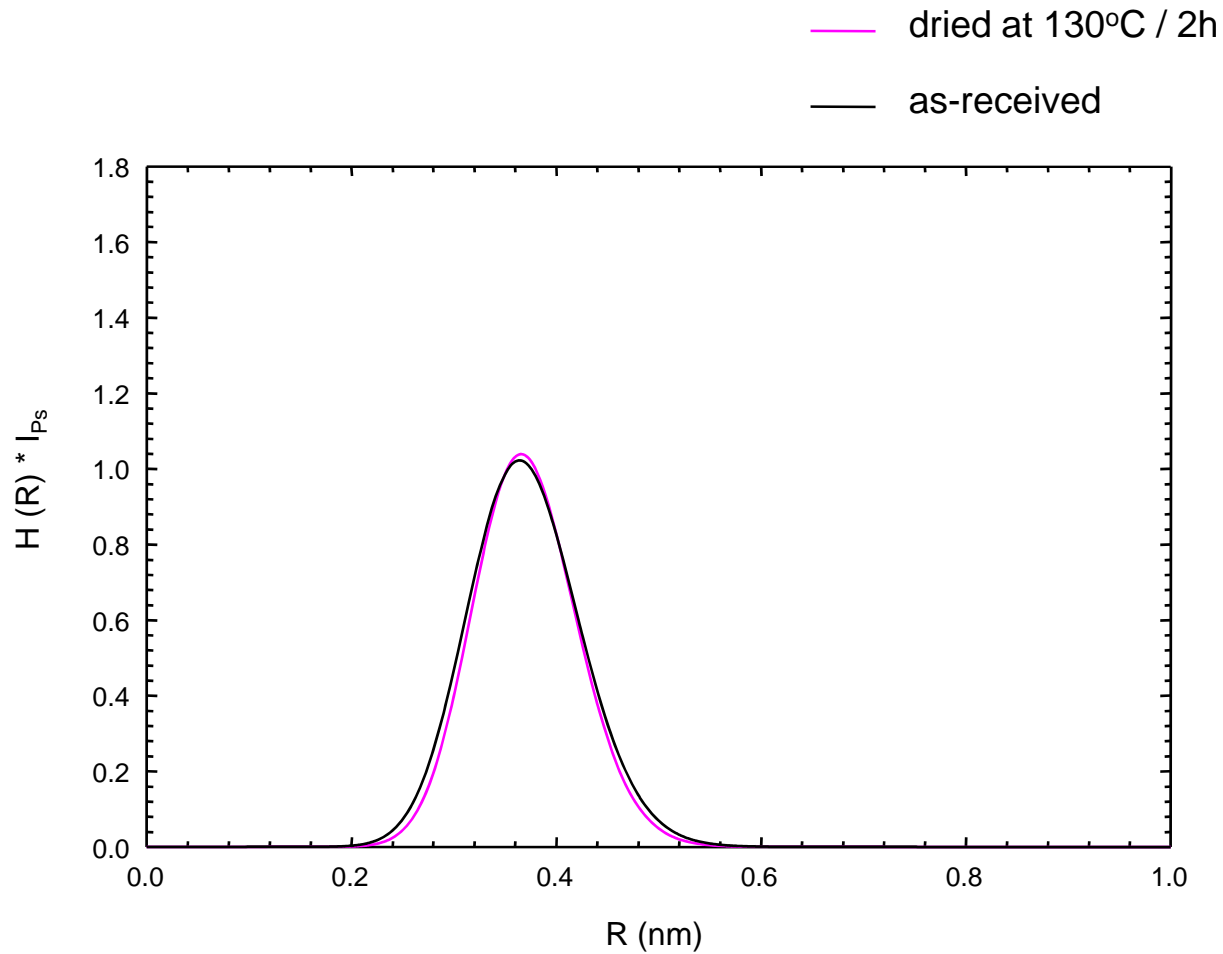
o-PS komponenta



Absorpce vody v Nafionu – vliv na rodění velikostí volných objemů

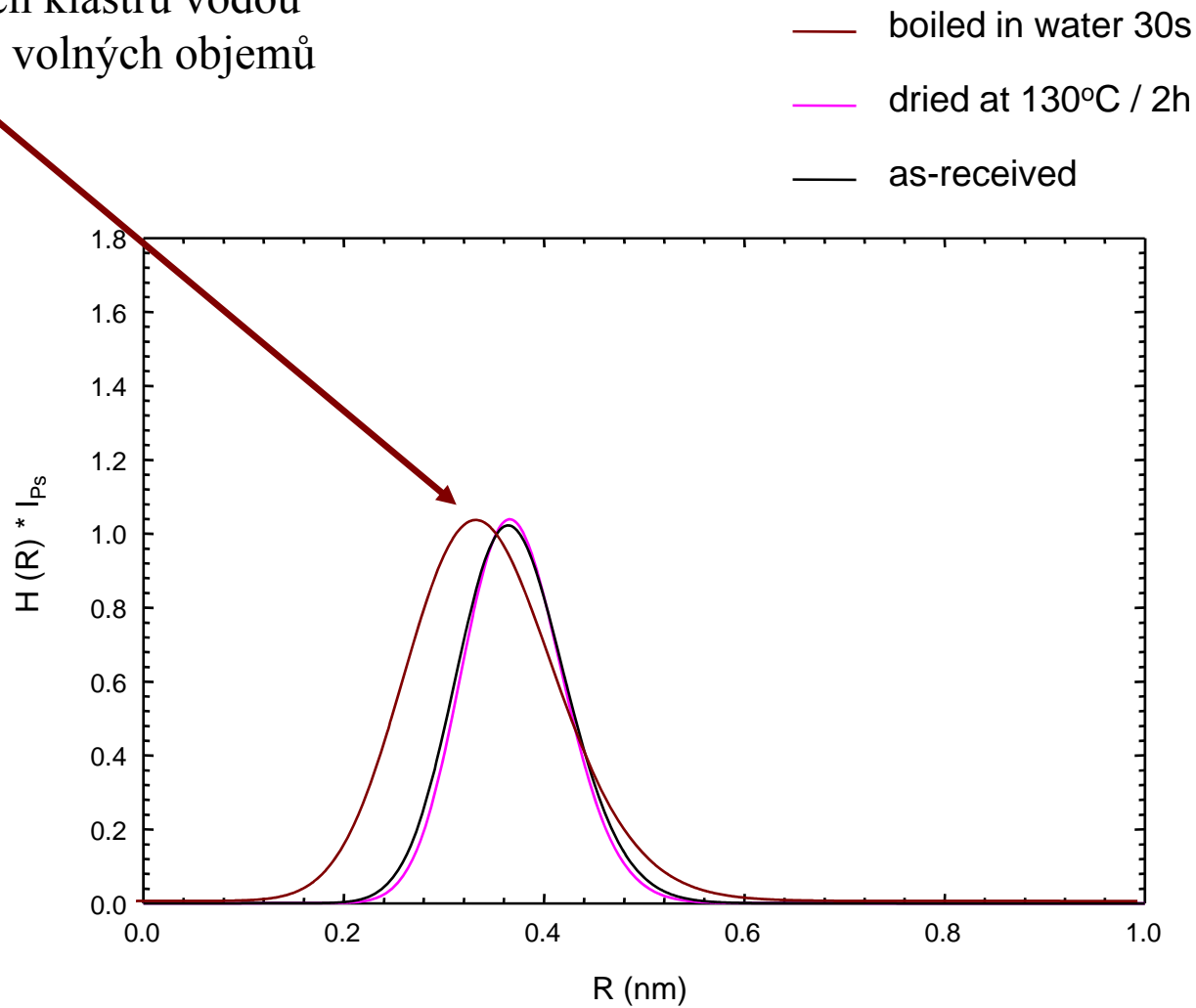


Absorpce vody v Nafionu – vliv na rodělení velikostí volných objemů



Absorpce vody v Nafionu – vliv na rozdělení velikostí volných objemů

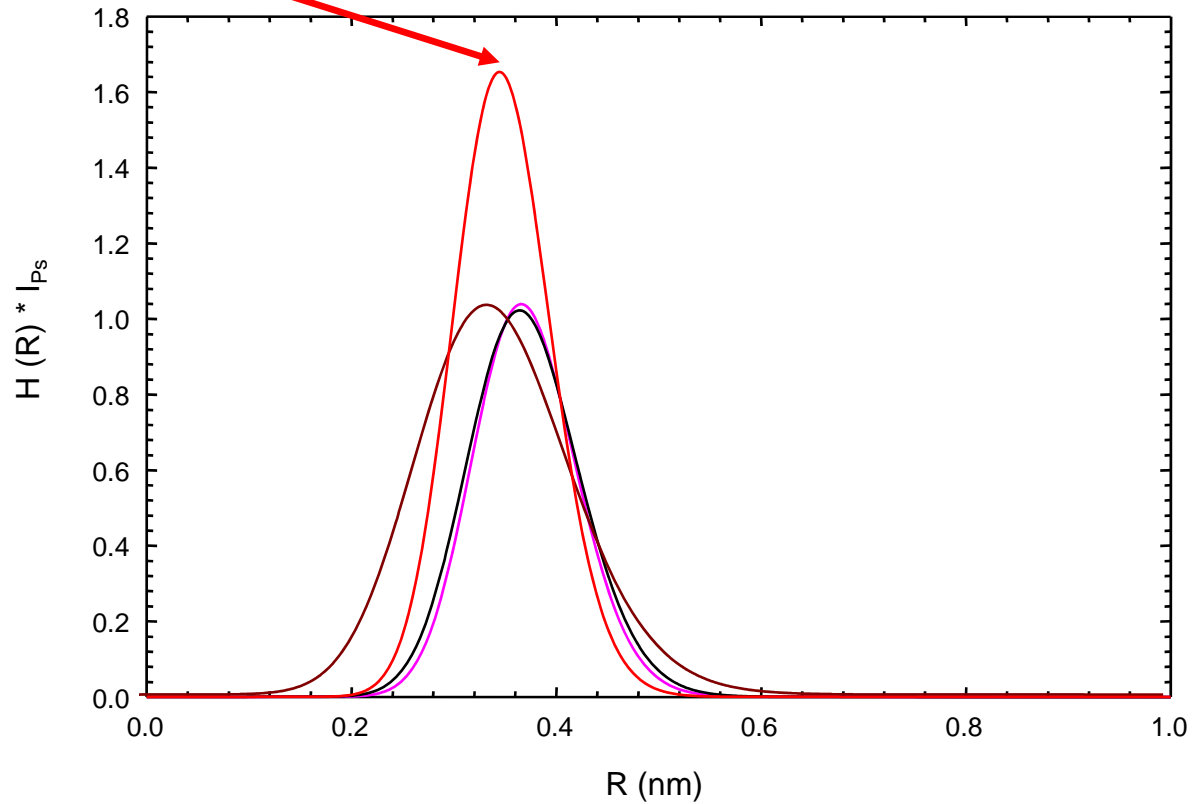
- naplnění iontových klastrů vodou
neúplné rozdělení volných objemů



Absorpce vody v Nafionu – vliv na rozdělení velikostí volných objemů

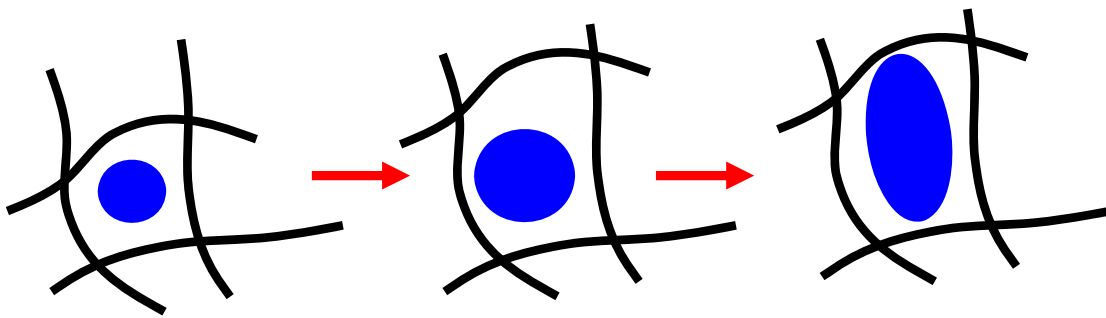
- rozdělení ukončeno
- úzká distribuce velikostí volných objemů

- boiled in water 2h
- boiled in water 30s
- dried at 130°C / 2h
- as-received

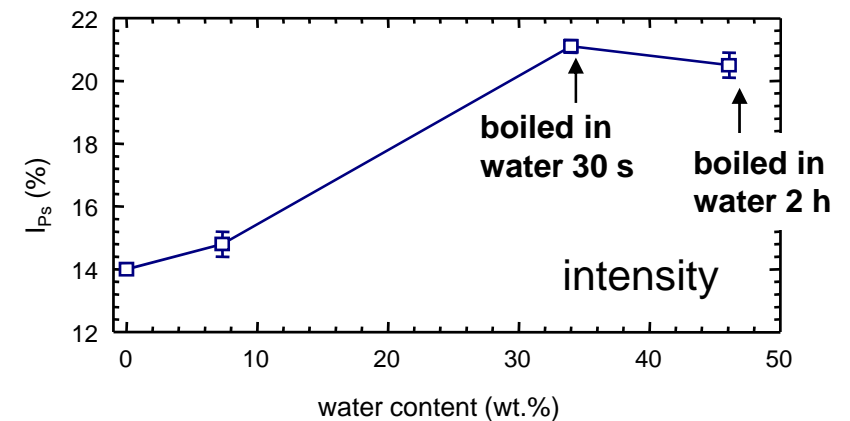
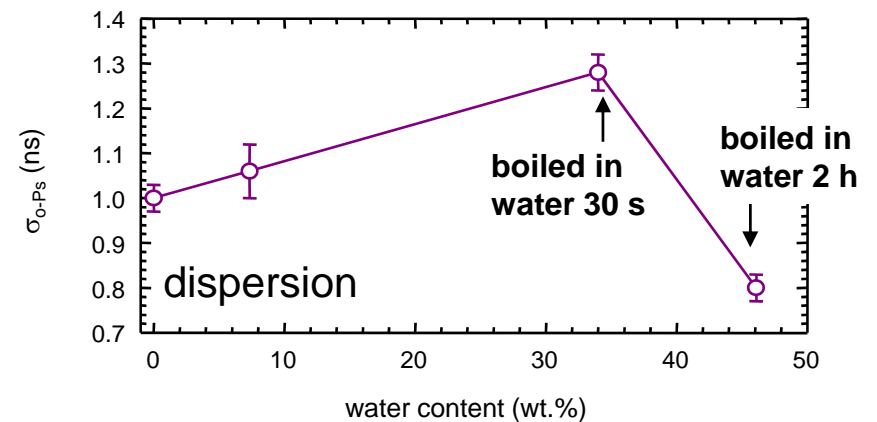
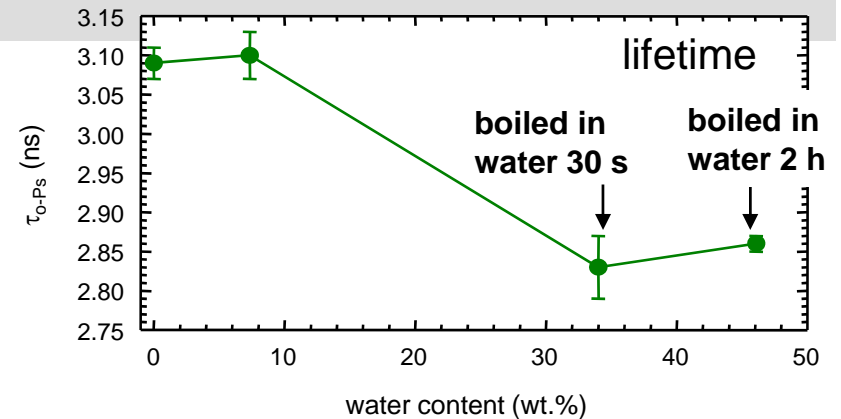


Absorpce vody v Nafionu

- vliv absorbované vody na volné objemy v Nafionu
- τ_{o-Ps} klesá
- σ_{o-Ps} nejdřív klesá, pak roste
- voda absorbovaná v iontových klastrech:
- nárůst objemu
- rozdělení volných objemů

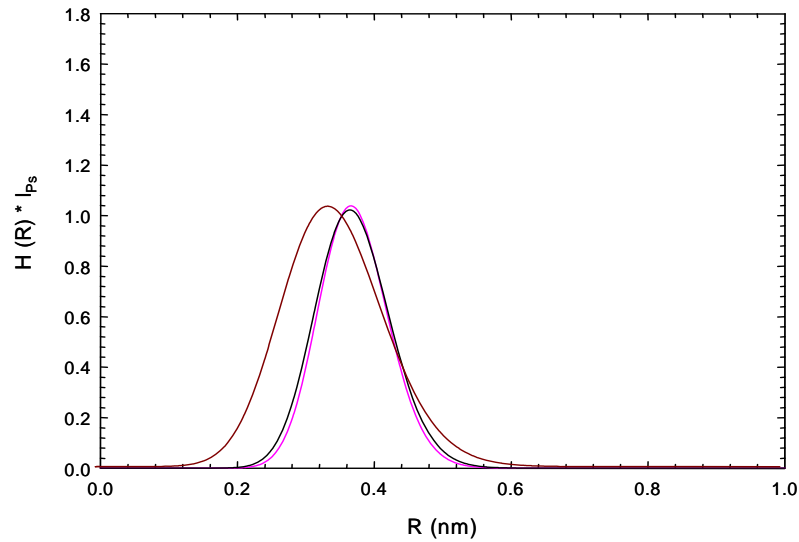


o-Ps komponenta

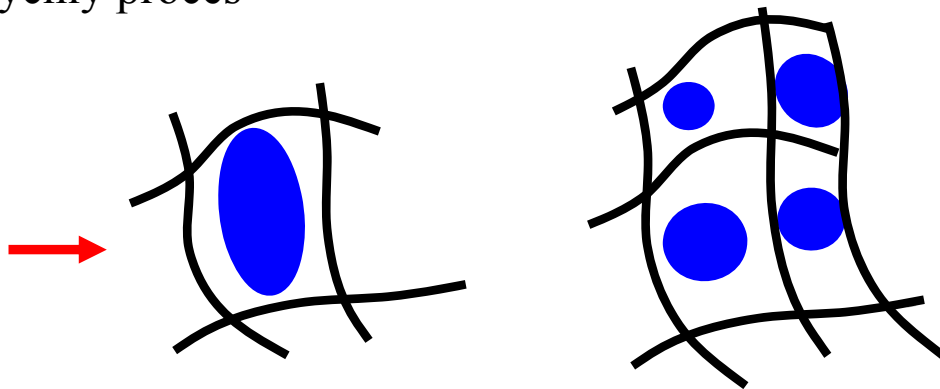


Absorpce vody v Nafionu

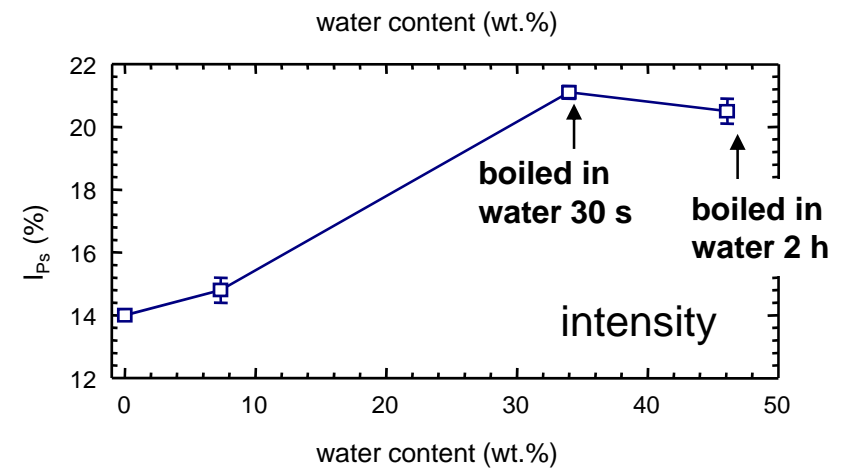
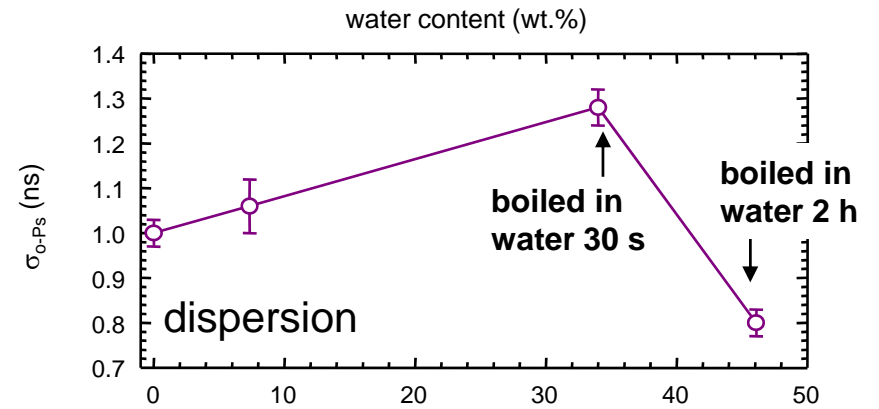
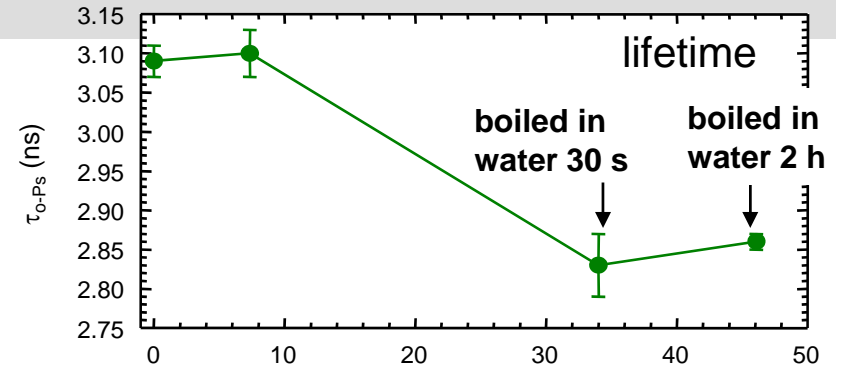
- vliv vody na volné objemy v Nafionu



- rychlý proces

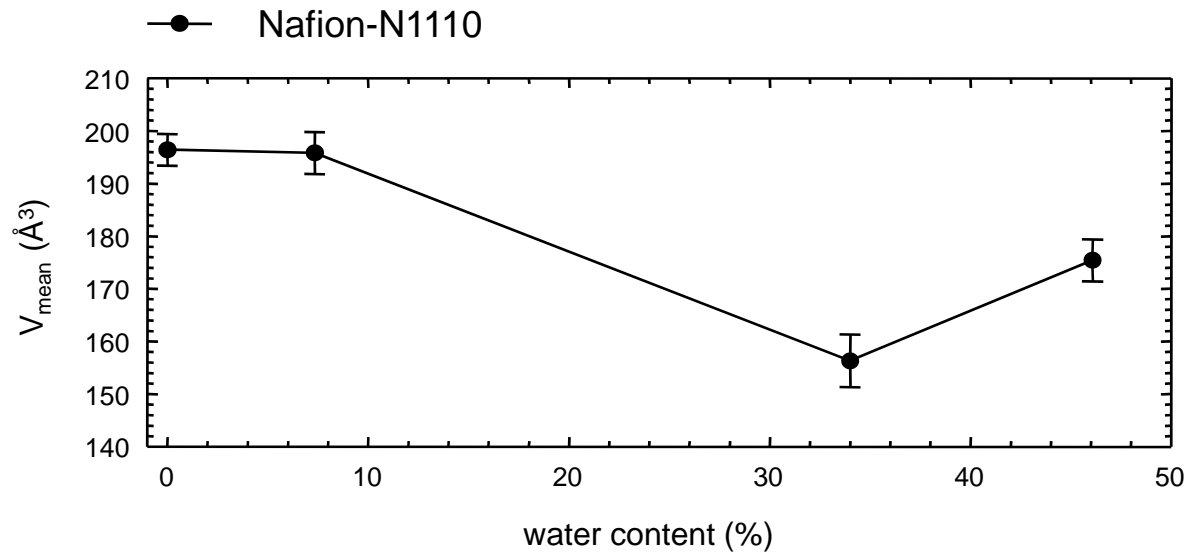


o-Ps komponenta



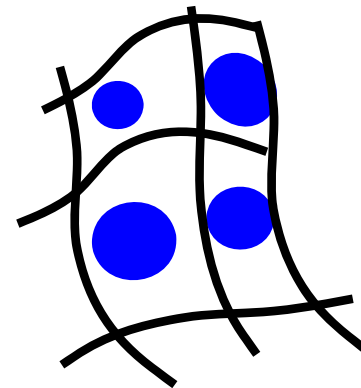
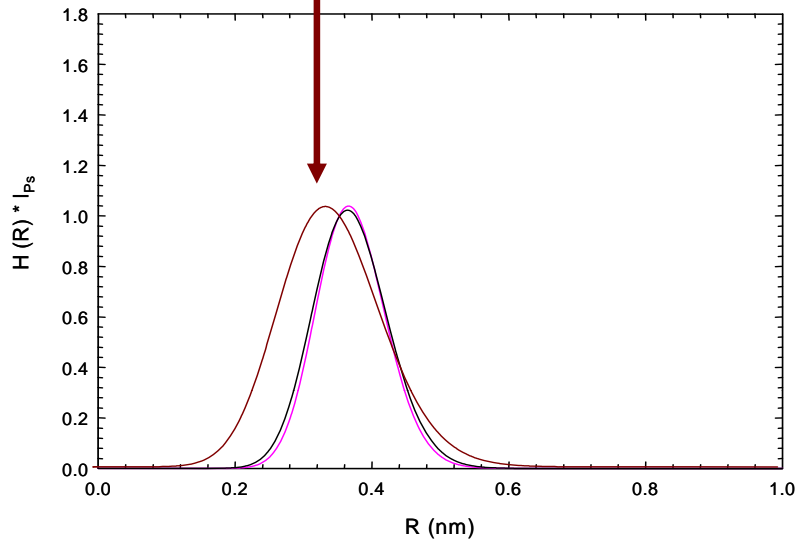
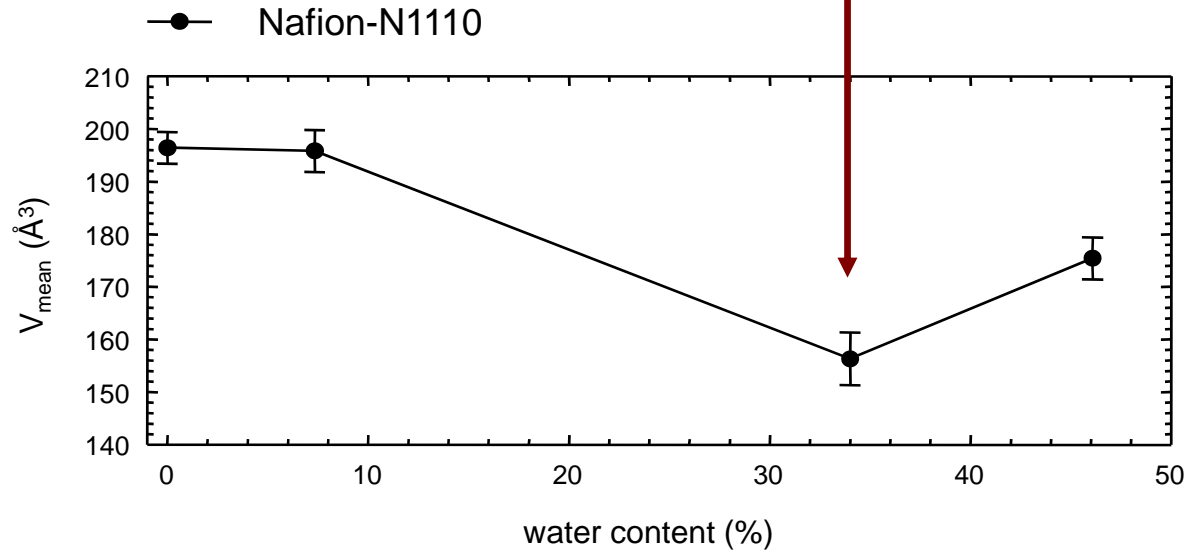
Absorpce vody v Nafionu

- střední volný objem V_{mean}



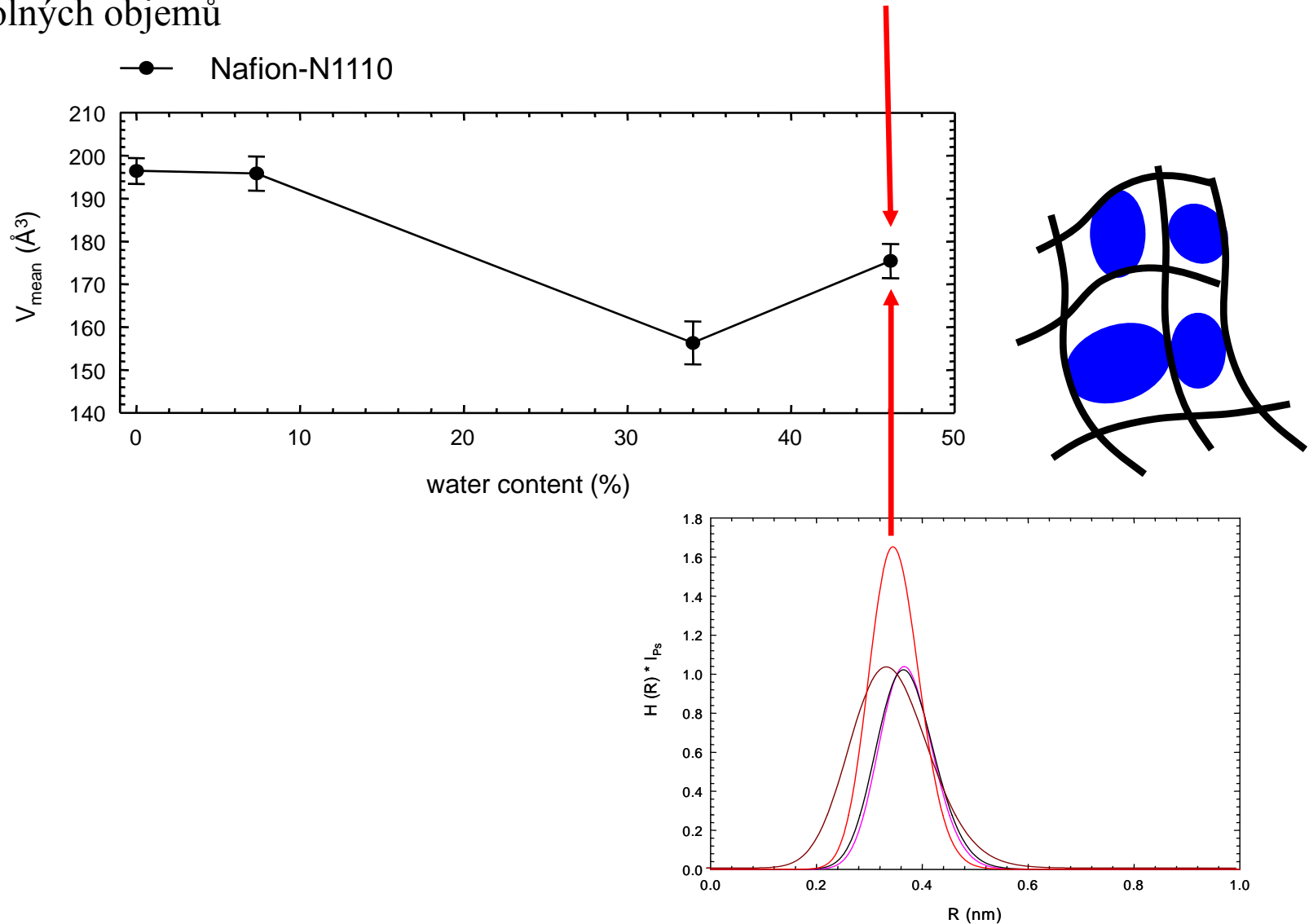
Absorpce vody v Nafionu

- **rychlý proces:** V_{mean} klesá kvůli expanzi iontových klastrů a dělení volných objemů
- široké rozdělení volných objemů



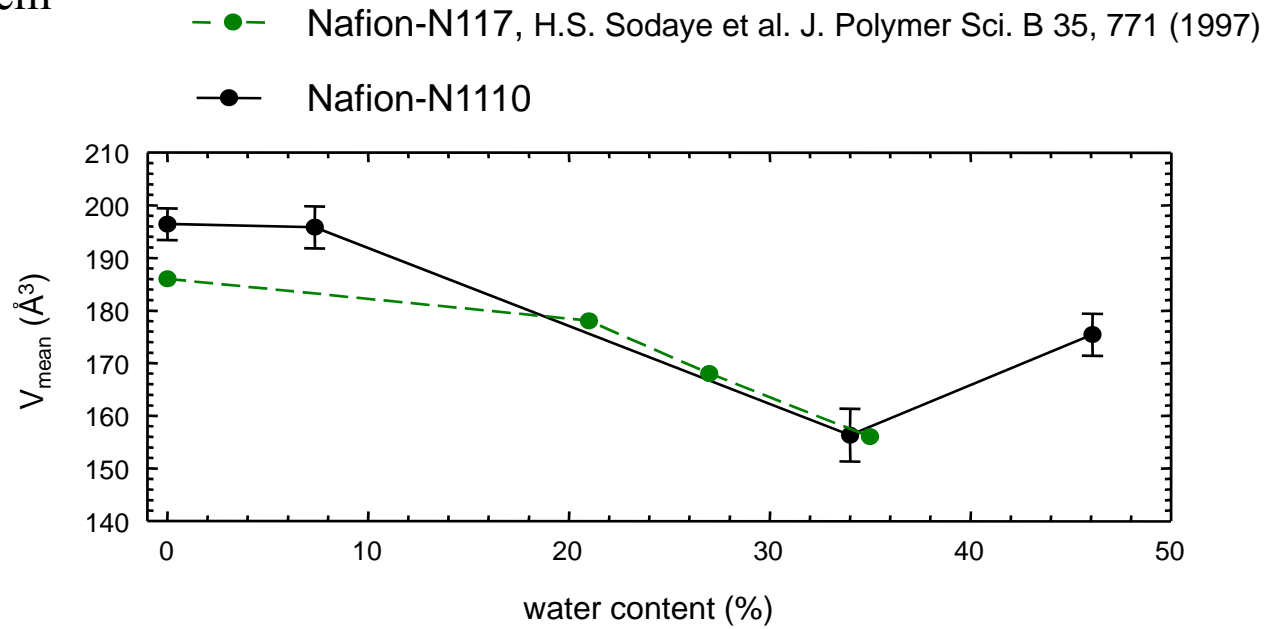
Absorpce vody v Nafionu

- **pomalý proces:** dělení volných objemů dokončeno → většina volných objemů rozdělená
- **úzké rozdělení volných objemů**



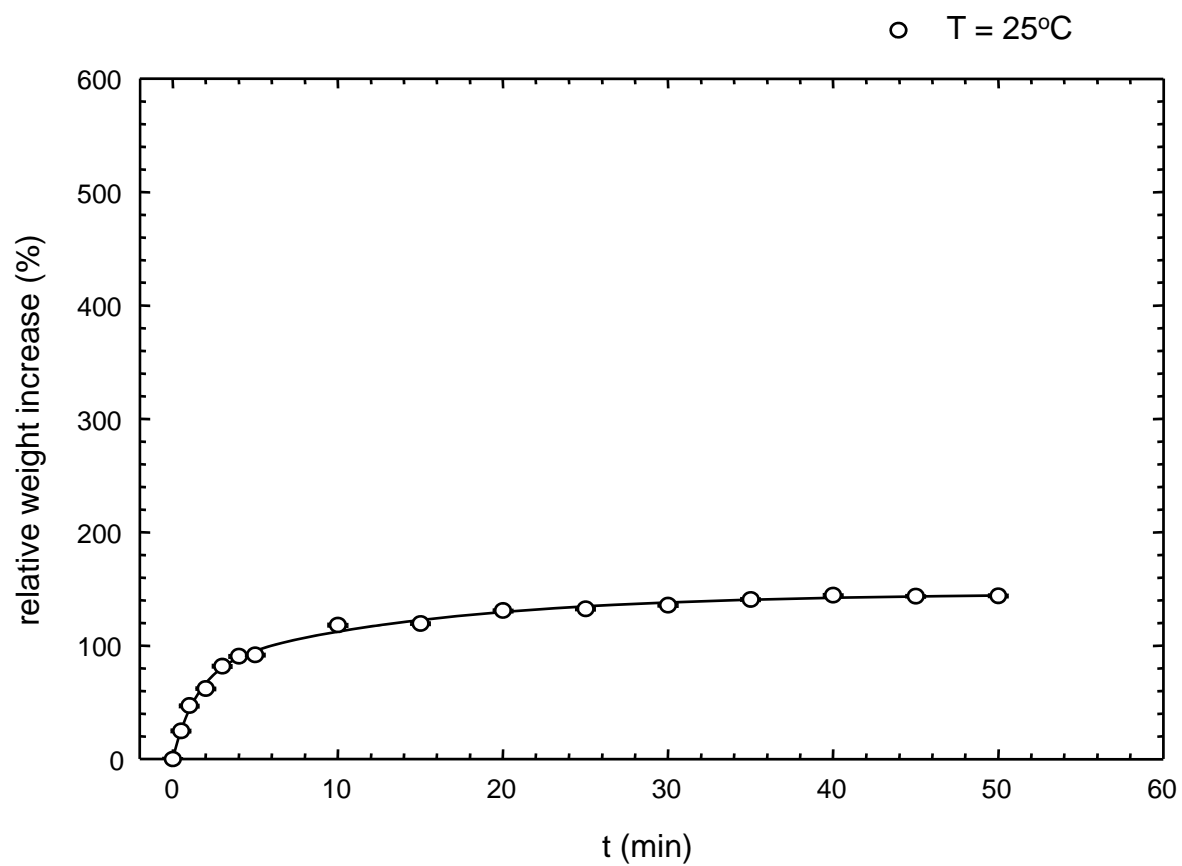
Absorpce vody v Nafionu

- střední volný objem



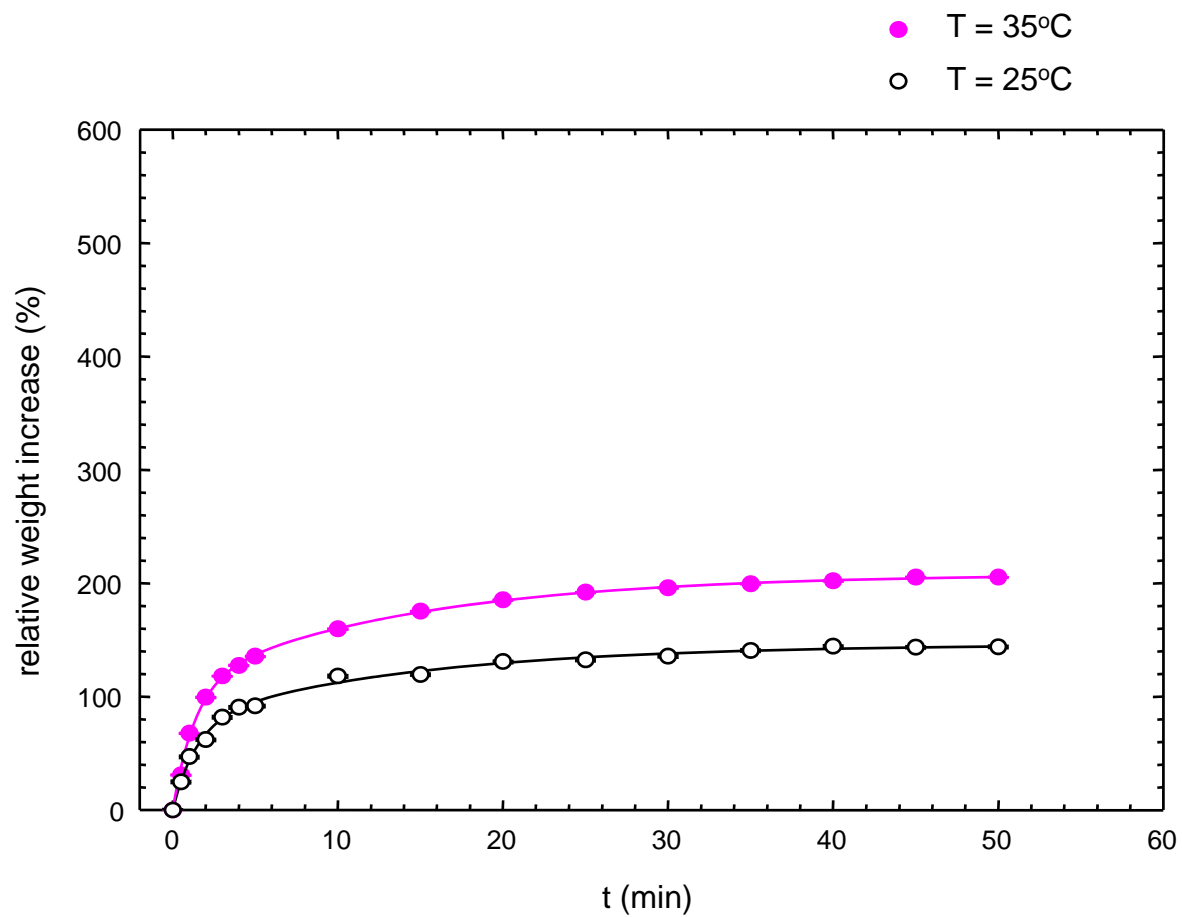
Absorpce ethanolu v Nafionu

- nárůst hmotnosti



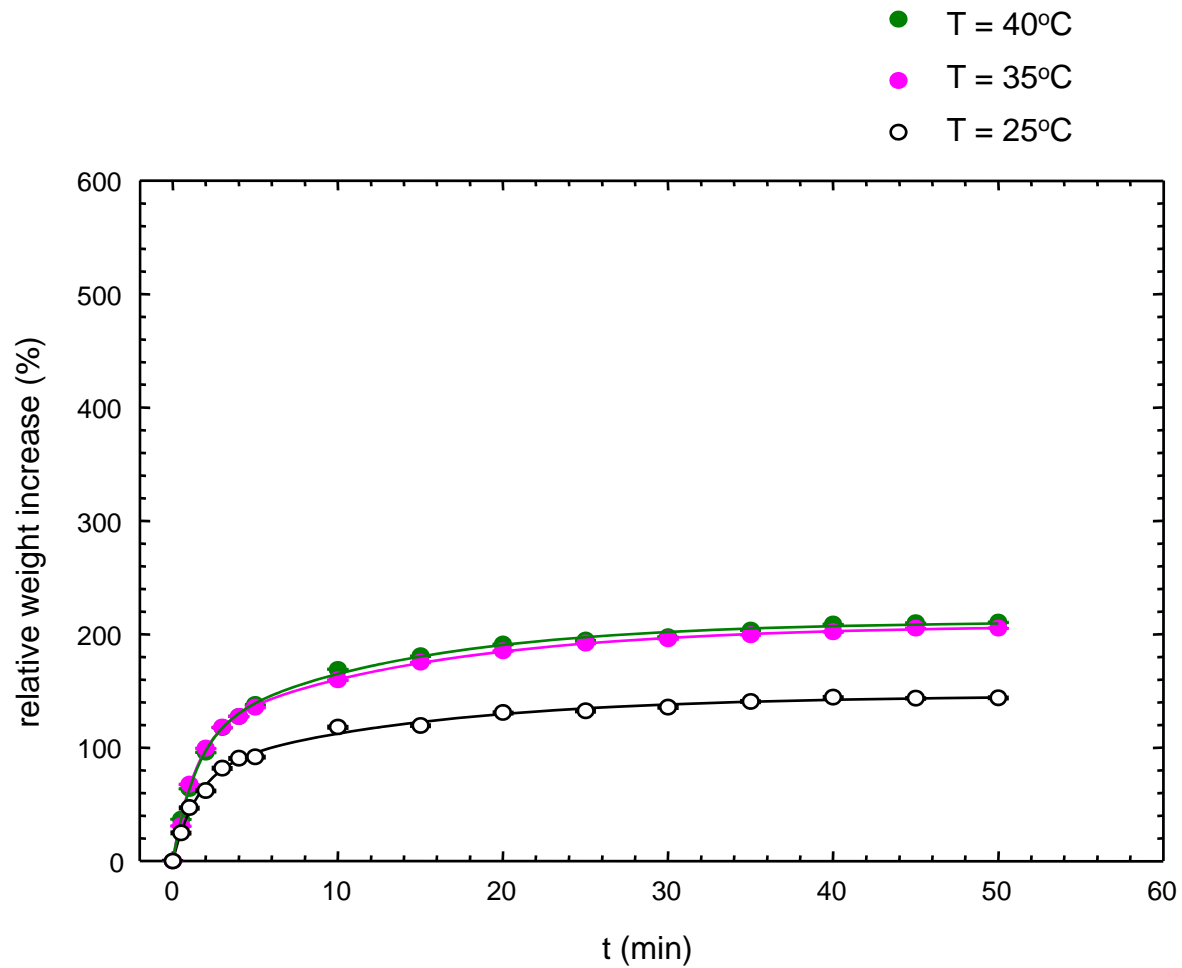
Absorpce ethanolu v Nafionu

- nárůst hmotnosti



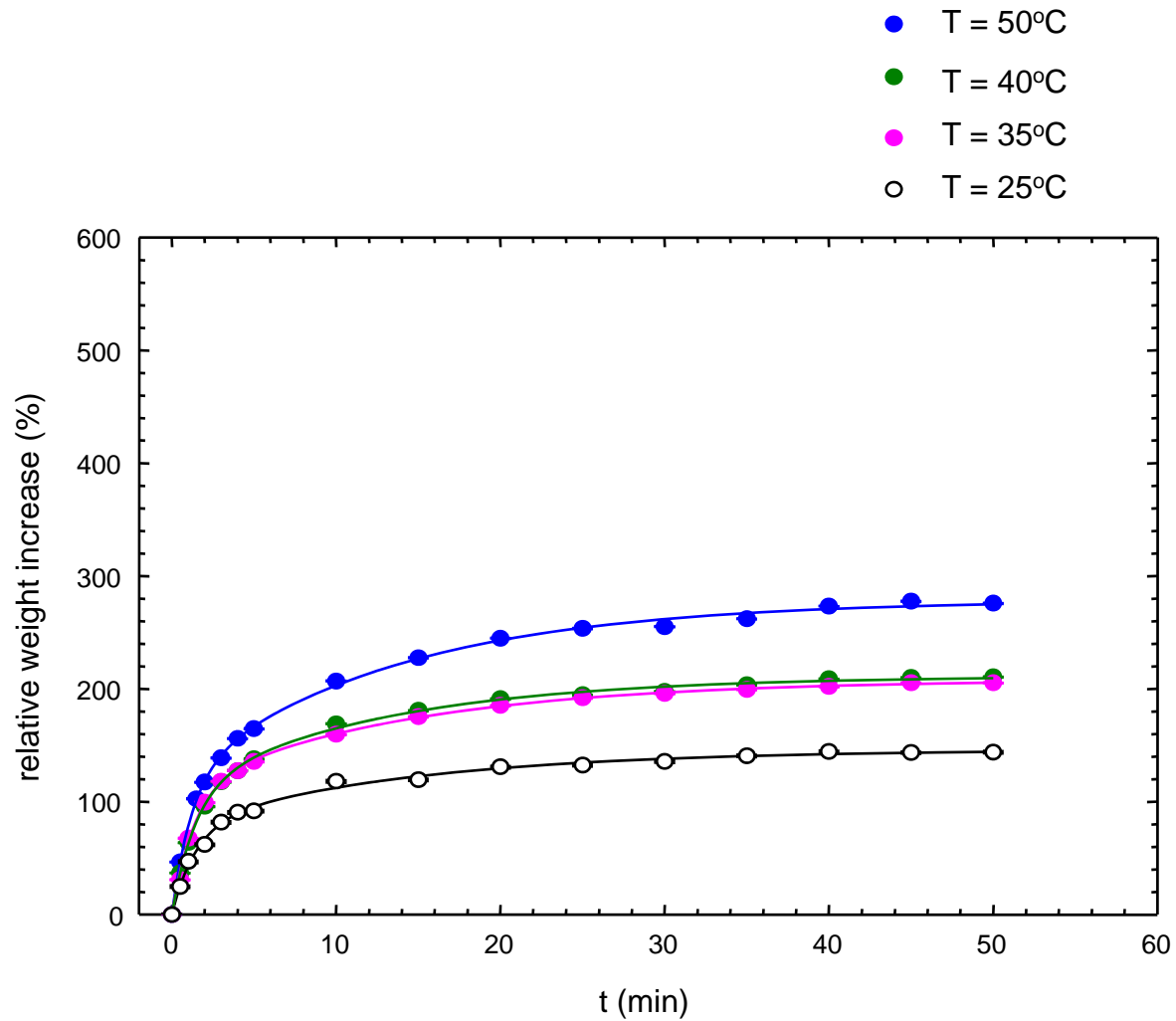
Absorpce ethanolu v Nafionu

- nárůst hmotnosti



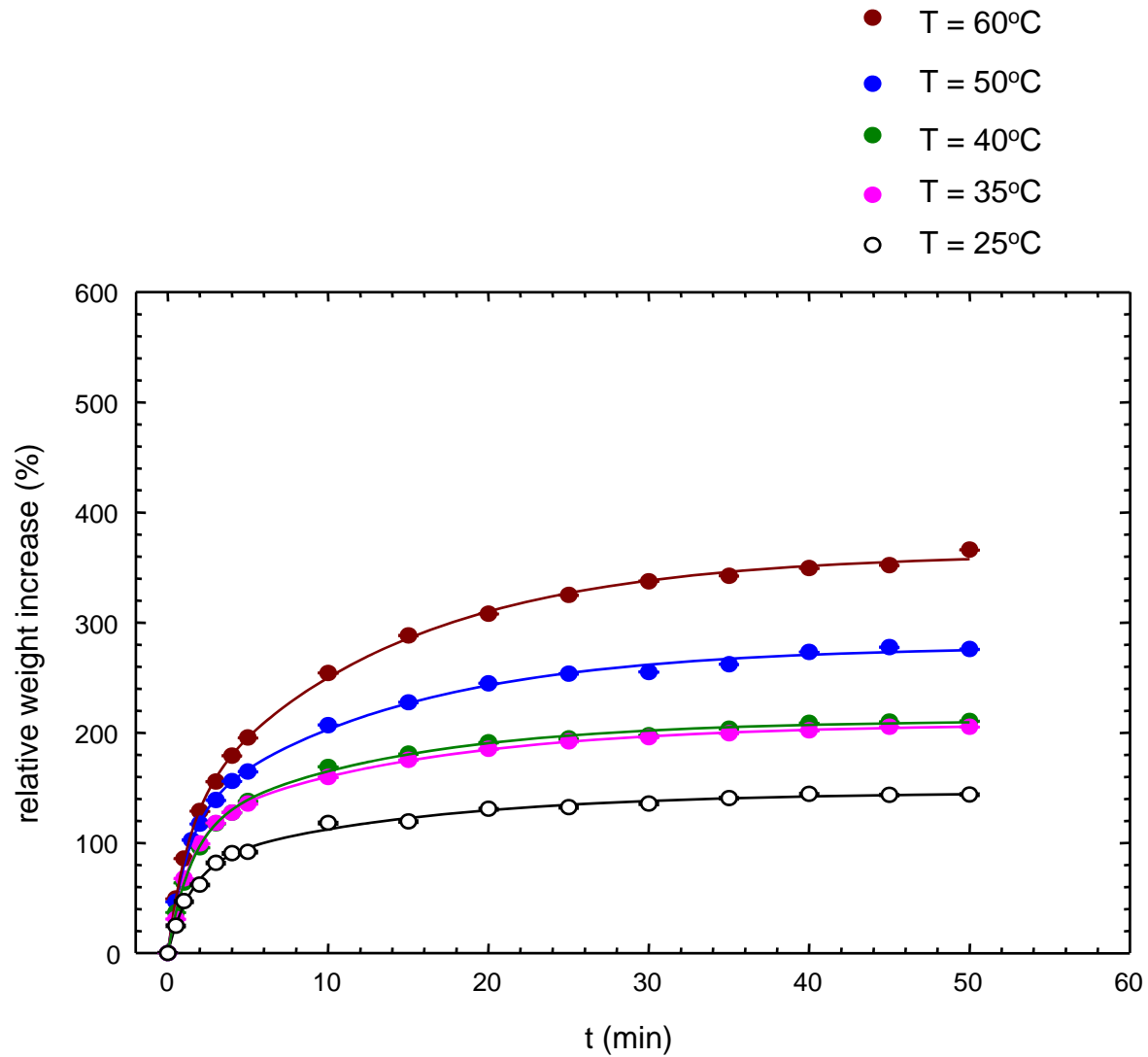
Absorpce ethanolu v Nafionu

- nárůst hmotnosti



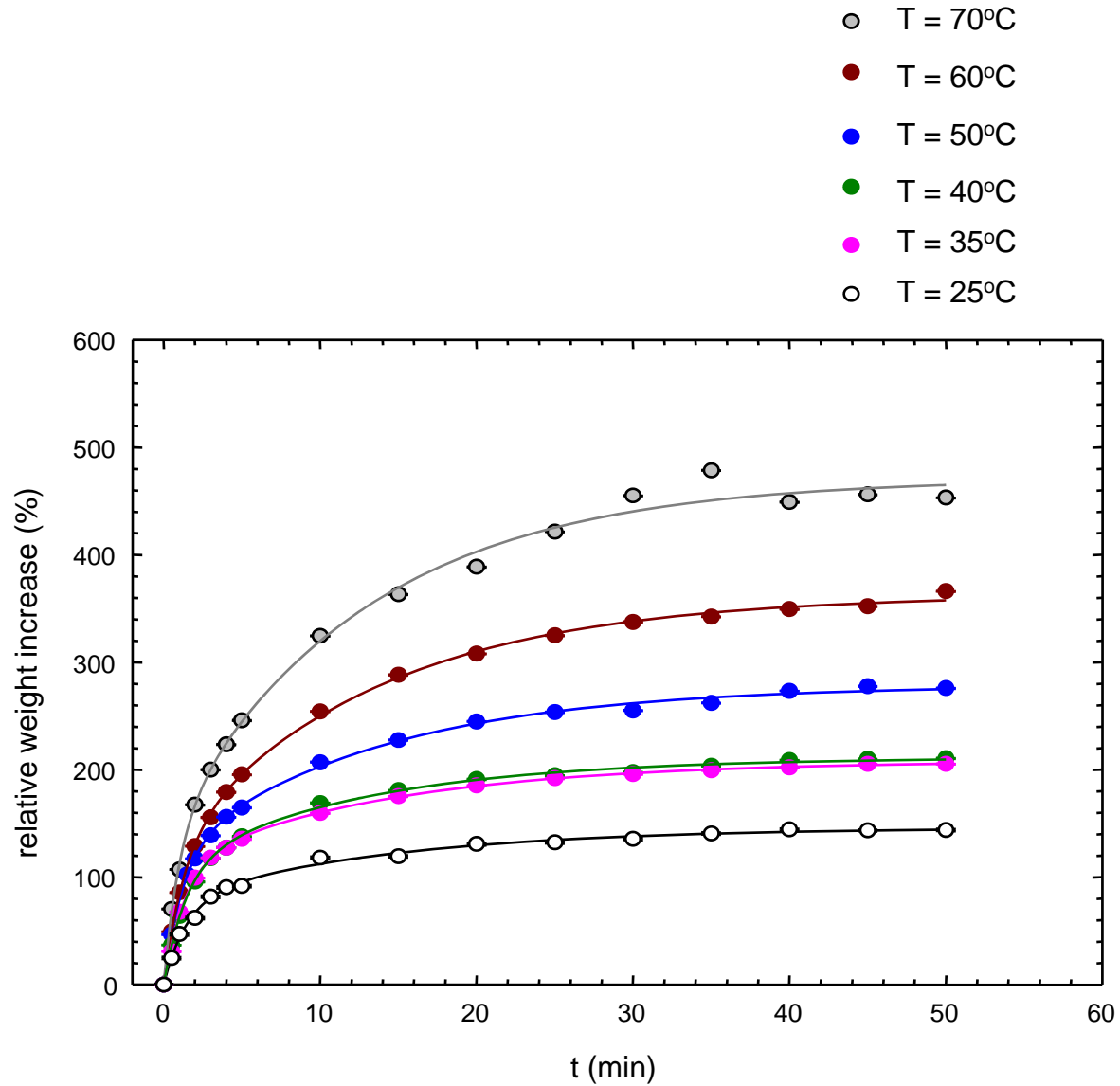
Absorpce ethanolu v Nafionu

- nárůst hmotnosti



Absorpce ethanolu v Nafionu

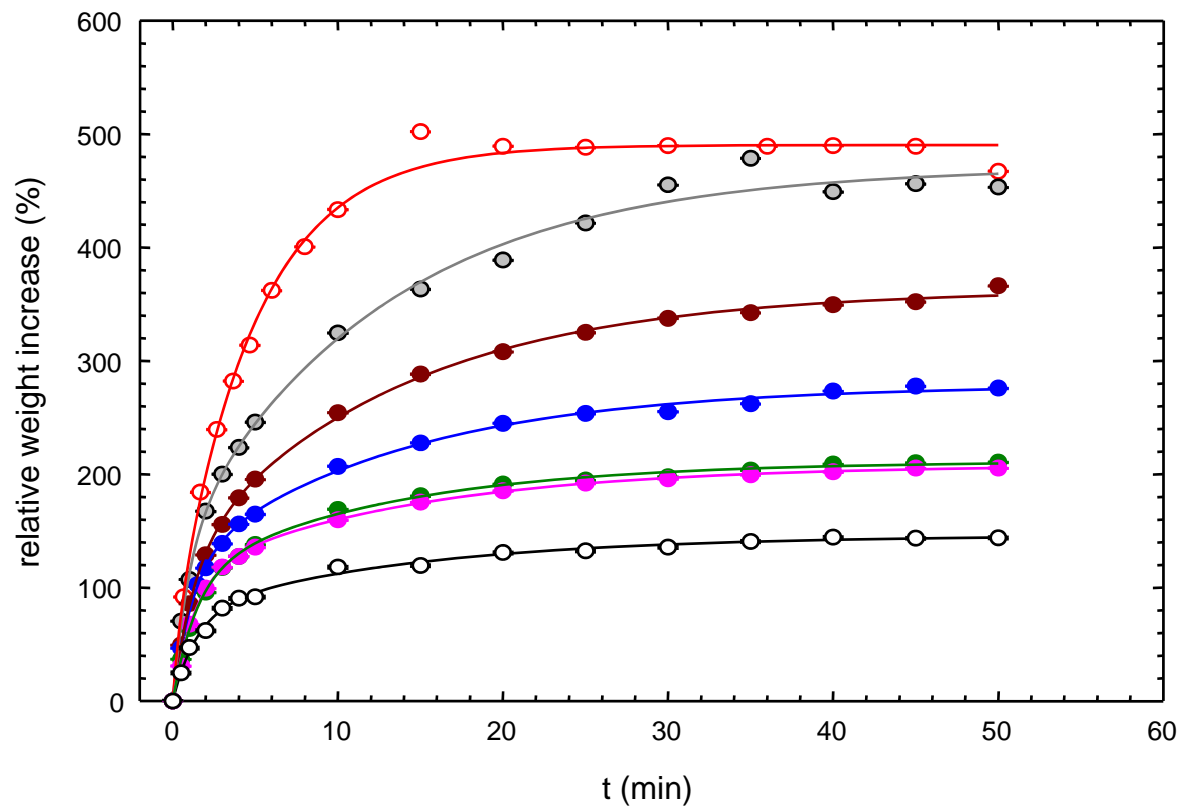
- nárůst hmotnosti



Absorpce ethanolu v Nafionu

- nárůst hmotnosti

- T = 78°C
- T = 70°C
- T = 60°C
- T = 50°C
- T = 40°C
- T = 35°C
- T = 25°C



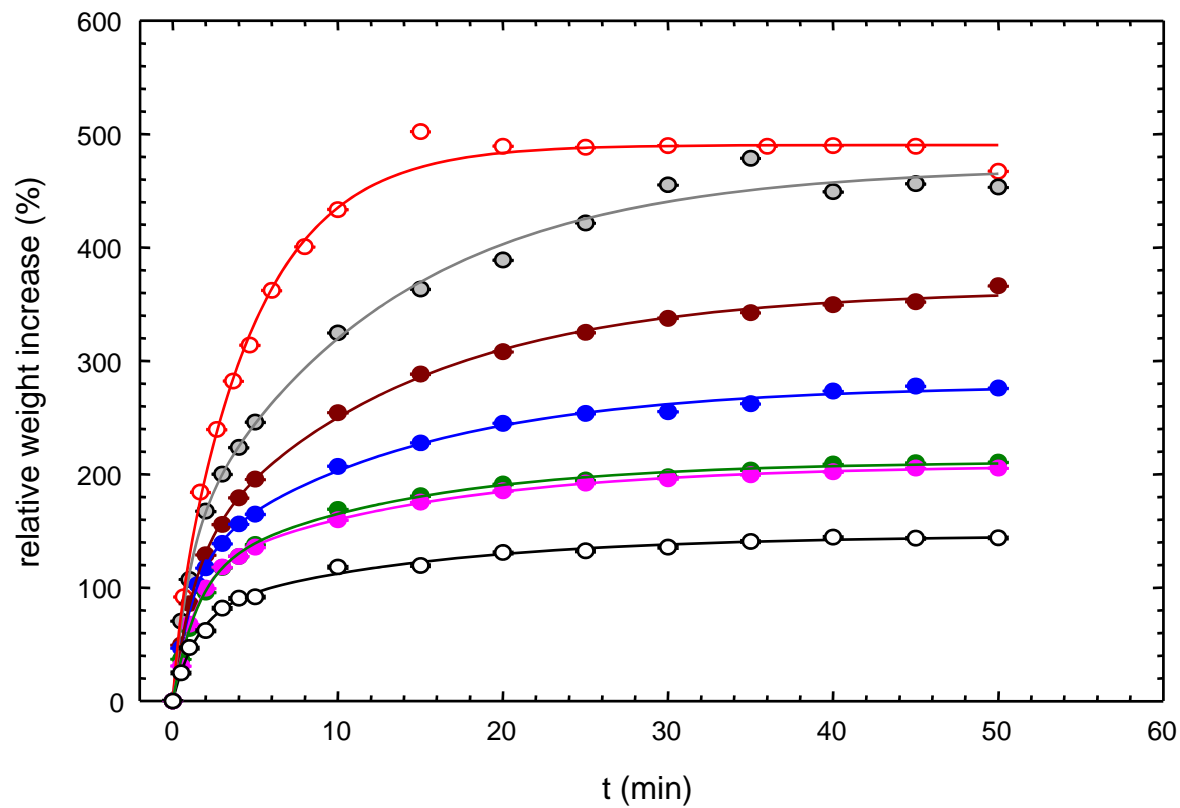
Absorpce ethanolu v Nafionu

- nárůst hmotnosti

relativní nárůst hmotnosti:

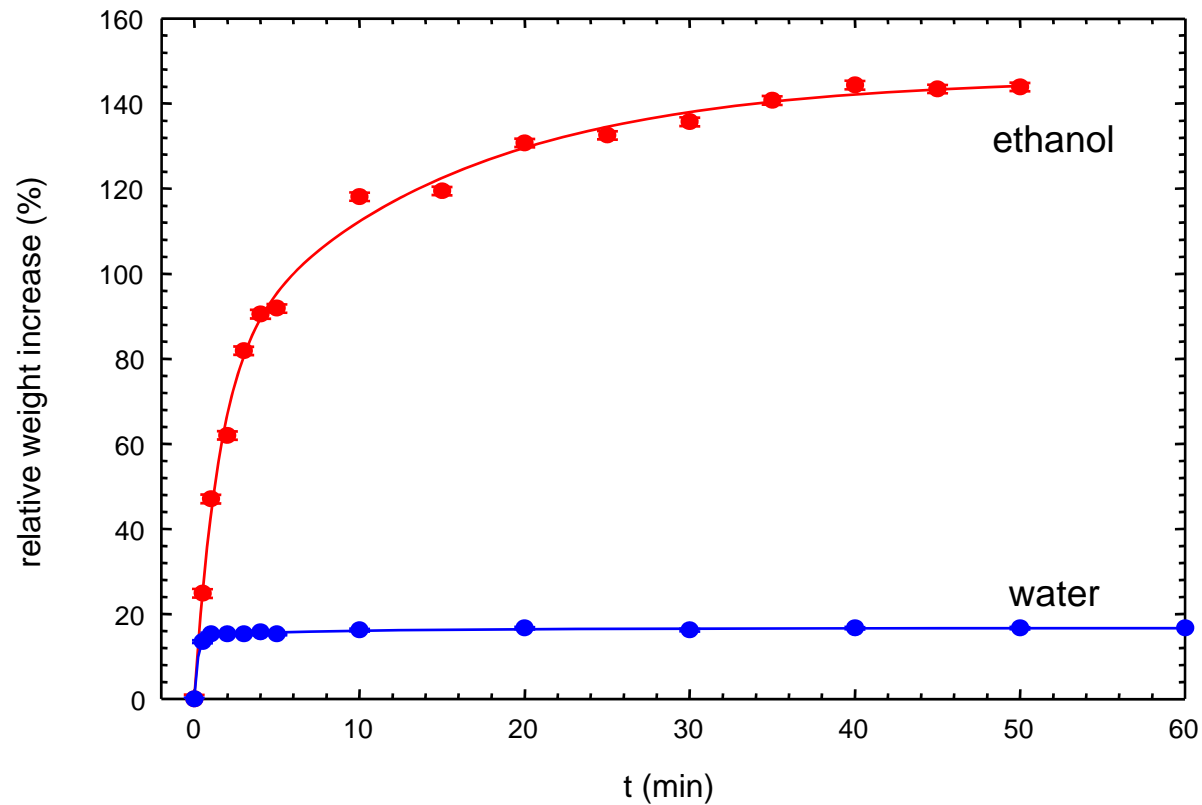
$$w_r = a \left(1 - e^{-\frac{t}{t_1}} \right) + c \left(1 - e^{-\frac{t}{t_2}} \right)$$

- T = 78°C
- T = 70°C
- T = 60°C
- T = 50°C
- T = 40°C
- T = 35°C
- T = 25°C



Absorpce vody a ethanolu v Nafionu

- srovnání absorpce vody a ethanolu v Nafionu na pokojové teplotě

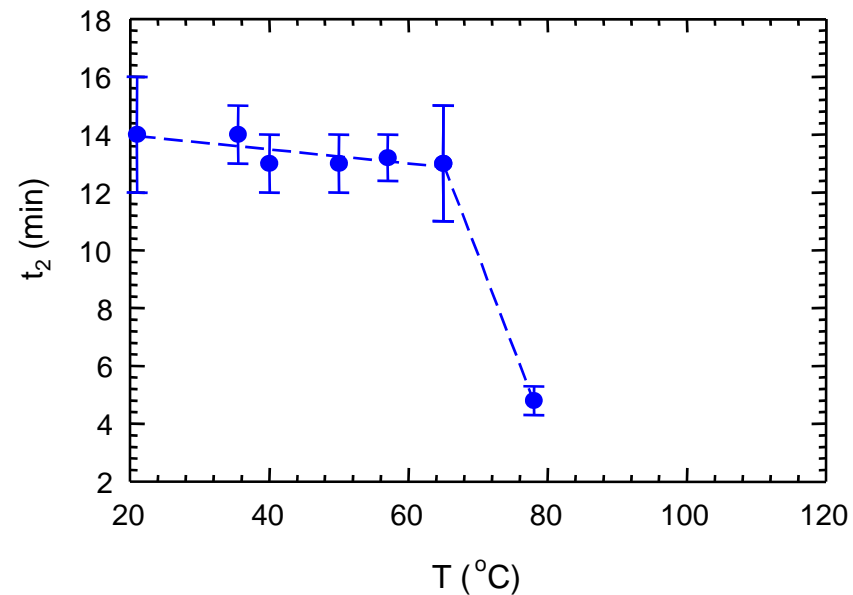
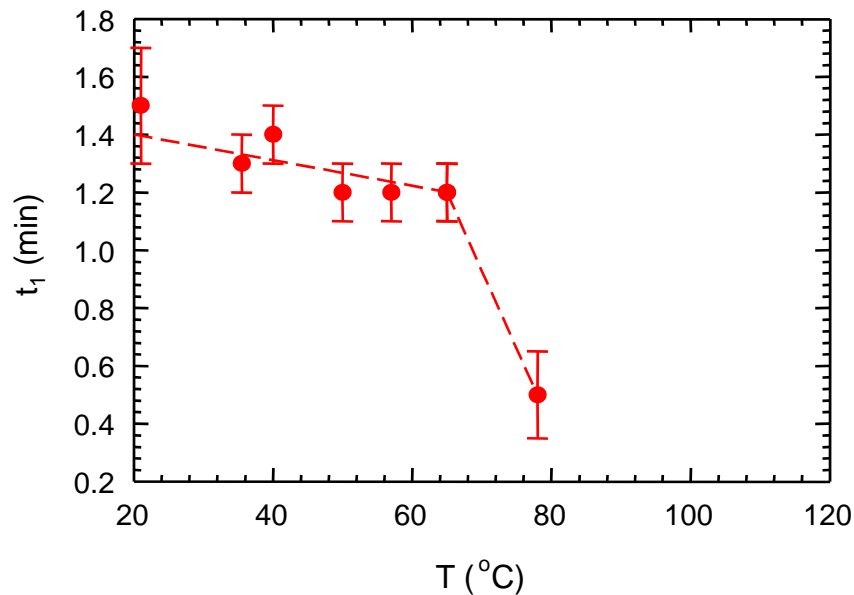


Absorpce ethanolu v Nafionu

relativní nárůst hmotnosti:

$$w_r = a \left(1 - e^{-\frac{t}{t_1}} \right) + c \left(1 - e^{-\frac{t}{t_2}} \right)$$

- kinetika absorpce – dva procesy:
 - **rychlý proces**
 - charakteristický čas $t_1 < 1.5$ min
 - absorpce ethanolu v iontových klastrech
 - **pomalý proces**
 - charakteristický čas $t_2 \approx 10 t_1$
 - pronikání ethanolu do PTFE kostry
- oba procesy → výrazně rychlejší při vyšších teplotách



Absorpce ethanolu v Nafionu

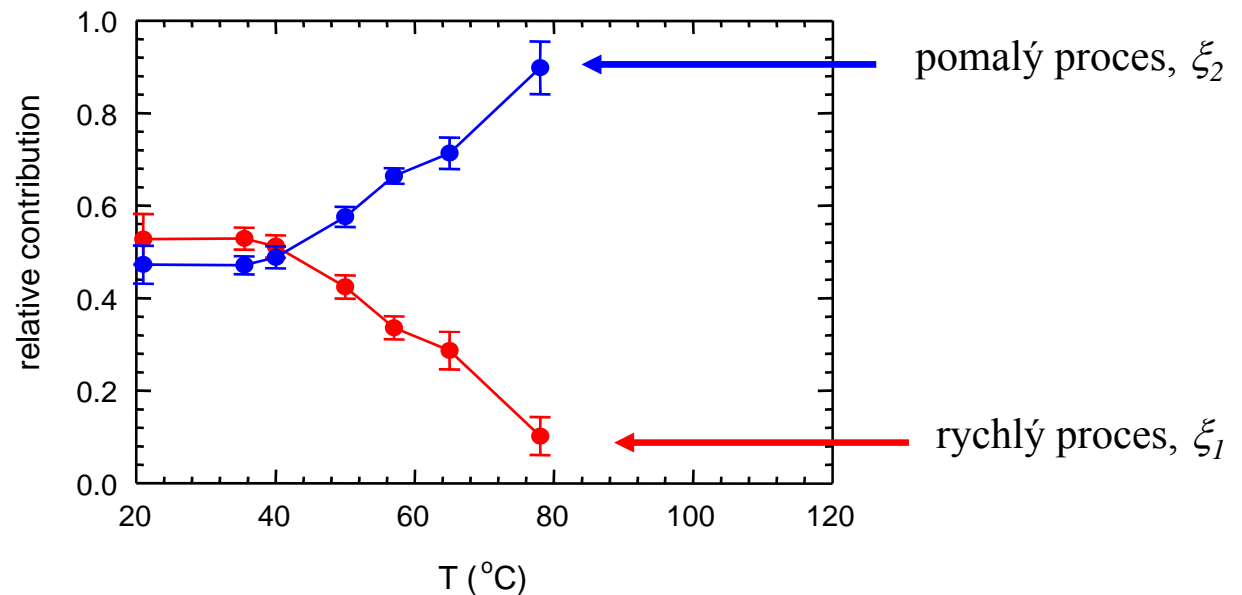
- kinetika absorpce – dva procesy:
 - **rychlý proces**
 - charakteristický čas $t_1 < 1.5$ min
 - absorpce ethanolu v iontových klastrech
 - **pomalý proces**
 - charakteristický čas $t_2 \approx 10 t_1$
 - pronikání ethanolu do PTFE kostry
- oba procesy → výrazně rychlejší při vyšších teplotách

relativní nárůst hmotnosti:

$$w_r = a \left(1 - e^{-\frac{t}{t_1}} \right) + c \left(1 - e^{-\frac{t}{t_2}} \right)$$

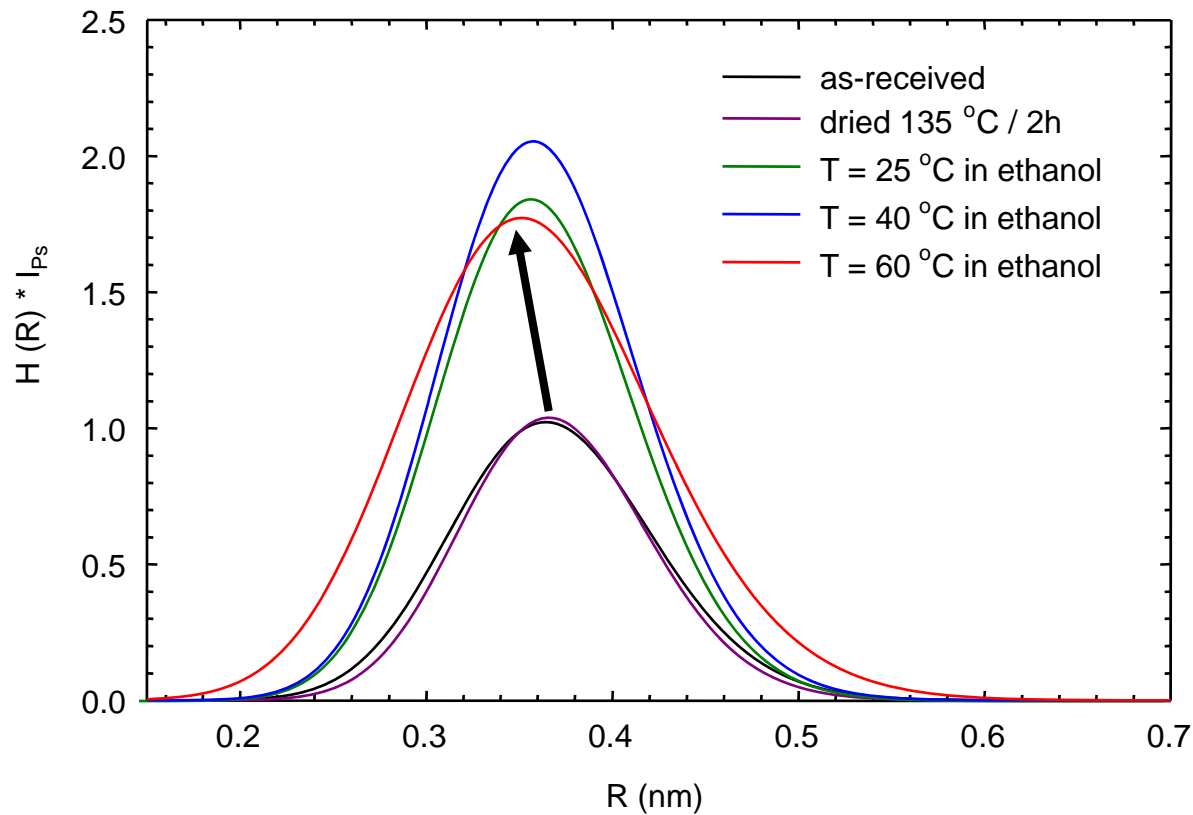
relativní příspěvky:

$$\zeta_1 = \frac{a}{a+c} \quad \zeta_2 = \frac{c}{a+c}$$



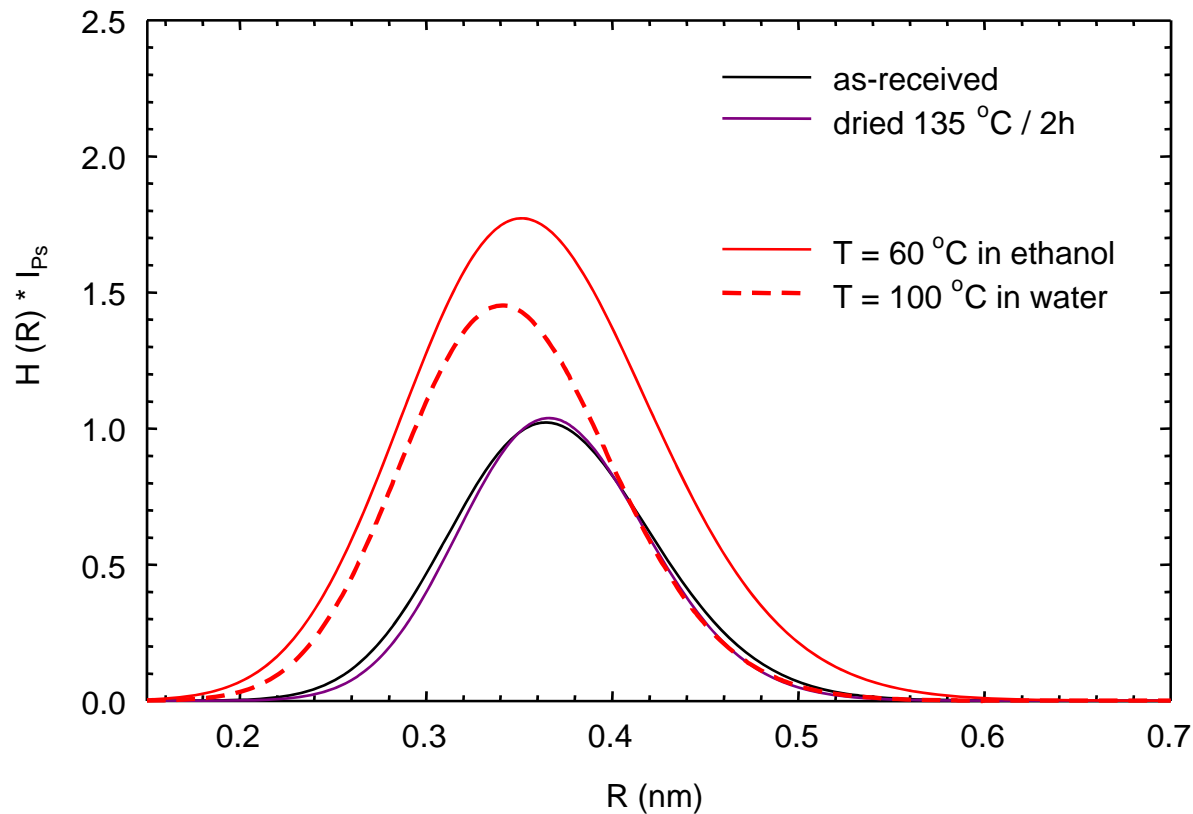
Absorpce ethanolu v Nafionu

- rozdělení volných objemů $H(R)$
- pokles středního poloměru volných objemů
- nárůst koncentrace volných objemů



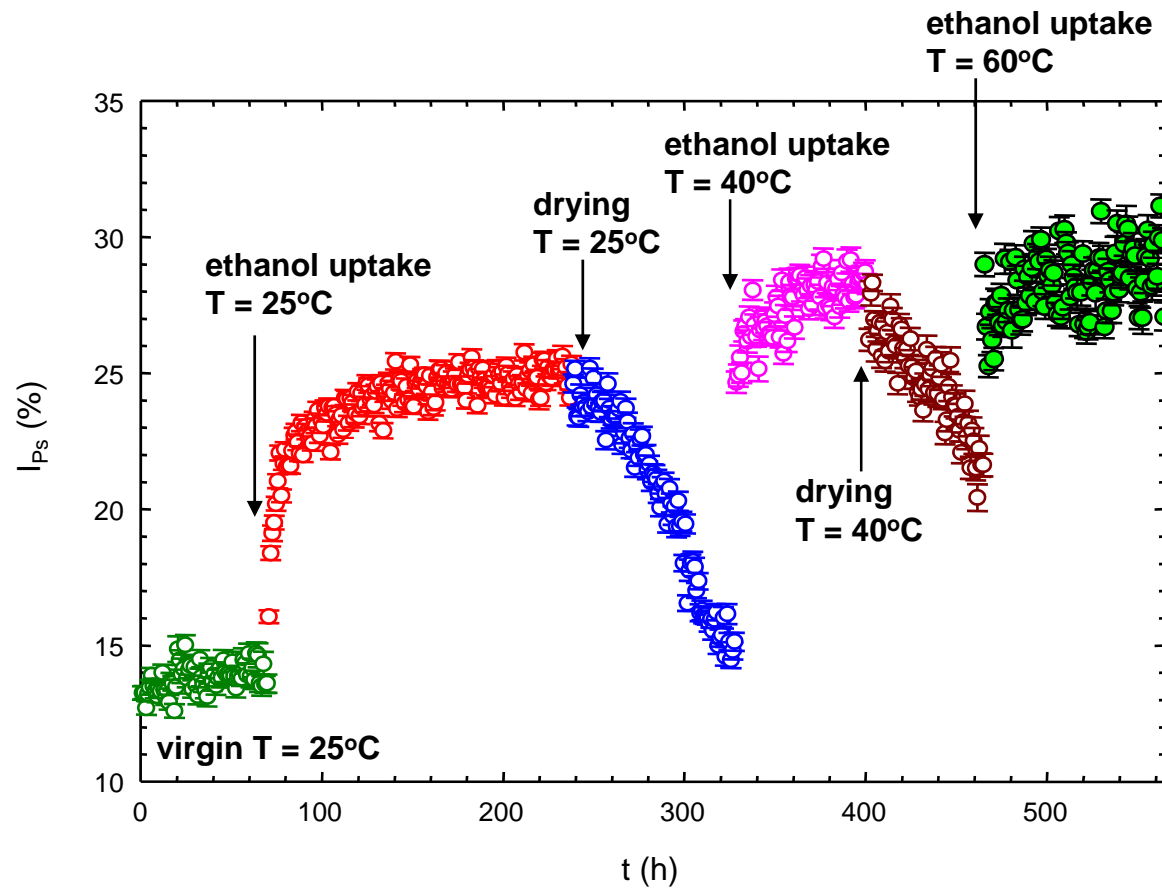
Absorpce vody a ethanolu v Nafionu

- rozdělení volných objemů $H(R)$
- srovnání vlivu vody a ethanolu na rozdělení volných objemů
- absorpce vody → menší velikost a nižší koncentrace volných objemů



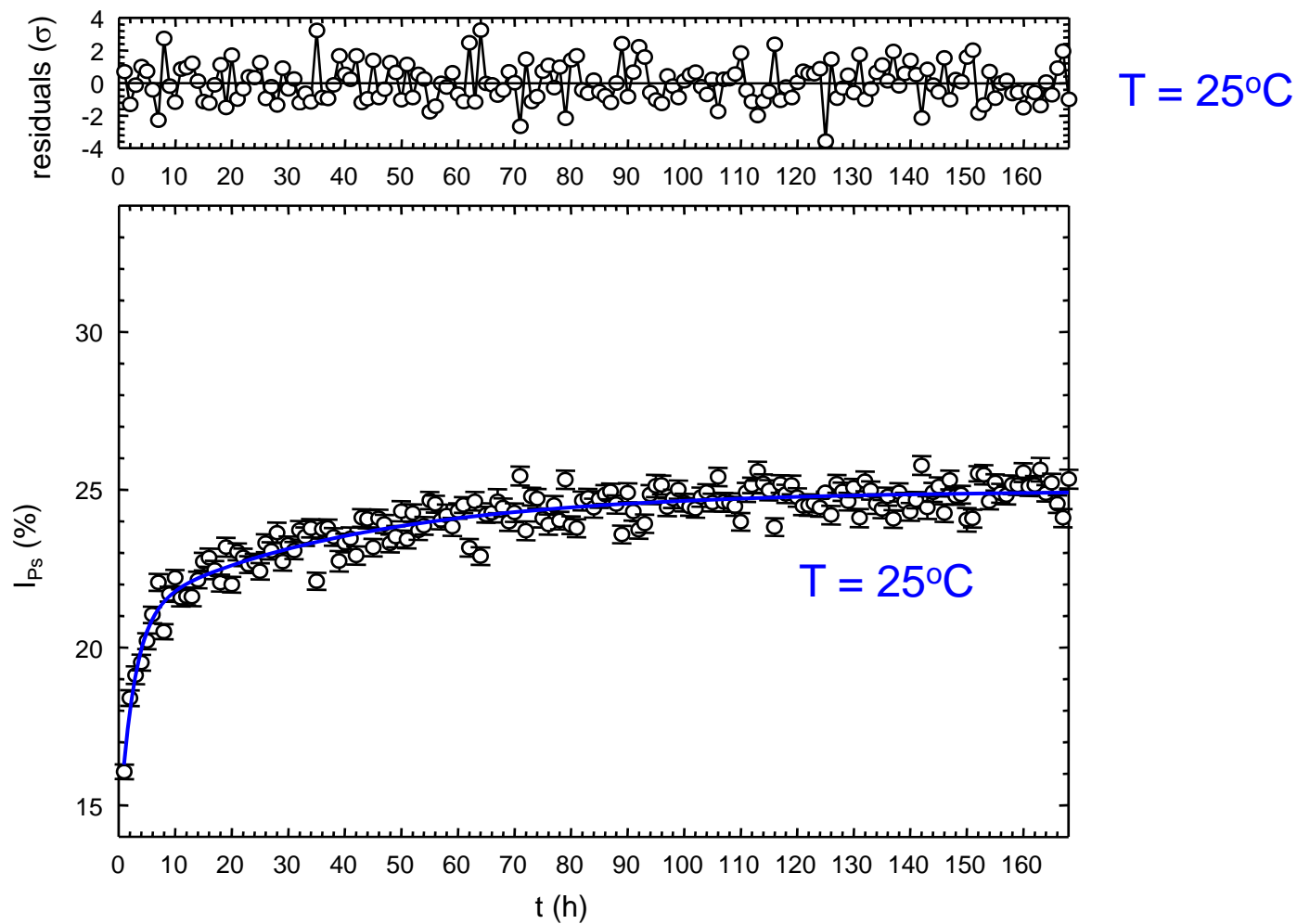
Kinetika absorpce ethanolu v Nafionu – in situ PAS měření

- *in-situ* měření doby života pozitronů
- intenzita Ps komponenty

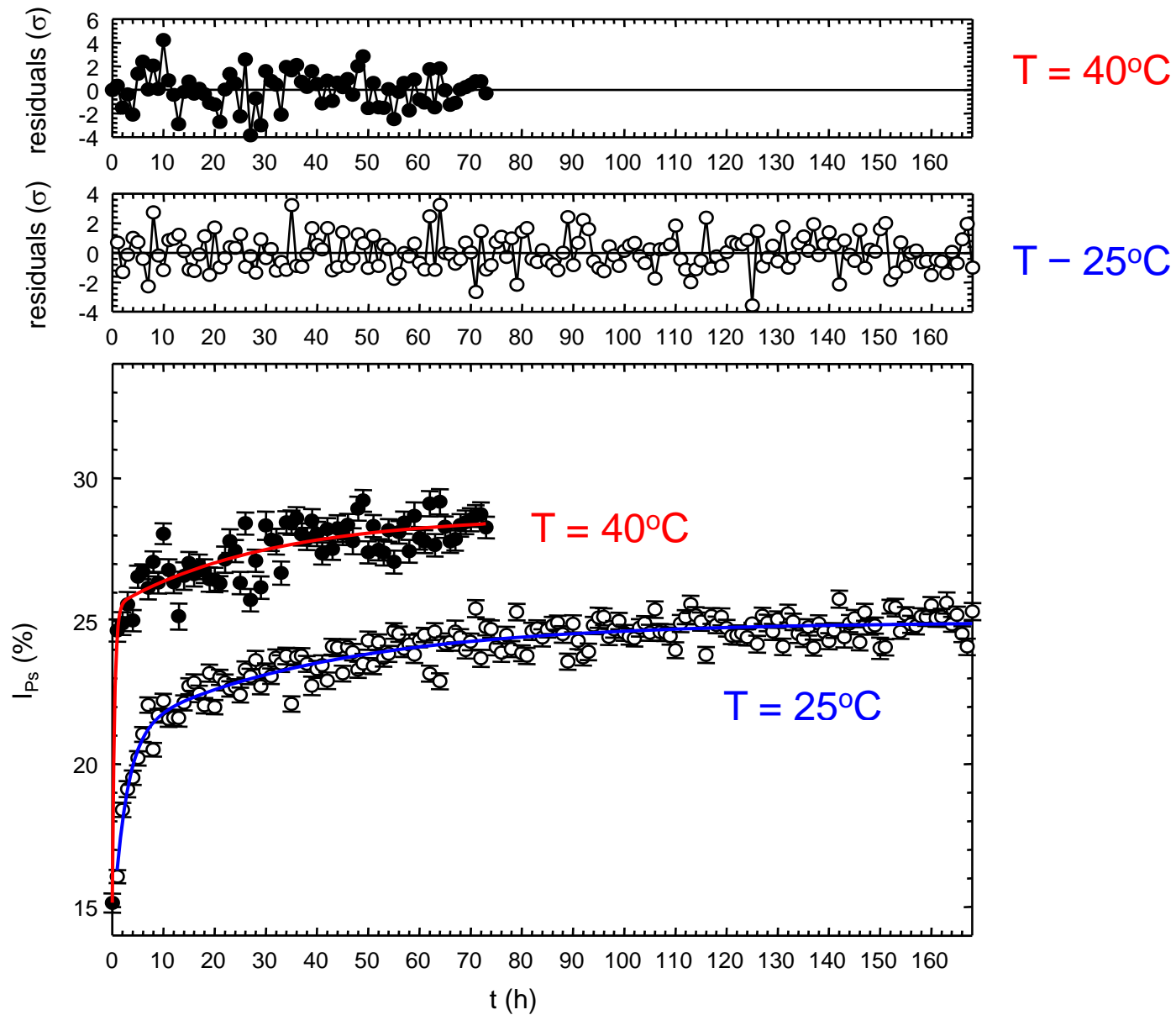


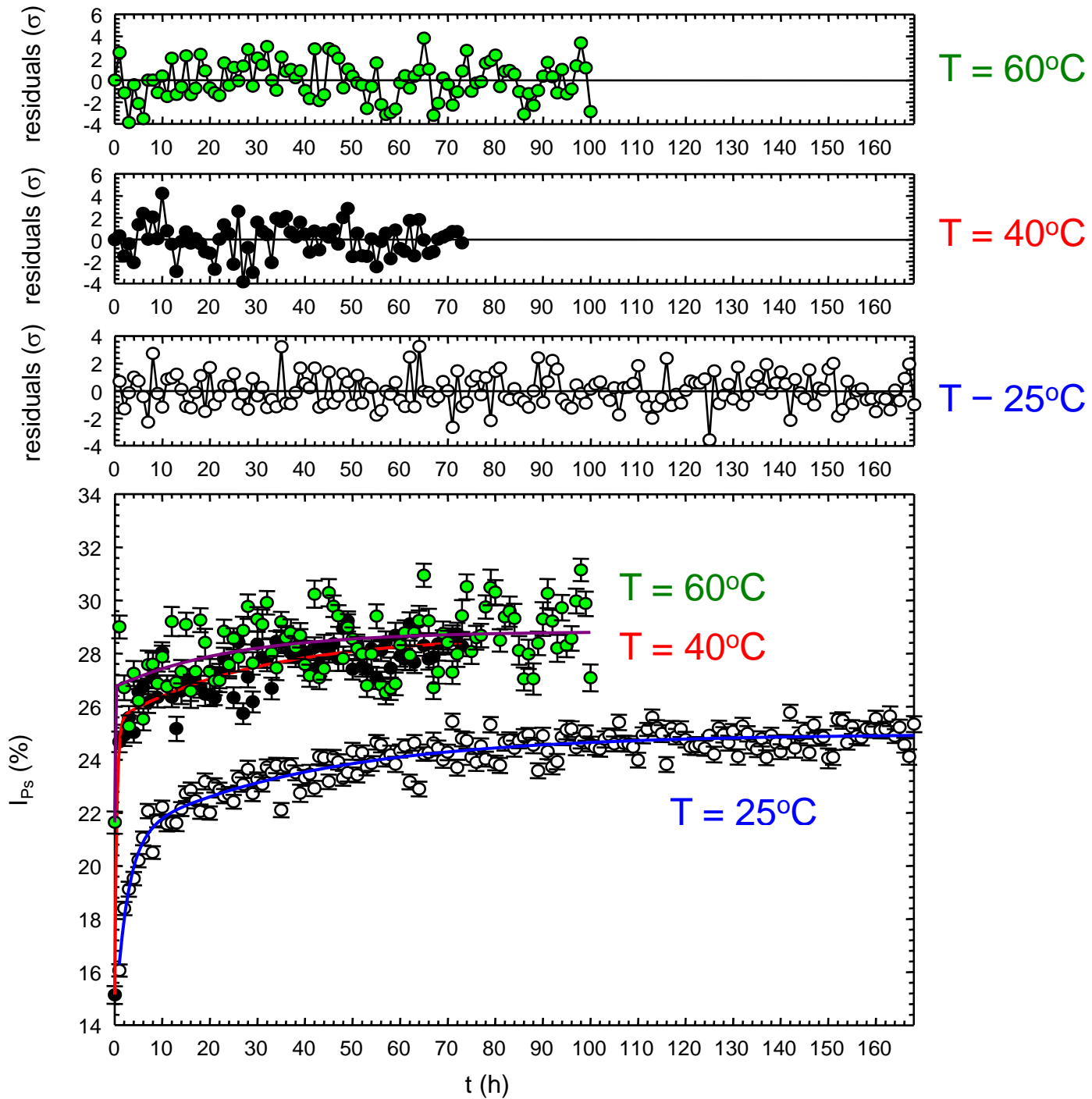
Kinetika absorpce ethanolu v Nafionu – in situ PAS měření

- in-situ PAS měření – intezita Ps komponenty
- Nafion N1110 ponořený v ethanolu



Kinetika absorpce ethanolu v Nafionu – in situ PAS měření



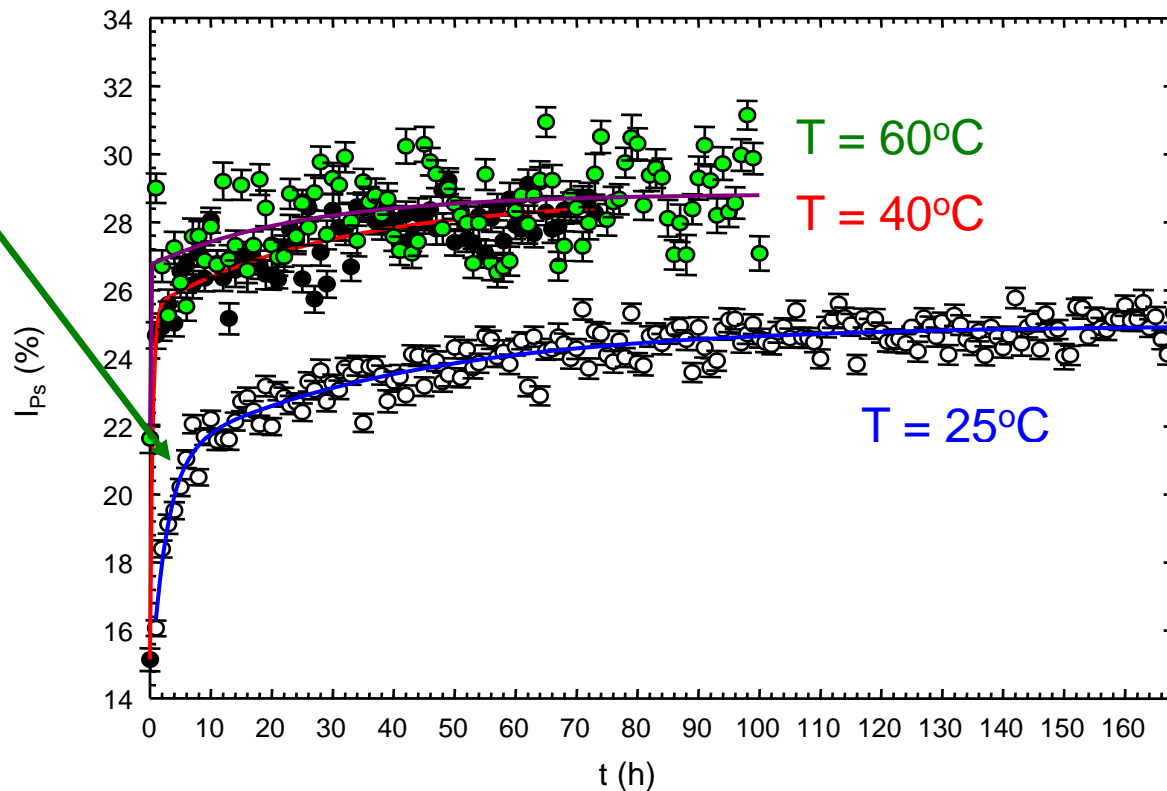


Kinetika absorpce ethanolu v Nafionu – in situ PAS měření

- dva procesy:

$$I_{Ps} = I_0 + a \left(1 - e^{-\frac{t}{t_2}} \right) + c \left(1 - e^{-\frac{t}{t_3}} \right)$$

- pomalý proces ($\approx 70\%$)
- dělení volných objemů kvůli expanzi volných objemů iontových klastrů a pronikání ethanolu do PTFE kostry

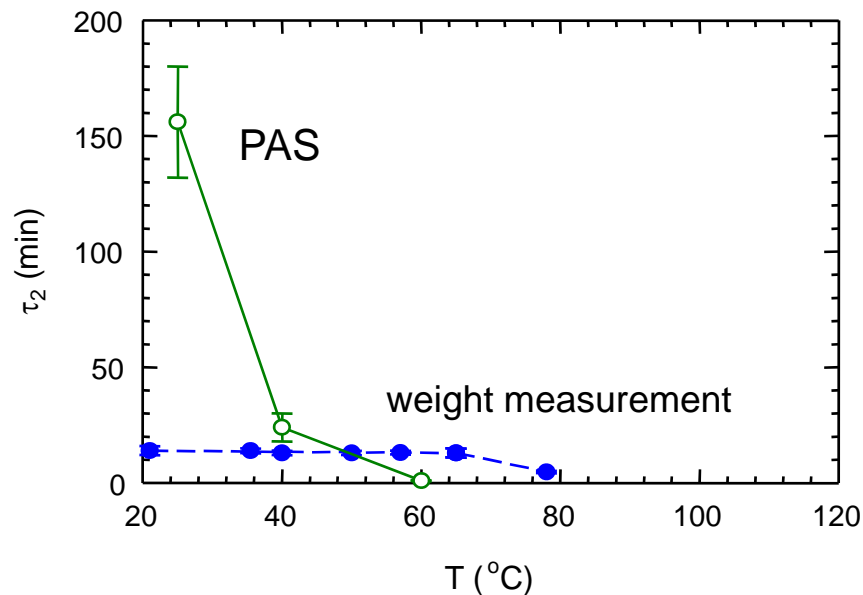


Kinetika absorpce ethanolu v Nafionu

- dva procesy:

$$I_{Ps} = I_0 + a \left(1 - e^{-\frac{t}{t_2}} \right) + c \left(1 - e^{-\frac{t}{t_3}} \right)$$

- **pomalý proces** ($\approx 70\%$)
- dělení volných objemů kvůli expanzi volných objemů iontových klastrů a pronikání ethanolu do PTFE kostry
- při vyšších teplotách ($T \geq 40^\circ\text{C}$) je t_2 srovnatelné s charakteristickým časem nárůstu hmotnosti



Kinetika absorpce ethanolu v Nafionu – in situ PAS měření

- dva procesy:

$$I_{Ps} = I_0 + a \left(1 - e^{-\frac{t}{t_2}} \right) + c \left(1 - e^{-\frac{t}{t_3}} \right)$$

- pomalý proces ($\approx 70\%$)
- dělení volných objemů kvůli expanzi volných objemů iontových klastrů a pronikání ethanolu do PTFE kostry

- velmi pomalý proces ($\approx 30\%$)

- $t_3 \approx 25 - 30$ h

- další přerozdělení volných objemů

