

**UNIVERZITA KOMENSKÉHO V BRATISLAVE**  
**FAKULTA MATEMATIKY, FYZIKY A INFORMATIKY**



**VLASTNOSTI VODY V NANOPÓROCH SKÚMANÉ**  
**POZITRÓNOVOU ANIHILÁCIOU**

Dizertačná práca

Mgr. Katarína Čechová

**UNIVERZITA KOMENSKÉHO V BRATISLAVE**  
**FAKULTA MATEMATIKY, FYZIKY A INFORMATIKY**



**Vlastnosti vody v nanopóroch skúmané pozitronovou  
anihiláciou**

Dizertačná práca

Študijný program: 4.5.1 Jadrová a subjadrová fyzika  
Školiace pracovisko: Fyzikálny ústav SAV Bratislava  
Školiteľ: RNDr. Ondrej Šauša, CSc.,

Bratislava, 2019

**Mgr. Katarína Čechová**



Univerzita Komenského v Bratislave  
Fakulta matematiky, fyziky a informatiky

---

## ZADANIE ZÁVEREČNEJ PRÁCE

**Meno a priezvisko študenta:** Mgr. Katarína Čechová  
**Študijný program:** jadrová a subjadrová fyzika (Jednoodborové štúdium, doktorandské III. st., denná forma)  
**Študijný odbor:** jadrová a subjadrová fyzika  
**Typ záverečnej práce:** dizertačná  
**Jazyk záverečnej práce:** slovenský  
**Sekundárny jazyk:** anglický

**Názov:** Vlastnosti vody v nanopóroch skúmané pozitronovou anihiláciou  
*Properties of water in nanopores researched by positron annihilation*

**Anotácia:** Voda je najdôležitejšou látkou na Zemi a je nevyhnutná pre život. Tvorí podstatnú časť živých organizmov, preto zohráva kľúčovú úlohu v biologických procesoch. Cieľom tejto práce budú experimenty zamerané na sledovanie fyzikálnych vlastností vody, ktoré sú najdôležitejšie pre účely uchovávaní biologických materiálov pri nízkych teplotách (tzv. kryokonzervácia). V tomto procese sa využíva kryoprotektívna látka dimetylsulfoxid (DMSO) na potlačenie kryštalizácie vody, ktorá je pri zmrazovaní biologických štruktúr nežiaduca. Kryoprotektívum posúva bod tuhnutia vody k nižším hodnotám. Z toho dôvodu sa bude skúmať ako sú ovplyvňované vlastnosti vody prítomnosťou DMSO v objemovom a uväznenom stave pomocou metódy pozitronovej anihilačnej časovej spektroskopie (PALS). Budú sa sledovať zmeny mikroštruktúrneho voľného objemu skúmaných látok v procesoch tuhnutia a topenia meraním dôb života ortopozitrónia a taktiež sa bude zisťovať, ako tieto procesy ovplyvňujú tvorbu pozitronia. Výsledky z anihilačných experimentov sa budú porovnávať s dostupnými dátami z literatúry z iných meraní (DSC, XRD a pod.) a zo simulácií molekulovej dynamiky.

**Školiteľ:** RNDr. Ondrej Šauša, CSc.  
**Katedra:** FMFI.KJFB - Katedra jadrovej fyziky a biofyziky  
**Vedúci katedry:** prof. RNDr. Stanislav Tokár, DrSc.  
**Dátum zadania:** 18.08.2015

**Dátum schválenia:** 18.08.2015

RNDr. Štefan Olejník, DrSc.  
garant študijného programu

---

študent

---

školiteľ

## **ČESTNÉ VYHLÁSENIE**

Čestne vyhlasujem, že túto dizertačnú prácu som vypracovala samostatne, na základe konzultácií so školiteľom a štúdiom odbornej literatúry. Zoznam použitej literatúry som uviedla na príslušnom mieste.

v Bratislave 30. 04. 2019

.....

Mgr. Katarína Čechová

**“ Zo všetkých známych kvapalín je voda pravdepodobne najviac študovaná a najmenej pochopená ...”**

*Felix Franks*

## PREDHOVOR A POĎAKOVANIE

Cieľom tejto dizertačnej práce je snaha vysvetliť procesy, ktorými voda prechádza pri zmene teploty a ako tieto procesy vplyvajú na jej vlastnosti. Fyzikálne vlastnosti vody môžu ovplyvňovať aj kryoprotektívne látky. V prípade sledovania roztoku vody s kryoprotektívnou látkou dimetylsulfoxid (DMSO) pozorujeme abnormálne správanie sa systému vzhľadom na teplotu tuhnutia a topenia. Práve tieto teplotné parametre vysoko ovplyvňuje koncentrácia DMSO v roztoku. DMSO sa využíva napríklad v procese zmrazovania buniek na ochranu proti tvorbe intracelulárnych ľadových kryštálov, ktoré by mohli bunku poškodiť. Kryoprotektívum je potrebné použiť v dostatočnej koncentrácii, aby ešte zostali zachované ochranné účinky pred nízkymi teplotami, ale nesmie byť použité v príliš vysokých koncentráciách, pretože môže mať toxický vplyv na živý systém. Z toho dôvodu informácie o štruktúre zmesi DMSO-voda sú dôležitým krokom pre pochopenie kryoprotektívnych vlastností potrebných pre reverzibilné procesy zmrazenia a uchovania buniek pri nízkych teplotách (tzv. kryokonzervácia).

Ján Lakota sa zaoberal viabilitou kmeňových buniek v závislosti od použitej koncentrácie DMSO pri ich zmrazovaní a zistil, že DMSO si zachováva svoje kryoprotektívne účinky až po hranicu koncentrácie 2% v zmesi s vodou [86]. Na základe týchto zistení sme sa začali zaoberať otázkou, aký fyzikálny mechanizmus je zodpovedný za efekt kryoprotektívnych vlastností DMSO až po takúto nízku koncentráciu.

Sledovali sme nízke objemové koncentrácie a zamerali sme sa na precíznejšie spoznanie kryoprotektívneho efektu zmesi DMSO-voda na molekulárnej úrovni pomocou pozitronovej anihilačnej časovej spektroskopie. Táto technika umožňuje skúmať mikroštruktúrny voľný objem meraním dôb života ortopozitrónia. Tieto poznatky by v budúcnosti mohli prispieť k efektívnemu vysvetleniu princípu metódy kryokonzervácie a mohli by napomôcť k ďalšiemu úspešnému posunu pri zmrazovaní väčších biologických štruktúr.

Ďakujem môjmu školiteľovi RNDr. Ondrejovi Šaušovi, CSc. za pomoc pri vedení tejto dizertačnej práce, za cenné komentáre a komplexnú diskusiu, vďaka čomu práca nadobudla svoju konečnú podobu.

Ďakujem MUDr. Jánovi Lakotovi, CSc. za poskytnutie výsledkov zo svojich experimentov.

Ďakujem svojej rodine za podporu, ktorú mi poskytla počas celého doktorandského štúdia.

## **ABSTRAKT**

Metóda pozitronovej anihilačnej spektroskopie (PALS) umožňuje získavať informácie o vnútornej štruktúre látky na úrovni nanometrov pomocou sledovania zmien voľných objemov. V dizertačnej práci sa pomocou metódy PALS sledoval mikroštrukturálny voľný objem vody, dimetylsulfoxidu (DMSO) a ich binárnych zmesí. Skúmal sa kryoprotektívny účinok DMSO pri nízkych koncentráciách s vodou a zistovalo sa, aké procesy prebiehajú pri tuhnutí a topení týchto látok. Zaoberali sme sa otázkou, aký fyzikálny mechanizmus na úrovni molekúl je zodpovedný za efekt kryoprotektívnych vlastností DMSO, ktoré si zachováva aj v nízkych koncentráciách v zmesi s vodou. Výsledky prinášajú nové informácie, ktoré napomáhajú objasniť mnohé empirické zistenia získané skúmaním vplyvu kryoprotektívnych látok na vodu v biologických štruktúrach.

### **Kľúčové slová**

pozitronová anihilačná spektroskopia, voda, dimetylsulfoxid, voľné objemy, uväznené systémy, nanopóry

## **ABSTRACT**

The Positron Annihilation Spectroscopy (PALS) method provides information on the intrinsic structure of a substance at the nanometer level by tracking changes in free volumes. In the dissertation thesis was observed the microstructure free volume of water, dimethylsulfoxide (DMSO) and their binary mixtures using the PALS method. There were investigated the cryoprotective effect of DMSO in low concentrations with water and the processes associated with solidification and heating of these substances. We were dealing of the question what physical mechanism at the level of molecules is responsible for the effect of cryoprotective properties of DMSO, which it keeps even at low concentrations. The results provide new information to help clarify the many empirical findings obtained by examining the effect of cryoprotectants on water in biological structures.

### **Key words**

positron annihilation spectroscopy, water, dimethylsulfoxide, free volumes, confined systems, nanopores



# OBSAH

ÚVOD .....	16
<b>TEORETICKÁ ČASŤ .....</b>	<b>17</b>
<b>1. Pozitron .....</b>	<b>17</b>
1.1 Zdroj pozitronov .....	19
1.2 Anihilácia pozitronov a elektrónov .....	18
1-fotónová anihilácia .....	20
2-fotónová anihilácia .....	21
3-fotónová anihilácia .....	22
1.3 Pozitronium .....	20
1.4 Modely tvorby pozitronia .....	23
1.4.1 Štrbinový model "Ore gap" .....	23
1.4.2 Stopový model "Spur" .....	23
<b>2. Princípy merania PALS v hmotnom prostredí .....</b>	<b>26</b>
2.1 Pick-off proces a model Tao-Eldrup .....	27
2.2 Anihilácia v kvapalinách .....	29
2.3 Voľné objemy .....	31
2.4 Póry .....	32
<b>3. Kryštalizácia a amorfizácia .....</b>	<b>33</b>
3.1 Kryštalizácia a amorfizácia objemového systému .....	33
3.2 Fázové prechody .....	34
3.2.1 Prechod prvého druhu .....	34
3.2.2 Prechod druhého druhu .....	35
3.3 Relaxácia systému .....	35

3.4	Nukleácia a rast zárodkov novej fázy .....	36
3.5	Kryštalizácia a amorfizácia uväzneného systému.....	38
<b>4.</b>	<b>Charakteristika vlastností skúmaných materiálov .....</b>	<b>39</b>
4.1	Voda .....	39
4.1.1	Fázový diagram vody .....	41
4.1.2	Kryštalizácia a amorfizácia vody.....	42
4.1.3	Klasterizácia vody .....	43
4.1.4	Voda uväznená v nanopóroch.....	44
4.1.5	Voda v bunkách v procese kryokonzervácie .....	44
4.2	Dimetylsulfoxid (DMSO).....	45
4.3	Binárna zmes DMSO-voda.....	46
4.3.1	Zmes DMSO-voda v procese kryokonzervácie .....	46
4.4	Matrica SBA-15.....	48
4.4.1	Uväznenie kvapaliny v póroch SBA-15 .....	48
	<b>EXPERIMENTÁLNA ČASŤ .....</b>	<b>49</b>
5.1	Príprava zdroja pozitronov .....	49
5.2	Emisia pozitronov a ich anihilácia.....	49
5.3	Schéma aparatúry na meranie dôb života pozitronov .....	51
5.4	Vákuová a kryoaparátúra na meranie dôb života pozitronov .....	52
5.5	Analýza nameraných spektier - LT Program.....	55
<b>6</b>	<b>VÝSLEDKY EXPERIMENTOV A DISKUSIA .....</b>	<b>56</b>
<b>6.1</b>	<b>Voda v objemovom stave .....</b>	<b>57</b>
	Teplotné merania .....	57
	Teplotná závislosť dôb života $\tau_{oPs}$ - voda v objemovom stave.....	58
	Teplotná závislosť intenzity tvorby Ps Ips - voda v objemovom stave .....	60

<b>6.2</b>	<b>Látka uväznená v matrici SBA-15</b> .....	61
	Štruktúra pórov matrice .....	61
<b>6.3</b>	<b>Voda v uväznenom stave</b> .....	63
	Teplotné merania .....	63
	Teplotná závislosť dôb života $\tau_{oPs}$ - voda v uväznenom stave .....	64
	Teplotná závislosť intenzity tvorby Ps $I_{ps}$ - voda v uväznenom stave .....	65
	Porovnanie hodnôt dôb života $\tau_{oPs}$ - voda v objemovom a uväznenom stave .....	66
	Porovnanie hodnôt intenzity tvorby Ps - voda v objemovom a uväznenom stave .....	67
<b>6.4</b>	<b>DMSO v objemovom stave</b> .....	68
	Teplotné merania .....	68
	Teplotná závislosť dôb života $\tau_{oPs}$ - DMSO v objemovom stave .....	69
	Teplotná závislosť intenzity tvorby Ps $I_{ps}$ - DMSO v objemovom stave .....	71
<b>6.5</b>	<b>DMSO v uväznenom stave</b> .....	72
	Teplotné merania .....	69
	Teplotná závislosť dôb života $\tau_{oPs}$ - DMSO v uväznenom stave .....	73
	Teplotná závislosť intenzity tvorby Ps $I_{ps}$ - DMSO v uväznenom stave .....	74
	Porovnanie hodnôt dôb života $\tau_{oPs}$ - DMSO v objemovom a uväznenom stave .....	75
	Porovnanie hodnôt intenzity tvorby Ps $I_{ps}$ - DMSO v objemovom a uväznenom stave .....	76
<b>6.6</b>	<b>Binárna zmes DMSO-voda v nízkych koncentráciách</b> .....	77
<b>6.7</b>	<b>Zmes 10% DMSO-voda v objemovom stave</b> .....	78
	Teplotné merania .....	78
	Teplotná závislosť dôb života $\tau_{oPs}$ - 10% DMSO-voda v objemovom stave .....	79
	Teplotná závislosť intenzity tvorby Ps $I_{ps}$ - 10% DMSO-voda v objemovom stave .....	81

<b>6.8</b>	<b>Zmes 10% DMSO-voda v uväznenom stave .....</b>	<b>82</b>
	Teplotné merania .....	82
	Teplotná závislosť dôb života $\tau_{oPs}$ - 10% DMSO-voda v uväznenom stave .....	83
	Teplotná závislosť intenzity tvorby Ps $I_{ps}$ - 10% DMSO-voda v uväznenom stave .....	84
	Porovnanie hodnôt dôb života $\tau_{oPs}$ - 10% DMSO-voda v objemovom a uväznenom stave .....	85
	Porovnanie hodnôt intenzity tvorby Ps $I_{ps}$ - 10% DMSO-voda v objemovom a uväznenom stave.....	86
<b>6.9</b>	<b>Zmes 2% DMSO-voda v objemovom stave .....</b>	<b>87</b>
	Teplotné merania .....	87
	Teplotná závislosť dôb života $\tau_{oPs}$ - 2% DMSO-voda v objemovom stave.....	88
	Teplotná závislosť intenzity tvorby Ps $I_{ps}$ - 2% DMSO-voda v objemovom stave .....	90
<b>6.10</b>	<b>Zmes 2% DMSO-voda v uväznenom stave .....</b>	<b>91</b>
	Teplotné merania .....	91
	Teplotná závislosť dôb života $\tau_{oPs}$ - 2% DMSO-voda v uväznenom stave .....	92
	Teplotná závislosť intenzity tvorby Ps $I_{ps}$ - 2% DMSO-voda v uväznenom stave .....	93
	Porovnanie hodnôt dôb života $\tau_{oPs}$ - 2% DMSO-voda v objemovom a uväznenom stave.....	94
	Porovnanie hodnôt intenzity tvorby Ps $I_{ps}$ - 2% DMSO-voda v objemovom a uväznenom stave .....	95
<b>6.11</b>	<b>Zmes 1,8% DMSO-voda v objemovom stave .....</b>	<b>96</b>
	Teplotné merania .....	96
	Teplotná závislosť dôb života $\tau_{oPs}$ - 1,8% DMSO-voda v objemovom stave.....	97
	Teplotná závislosť intenzity tvorby Ps $I_{ps}$ - 1,8% DMSO-voda v objemovom stave .....	99
<b>6.12</b>	<b>Zmes 1,8% DMSO-voda v uväznenom stave .....</b>	<b>100</b>
	Teplotné merania .....	100
	Teplotná závislosť dôb života $\tau_{oPs}$ - 1,8% DMSO-voda v uväznenom stave .....	101
	Teplotná závislosť intenzity tvorby Ps $I_{ps}$ - 1,8% DMSO-voda v uväznenom stave .....	102
	Porovnanie hodnôt dôb života $\tau_{oPs}$ - 1,8% DMSO-voda v objemovom a uväznenom stave .....	103
	Porovnanie hodnôt intenzity tvorby Ps $I_{ps}$ - 1,8% DMSO-voda v objemovom a uväznenom stave .....	104

<b>ZÁVER</b> .....	105
Objemový stav .....	105
Uväznený stav .....	109
<b>POUŽITÁ LITERATÚRA</b> .....	112
<b>PUBLIKÁCIE</b> .....	118

# ZOZNAM OBRÁZKOV

- 1.1 Schéma dvoch riešení Diracovej rovnice pre energiu elektrónov
- 1.2 Schéma doby polpremeny izotopu  $^{22}\text{Na}$
- 1.3 Základné Feynmanove diagramy pre anihiláciu pozitronu a elektrónu
- 1.4 Pozitronová stopa
- 1.5 Schéma termalizácie pozitronu
  
- 2.1 Schématické znázornenie možných procesov anihilácie
- 2.2 Model pozitronia v konečne hlbkej potenciálovej jame
- 2.3 Prierez pórovým znom s rôznymi typmi pórov
  
- 3.1 Schéma fázových prechodov pri znižujúcej sa teplote
- 3.2 Kinetická krivka premeny
  
- 4.1 Štruktúra molekuly vody
- 4.2 Polárna väzba vody.
- 4.3 Vodíkový mostík
- 4.4 Dĺžka kovalentnej väzby a vodíkového mostíka
- 4.5 Schéma fázových prechodov kryštalizácie a amorfizácie vody pri znižujúcej sa teplote
- 4.6 Fázový diagram vody
- 4.7 Štruktúra molekuly DMSO
- 4.8 Graf viability kmeňových buniek pri kryokonzervácii v závislosti od použitej koncentrácie DMSO
- 4.9 Vplyv priemeru pórov matrice na teplotu topenia vody uväznenej v cylindr. mezopóroch SBA-15
  
- 5.1 Schéma komôrky na meranie PALS
- 5.2 Sendvičové usporiadanie vzorky a zdroja pozitronov
- 5.3 Schéma aparatury na meranie dôb života pozitronov
- 5.4 Schéma elektrického zapojenia aparatury pre meranie doby života
- 5.5 Výsledné spektrum dôb života pozitronov
  
- 6.1 Teplotná závislosť dôb života  $\tau_{\text{Ps}}$  vo vode
- 6.2 Teplotná závislosť tvorby  $\text{Ps}$  vo vode v objemovom stave
- 6.3 Ústie do cylindrických pórov s hexagonálnym
- 6.4 Identifikácia druhov voľných objemov v SBA-15 (časové spektrá)
- 6.5 Teplotná závislosť dôb života  $\tau_{\text{Ps}}$  v uväznenej vode v matrici SBA-15
- 6.6 Teplotná závislosť tvorby  $\text{Ps}$   $I_{\text{Ps}}$  v uväznenej vode v matrici SBA-15
- 6.7 Porovnanie teplotnej závislosti dôb života  $\tau_{\text{Ps}}$  v cykle ohrevu v objemovom a uväznenom stave
- 6.8 Porovnanie teplotnej závislosti intenzity tvorby  $\text{Ps}$  vyjadrené pomocou  $I_{\text{Ps}}$  v cykle ohrevu v objemovom a uväz. stave

- 6.9 Teplotná závislosť dôb života  $\tau_{oPs}$  v DMSO v objemovom stave
- 6.10 Teplotná závislosť tvorby  $Ps I_{Ps}$  v DMSO v objemovom stave
- 6.11 Teplotná závislosť dôb života  $\tau_{3oPs}$  v DMSO v uväznenom stave
- 6.12 Teplotná závislosť tvorby  $Ps I_{Ps}$  v DMSO v uväznenom stave
- 6.13 Porovnanie teplotnej závislosti doby života  $oPs \tau_{oPs}$  v cykle ohrevu DMSO v bulku a v SBA-15
- 6.14 Porovnanie teplotnej závislosti intenzity tvorby  $Ps I_{Ps}$  v cykle ohrevu DMSO v bulku a v SBA-15
- 6.15 Teplotná závislosť dôb života  $\tau_{oPs}$  v zmesi 10% DMSO-voda v objemovom stave
- 6.16 Hysterézna plocha v zmesi 10% DMSO-voda
- 6.17 Teplotná závislosť tvorby  $Ps I_{Ps}$  v zmesi 10% DMSO-voda v objemovom stave
- 6.18 Teplotná závislosť dôb života  $\tau_{3oPs}$  v zmesi 10% DMSO-voda v SBA-15
- 6.19 Teplotná závislosť tvorby  $Ps I_{Ps}$  v zmesi 10% DMSO-voda v SBA-15
- 6.20 Porovnanie teplotnej závislosti dôb života  $\tau_{oPs}$  v cykle ohrevu zmesi 10% DMSO-voda v bulku a v SBA-15
- 6.21 Porovnanie teplotnej závislosti intenzity tvorby  $Ps I_{Ps}$  v cykle ohrevu zmesi 10% DMSO-voda v bulku a v SBA-15
- 6.22 Teplotná závislosť dôb života  $\tau_{oPs}$  v zmesi 2% DMSO-voda v objemovom stave
- 6.23 Hysterézna plocha v zmesi 2% DMSO-voda
- 6.24 Teplotná závislosť tvorby  $Ps I_{Ps}$  v zmesi 10% DMSO-voda v objemovom stave
- 6.25 Teplotná závislosť dôb života  $\tau_{oPs}$  v zmesi 2% DMSO-voda v SBA-15
- 6.26 Teplotná závislosť tvorby  $Ps I_{Ps}$  v zmesi 2% DMSO-voda v SBA-15
- 6.27 Porovnanie teplotnej závislosti dôb života v cykle ohrevu zmesi 2% DMSO-voda v bulku a v SBA-15
- 6.28 Porovnanie teplotnej závislosti intenzity tvorby  $Ps I_{Ps}$  v cykle ohrevu zmesi 2% DMSO-voda v bulku a v SBA-15
- 6.29 Teplotná závislosť dôb života  $\tau_{oPs}$  v zmesi 1,8 % DMSO-voda v objemovom stave
- 6.30 Hysterézna plocha v zmesi 1,8 % DMSO-voda
- 6.31 Teplotná závislosť tvorby  $Ps I_{Ps}$  v zmesi 1,8 % DMSO-voda v objemovom stave
- 6.32 Teplotná závislosť tvorby  $oPs I_{oPs}$  v zmesi 1,8 % DMSO-voda v SBA-15
- 6.33 Teplotná závislosť tvorby  $Ps I_{Ps}$  v zmesi 1,8% DMSO-voda v SBA-15
- 6.34 Porovnanie teplotnej závislosti dôb života  $\tau_{oPs}$  v cykle ohrevu zmesi 1,8 % DMSO-voda v bulku a v SBA-15
- 6.35 Porovnanie teplotnej závislosti intenzity tvorby  $Ps I_{Ps}$  v cykle ohrevu zmesi 1,8 % DMSO-voda v bulku a v SBA-15
  
- 7.1 Porovnanie teplotnej závislosti dôb života  $\tau_{oPs}$  v cykle ohrevu pre všetky skúmané látky v objemovom stave
- 7.2 Porovnanie teplotnej závislosti tvorby  $Ps I_{Ps}$  v cykle ohrevu pre všetky skúmané látky v objemovom stave
- 7.3 Porovnanie teplotnej závislosti dôb života  $\tau_{oPs}$  v cykle ohrevu pre všetky skúmané látky v bulku aj v uväznenom stave
- 7.4 Porovnanie teplotnej závislosti intenzity tvorby  $Ps I_{Ps}$  v cykle ohrevu pre všetky skúmané látky v bulku aj v uväznenom stave

# ÚVOD

Predkladaná práca je venovaná výskumu fyzikálnych vlastností vody pomocou metódy pozitronovej anihilačnej spektroskopie (PALS).

Metóda PALS je jadrovofyzikálna metóda, ktorá umožňuje skúmať mikroštruktúru materiálov prostredníctvom procesov vzniku a zániku pozitronia, čím umožňuje sledovať fyzikálne a chemické vlastnosti materiálov. Pomocou tejto metódy môžeme štruktúru látky sledovať až na úrovni niekoľkých nanometrov. V dizertačnej práci je popísaný nielen princíp PALS metódy, ale je tu uvedená aj interpretácia nameraných anihilačných charakteristík vody a kryoprotektívnej látky dimetylsulfoxid (DMSO) v objemovom a uväznenom stave.

Voda je najdôležitejšou zlúčeninou vyskytujúcou sa na Zemi. Nachádza sa všade okolo nás a častokrát je uväznená v póroch tuhých látok. Skúmanie vody v makroskopických objemoch a vody uväznenej v póroch nanometrových rozmerov má význam pre vykreslenie jej dynamického správania sa. Ak sa menia vonkajšie parametre ako napr. teplota, je viditeľný rozdiel v správaní sa objemovej aj uväznenej vody. Objasnenie jej fyzikálnych vlastností a poznanie procesov, ktorými prechádza je potrebné pre rôzne odvetvia.

Kľúčovú úlohu zohráva voda aj v biologických procesoch. Experimenty uvedené v tejto práci boli zamerané na sledovanie tých vlastností vody, ktoré sú najdôležitejšie pre účely kryokonzervácie. Zaoberali sme sa štruktúrou vody a DMSO, ktorý v koncentrácii s vodou dokáže posúvať jej bod tuhnutia k nižším hodnotám. Tieto látky sme skúmali na úrovni atómov a pozorovali sme ako sa mení ich medzimolekulový voľný objem pri zmene teploty. Sledovali sme fázové prechody ich tuhnutia a topenia a uvažovali sme, aké dynamické procesy tu prebiehajú. Zaoberali sme sa otázkou, aký fyzikálny mechanizmus je zodpovedný za efekt kryoprotektívnych vlastností DMSO pri jeho nízkych koncentráciách s vodou. Zamerali sme sa na precíznejšie spoznanie kryoprotektívneho efektu až na molekulárnej úrovni, ktorý by v budúcnosti mohol prispieť k efektívnejšiemu vysvetleniu princípu kryokonzervácie. Tieto poznatky môžu predstavovať ďalší posun pri zmrazovaní väčších biologických štruktúr ako sú napr. tkanivá alebo orgány.

Spôsoby interpretácie nameraných anihilačných charakteristík a výsledky meraní anihilácie pozitronov vody a DMSO v objemovom a uväznenom stave v matici SBA-15 boli uskutočnené na Fyzikálnom ústave SAV v Bratislave.



# TEORETICKÁ ČASŤ

Pozitrónová anihilačná spektroskopia má v oblasti experimentálnej fyziky významné miesto, pretože pomocou interakcie pozitrónu a elektrónu je možné skúmať rôzne vlastnosti daného prostredia. Z tohto dôvodu je teoretická časť práce venovaná prezentácii poznatkov o anihilácii pozitrónu, tvorbe pozitrónia, modeloch stanovenia rozmerov kavít ako aj o využití pozitrónovej anihilácie pri štúdiu objemových a uväznených systémov.

## 1. POZITRÓN

Pozitrón je antičastica elektrónu. Prvýkrát sa o jeho existencii zmienil Paul Dirac v roku 1928 v práci "O kvantovej teórii elektrónu" ("On the quantum theory of electron") [1], kde predstavil teoretický základ ako dôkaz existencie pozitrónu. V teórii demonštroval, že rovnica popisujúca elektrónovú kvantovú mechaniku má dvakrát toľko riešení, ako sa pôvodne predpokladalo. Riešenia boli ponechané pre existenciu stavov, ktoré Dirac interpretoval ako kladne nabitú "diery" [1-5].

Elektrón s hmotnosťou  $m$  a hybnosťou  $p$  môže mať priradené dve hodnoty energie:

$$E = \pm \sqrt{m_e^2 c^4 + p^2 c^2} \quad 1.1$$

kde  $c$  je rýchlosť svetla a znamienko  $\pm$  popisuje existenciu dvoch oblastí energie elektrónu (obr.1.1):  $E \leq -mc^2$  zodpovedá elektrónu so zápornou energiou a  $E \geq mc^2$  zodpovedá elektrónu s kladnou energiou. V roku 1931 autor doplnil svoju teóriu tým, že na základe predpokladu existencie dier zavádza do fyziky ďalšiu časticu, ktorá sa vyznačuje rovnakými parametrami ako elektrón avšak má kladný náboj a nazval ju pozitrón. V roku 1932 C. D. Anderson existenciu pozitrónu potvrdil na základe experimentu [6].

Existujú procesy, pomocou ktorých môžeme získať pozitróny: počas premeny beta plus ( $\beta^+$ ) rádioaktívneho izotopu alebo tvorba párov. Pokiaľ ide o počas premeny  $\beta^+$ , jeden z protónov v jadre sa premení na neutrón a jadro vyžiari pozitrón ( $e^+$ ) a neutríno ( $\nu_e$ ). V pôvodnom jadre ( ${}^A_Z X$ ) sa dôsledkom premeny  $\beta^+$  zníži nukleónové číslo o 1:

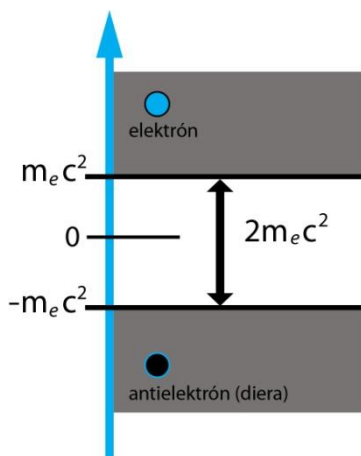


Pozitróny pochádzajúce z  $\beta^+$  premeny izotopu sa vyznačujú kontinuálnym energetickým spektrom.

Iným príkladom je tvorba párov elektrón ( $e^-$ ) pozitron ( $e^+$ ). K tvorbe elektrón-pozitronových párov dochádza v prípade, že fotón preletí v blízkosti coulombovskej sily jadra. Energia fotónu  $h\nu$  musí byť väčšia ako  $2m_e c^2 = 1,022 \text{ MeV}$  a je využitá na vznik páru  $e^- e^+$  :

$$h\nu \rightarrow e^- + e^+ \quad 1.3$$

Aby boli splnené zostávajúce zákony zachovania energie a hybnosti, vznik páru elektrón-pozitron musí prebiehať v prítomnosti ďalších sprievodných častíc (elektrónov alebo jadier) [6].

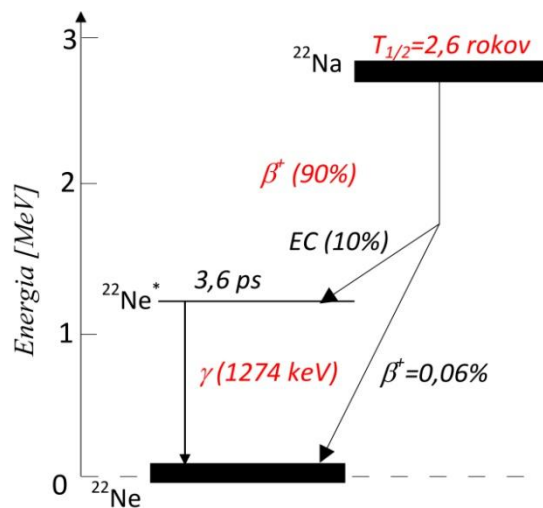


**Obrázok 1.1** Schéma dvoch riešení Diracovej rovnice pre energiu elektrónov [6]

## 1.1 Zdroj pozitronov

Najbežnejšie zdroje pozitronov využívané v experimentoch na študovanie materiálov prostredníctvom anihilácie pozitronov sú rádioizotopy  $\beta^+$  s dlhou dobou polpremeny (napr.  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{58}\text{Co}$ ,  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{68}\text{Ge}$ ). Ich spoločnou vlastnosťou je schopnosť tvorby pozitronov. Najčastejšie používaným izotopom je  $^{22}\text{Na}$ , ktorého schéma doby polpremeny je na obr.1.2 a vyznačuje sa vlastnosťami výhodnými pre experimentálne účely:

1. Dlhá doba polpremeny (2,6 rokov) a vysoká pravdepodobnosť prechodu zo vzбудeného stavu do základného stavu emitovaním pozitronu. Vďaka tejto vlastnosti je vhodný aj pre PALS experimenty, ktoré trvajú niekoľko dní, pričom tok pozitronov je takmer konštantný počas celého experimentu. Žiarič je možné využiť pri viacerých meraniach.
2. Relatívne vysoký pozitronový výtťažok - až 90% udalostí sa realizuje emisiou pozitronu, čo je dôležité na zabezpečenie dostatočného počtu pozitronov na ožarovanie vzoriek.
3. Takmer súčasne s vyžiarením pozitronu sa emituje  $\gamma$  kvantum v dcérskom jadre s energiou 1274 keV, ktoré slúži ako štartovací signál aparatury na meranie doby života pozitronu [7,47]



Obrázok 1.2 Schéma doby polpremeny izotopu  $^{22}\text{Na}$ .

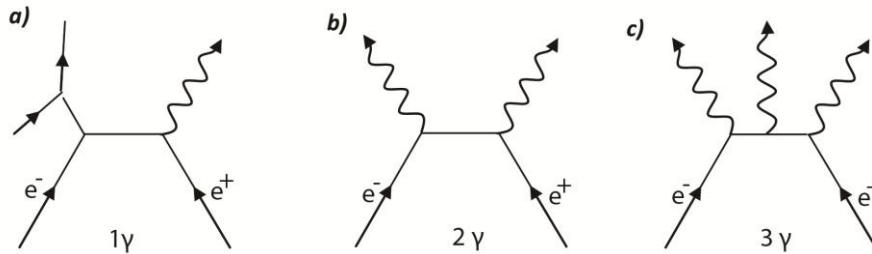
Ide o znázornenie procesu premeny jadra  $^{22}\text{Na}$   $\beta^+$  premenou do vzbudeného stavu  $^{22}\text{Ne}$ . Počas doby polpremeny (3,6 ps) vzbudný stav  $^{22}\text{Ne}$  prechádza do základného stavu vyžiarením  $\gamma$  kvanta [7]

## 1.2 Anihilácia pozitronov a elektrónov

Na opis elektromagnetickej interakcie elektrónu a pozitronu využívame kvantovú elektrodynamiku, ktorá popisuje interakciu elektricky nabitých častíc. Podľa tejto teórie elektrón (častica) a pozitron (antičastica) spolu anihilujú. Anihilácia je proces, pri ktorom obe častice zanikajú a ich energia sa premieňa na energiu anihilačných kvánt. V procese anihilácie musia byť splnené zákony zachovania energie, hybnosti, momentu hybnosti, náboja a parity. Anihilácia párov  $e^-$  a  $e^+$  môže prebiehať ako



kde  $n$  je počet fotónov. Na obr. 1.3 sú Feynmanove diagramy zobrazujúce anihiláciu pozitronu a elektrónu.



**Obrázok 1.3** Základné Feynmanove diagramy pre anihiláciu pozitronu a elektrónu s vyžiarением **a)** 1, **b)** 2 alebo **c)** 3 fotónov.

S každým vertexom diagramu klesá pravdepodobnosť javu o faktor konštanty jemnej štruktúry  $\alpha = \frac{1}{137}$ , takže pravdepodobnosť anihilácie s vyžiarением viacerých fotónov rýchlo klesá ( $\sim \alpha^n$ )

### 1-fotónová anihilácia

Je možná len za prítomnosti ďalšieho objektu, ktorý preberie časť hybnosti anihilujúceho páru  $e^+e^-$ . Účinný prierez pre jednofotónovú anihiláciu vyjadruje vzťah [8]

$$\sigma_{1\gamma} = 4\pi \cdot r_0^2 \cdot Z^5 \cdot \frac{v}{3c} \cdot \alpha^4 \quad 1.5$$

kde  $r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} = 2,8 \cdot 10^{-15} \text{ m}$  je klasický polomer elektrónu,  $Z$  je protónové číslo,  $c$  je

rýchlosť svetla vo vákuu,  $\epsilon_0$  je permitivita vákuua a  $v$  je relatívna rýchlosť pozitronu a elektrónu. Proces jednofotónovej anihilácie je však tak málo pravdepodobný, že ho môžeme v našich experimentoch zanedbať. Na základe experimentov bolo zistené, že väčšinu udalostí tvorí anihilácia s vyžiarением dvoch fotónov.

## 2-fotónová anihilácia

Účinný prierez dvojfotónovej anihilácie  $\sigma_{2\gamma}$  voľného pozitronu a stacionárneho elektrónu vypočítal P. Dirac už v roku 1930. Popísal účinný prierez pre dvojfotónovú anihiláciu pomocou vzťahu [8]

$$\sigma_{2\gamma} = \frac{\pi \cdot r_0^2}{\gamma + 1} \cdot \left[ \frac{\gamma^2 + 4\gamma + 1}{\gamma^2 - 2} \cdot \ln(\gamma + \sqrt{\gamma^2 - 1}) - \frac{\gamma + 3}{\sqrt{\gamma^2 - 1}} \right] \quad 1.6$$

kde  $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$  je relativistický faktor. Taktiež uviedol približné riešenie pre prierez  $\sigma_{2\gamma}$

nerelativistickej energie pozitronu ( $\frac{v}{c} \ll 1$ ) pomocou vzťahu

$$\sigma_{2\gamma} = \pi \cdot r_0^2 \cdot \frac{c}{v} \quad 1.7$$

V prípade, že  $n_e$  označuje hustotu elektrónov v mieste anihilácie, získame vzťah pre pravdepodobnosť dvojfotónovej anihilácie za jednotku času (anihilačná rýchlosť)

$$\lambda_{2\gamma} = \sigma_{2\gamma} \cdot v \cdot n_e = \pi \cdot r_0^2 \cdot c \cdot n_e \quad 1.8$$

ktorá je úmerná elektrónovej hustote v mieste anihilácie. Priemerná doba života pozitronov  $\tau$  je prevrátená hodnota anihilačnej rýchlosti  $\lambda$  (anihilačná konštanta)

$$\tau = \frac{1}{\lambda} \quad 1.9$$

## 3-fotónová anihilácia

V prípade trojfotónovej anihilácie pozitronu a elektrónu (nie však anihilácia o-Ps, vid'. nasledujúca kap.) je účinný prierez [9]

$$\sigma_{3\gamma} = \frac{4}{3} (\pi^2 - 9) \cdot r_0^2 \cdot \frac{c}{v} \cdot \alpha \quad 1.10$$

pričom pomer prierezu trojfotónovej a dvojfotónovej anihilácie je  $\left( \frac{\sigma_{3\gamma}}{\sigma_{2\gamma}} = \frac{1}{372} \right)$ . Použité

symboly boli vysvetlené už vyššie [6,43,47].

### 1.3 Pozitrónium

Pozitrón a elektrón môžu pred samotnou anihiláciou vytvoriť viazaný stav – pozitrónium (Ps). Rozmer atómu pozitrónia je 0,106 nm, ktorý má väzbovú energiu vo vákuu 6,8 eV. Vzájomné orientácie spinu elektrónu a pozitrónu môžu byť paralelné alebo antiparalelné. Na základe toho má pozitrónium rozdielne vlastnosti, ktoré sú zhrnuté v nižšie uvedenej tabuľke (Tab. 1). Podľa vzájomnej orientácie spinov vzniká buď singlet (para-pozitrónium p-Ps) alebo triplet (orto-pozitrónium o-Ps). Je formované hlavne v izolačných materiáloch, ktoré majú malé hustoty voľných elektrónov. Pravdepodobnosť formovania Ps v jednotlivých stavoch je 75 % pre o-Ps a 25 % pre p-Ps. Doba života p-Ps vo vákuu je 125 ps. Doba života o-Ps vo vákuu je 142 ns a pri anihilácii sú emitované tri anihilačné fotóny [10]. V dôsledku pick-off procesu, ktorý je opísaný v nasledujúcej kapitole, sa doba života skraca na niekoľko ns.

**Tabuľka 1** Vlastnosti pozitrónia vyplývajúce zo vzájomnej orientácie spinu elektrónu a pozitrónu [6]

Vlastnosť	Para-pozitrónium	Orto-pozitrónium
Emitované kvantá	2 $\gamma$	3 $\gamma$
Vzájomné usporiadanie spinu elektrónu a pozitrónu	antiparalelne	paralelne
Celkový spin pozitrónia	$s_{e^-} + s_{e^+} = S = 0$ $\uparrow\downarrow$ singlet <sup>1</sup> $1^1S_0$	$s_{e^-} + s_{e^+} = S = 1$ $\uparrow\uparrow$ triplet $1^3S_1$
Celkový moment hybnosti	$J_s = 0$	$J_t = 1$
Magnetické kvantové číslo	$m = 0$	$m = 0, \pm 1$
Anihilačná konštanta [11]	$\lambda_{p-Ps}^{teor} = (7,98950 \pm 0,00002) \frac{1}{ns^{-1}}$	$\lambda_{o-Ps}^{teor} = (7,040044 \pm 0,000010) \frac{1}{\mu s^{-1}}$
Priemerná doba života vo vákuu určená teoreticky a experimentálne	$\tau_{p-Ps}^{teor} = \lambda_{o-Ps}^{-1} = 125,16 ps$ [11]	$\tau_{o-Ps}^{teor} = \lambda_{o-Ps}^{-1} = 142,08 ns$ [11]
	$\tau_{p-Ps}^{exp} = 125,14 \pm 0,03 ps$ [12]	$\tau_{o-Ps}^{exp} = 142,04 \pm 0,02 ns$ [13]

## 1.4 Modely tvorby pozitronia

Proces tvorby pozitronia (z  $\beta^+$  premeny alebo z tvorby párov) môžeme opísať dvomi hlavnými modelmi. Prvým je štrbinový model (Ore gap), ktorý popisuje energetické vzťahy [14] a dobre popisuje tvorbu pozitronia v plynoch. Druhý je stopový (Spur) model [15,16], ktorý sleduje procesy v koncovej časti radiačnej stopy.

### 1.4.1 Štrbinový model „Ore gap“

Tento model popisuje energetické vzťahy pri vzniku pozitronia. Väzbová energia pozitronia ( $E_0$ ) vo vákuu je 6,8 eV a predpokladá sa, že v hmotnom prostredí môže byť ešte nižšia. Pozitronium môže vzniknúť, ak počiatočná kinetická energia pozitronu  $E_k$  spĺňa podmienku  $E_k > V_i - E_0$ , kde  $V_i$  je ionizačný potenciál. Avšak ak energia  $E_k$  bude väčšia ako najnižší excitačný potenciál ( $V_c$ ), potom proces excitácie (bez vytvorenia pozitronia) môže konkurovať tvorbe pozitronia. Taktiež kinetická energia pozitronu nemôže byť väčšia ako ionizačný potenciál  $V_i$ , pretože takto vzniknuté pozitronium by bolo nestabilné a rýchlo by sa pri zrážkach rozpadlo. Z toho vyplýva, že pozitronium sa tvorí s veľkou pravdepodobnosťou v energetickej štrbine

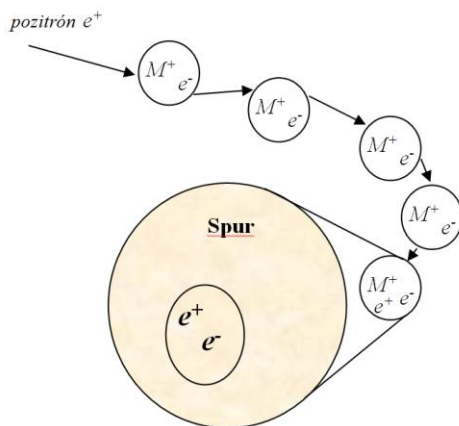
$$V_c > E_k > V_i - E_0 \quad 1.11$$

### 1.4.2 Stopový model „Spur“

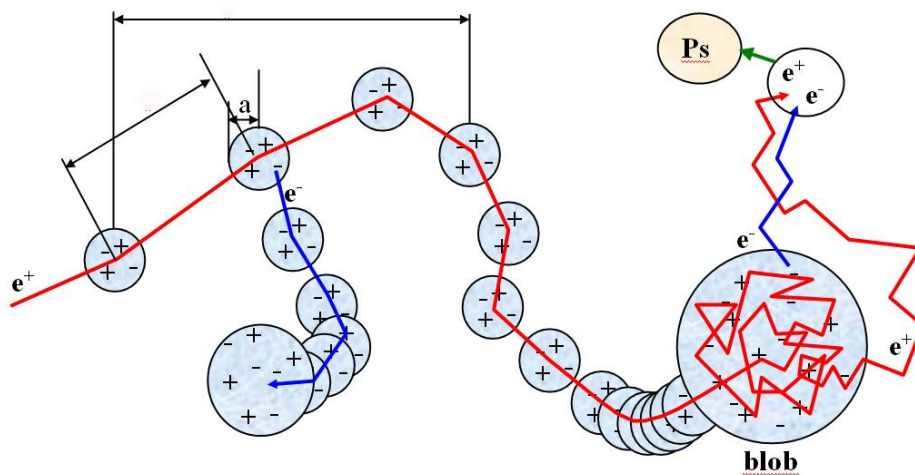
Model navrhol Mogensen [17] a nezávisle na ňom aj Byakov [15]. Predpokladá sa, že pozitron s vysokou energiou ( $E_e^+ \approx 1 \text{ MeV}$ ) po preniknutí do látky ionizuje molekuly pozdĺž dráhy letu, stráca energiu a napokon interaguje s niektorým z mnohých elektrónov, ktoré boli uvoľnené v koncovej časti radiačnej stopy pozitronu (obr. 1.4).

Jednotlivé oblasti, kde dochádza k radiačným zrážkam sa nazývajú spury. Vytvárajú ich ionizované atómy spolu s uvoľnenými elektrónmi, ktorých kinetická energia je  $E_e^- \sim 10\text{-}50 \text{ eV}$ . Tieto elektróny môžu potom následne rekombinovať s kladnými iónmi alebo difundovať von z radiačnej stopy pozitronu, pričom sa z nich stanú voľné elektróny. Pozitrony s energiou nad 3 keV prejdú relatívne veľké vzdialenosti medzi jednotlivými interakciami s prostredím, takže

jednotlivé spury sú od seba izolované. Pozitrón pozdĺž dráhy postupne stráca svoju energiu a jednotlivé spury sa začnú prekrývať, takže na konci radiačnej stopy je vyššia koncentrácia radiačne indukovaných iónov. Pozitrónium sa potom vytvára v blobe na konci radiačnej stopy, v ktorej pozitrón stráca posledných 50-300 eV v dôsledku termalizácie (obr. 1.5).



**Obrázok 1.4** Pozitrónová stopa, kde  $M^+$  sú kladné ióny,  $e^-$  predstavujú voľné elektróny a  $e^+$  sú pozitróny [19]



**Obrázok 1.5** Schéma termalizácie pozitrónu, vytvorenia jednotlivých spurov (s polomerom  $a$ ). Následne sa vytvorí koncový blob, kde vzniká pozitrónium [19].



Veľkosť takéhoto blobu je menej ako 1 nm. O vytvorení pozitronia rozhoduje vzájomná vzdialenosť elektrónu a pozitronu tzv. Onsagerov polomer  $r_c$ . Tento polomer je definovaný ako vzdialenosť, pri ktorej je rovnováha medzi coulombovskou energiou páru a tepelnou energiou  $kT$

$$E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \cdot \frac{1}{r_c} = kT \quad 1.12$$

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon \cdot kT} \quad 1.13$$

kde  $\epsilon_0$  a  $\epsilon$  je dielektrická permitivita vákua a látky,  $k$  je Boltzmannova konštanta,  $T$  je absolútna teplota a  $e$  je náboj elektrónu.

## 2. PRINCÍPY MERANIA PALS V HMOTNOM PROSTREDÍ

Rádioaktívny žiarič  $\beta^+$  emituje pozitron s relatívne veľkou kinetickou energiou, ktorý následne vstupuje do hmotného prostredia. V hmotnom prostredí postupnými zrážkami pomerne rýchlo (niekoľko ps) spomaľuje do termálnych energií prostredníctvom ionizácie alebo excitácie molekúl prostredia. Po dosiahnutí tepelnej energie prostredia pozitron difunduje usporiadaným (pravidelnou mriežkou) alebo neusporiadaným systémom atómov alebo molekúl materiálu. Pritom môže dochádzať k priamej anihilácii voľného pozitronu, alebo môže dôjsť k interakcii s elektrónom za vzniku viazaného stavu nazývaného pozitronium (pPs alebo oPs). Tieto stavy sa líšia dobami života - v prípade pPs a priamej anihilácie sú to stovky ps a v prípade oPs v dôsledku pick-off procesu sú to rádovo ns v závislosti od veľkosti voľných objemov v látke. Doba života pozitronu  $\tau$  predstavuje časový rozdiel medzi vznikom sprievodného  $\gamma$ -kvanta z  $\beta^+$  premeny v zdroji pri emisii pozitronu a anihilačným kvantom vyžiareným pri jeho anihilácii vo vzorke.

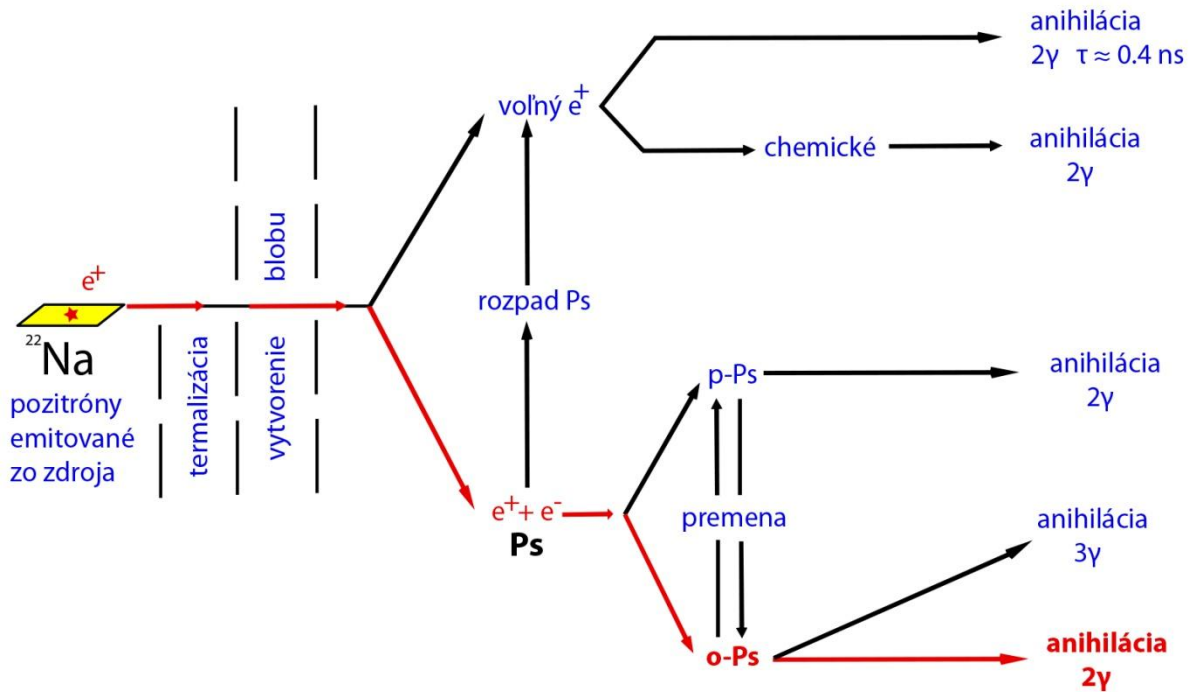
Prostredie v ktorom sa pozitron nachádza má veľký vplyv na jeho anihiláciu. Ak sa v materiáli nachádza nečistota alebo defekt, resp. obecnjšie povedané lokálny voľný objem, potom sa zvyšuje pravdepodobnosť výskytu pozitronu v takomto mieste - pozitron sa tu lokalizuje. Tým sa zmení aj doba života pozitronu v závislosti od lokálnej hustoty elektrónov v mieste lokalizácie pozitronu, čo sa prejaví v časovom spektre anihilácie prítomnosťou ďalšej komponenty. Spektrum dôb života pozitronov v hmotnom prostredí  $F(t)$  má exponenciálny tvar

$$F(t) = \exp(-\lambda t) \quad 2.1$$

kde  $\lambda = \frac{1}{\tau}$  pričom  $\tau$  je doba života pozitronu. V závislosti od štruktúry materiálu môžeme mať jednoduché jednoexponenciálne spektrum, alebo súčet exponenciálnych spektier. V závislosti od konečnej rozlišovacej schopnosti aparatury je navyše spektrum konvolované rozlišovacou funkciou  $R(t)$  (krivka okamžitých koincidencií). Na získanie súboru dôb života  $\tau_i$  a ich relatívnych intenzít  $I_i$  musíme mnohoexponenciálne spektrum analyzovať numerickou metódou, ktorá dáva konečný počet komponent  $\tau_i$  v materiáli. Obyčajne sa v spektre materiálov, v ktorých sa tvorí aj Ps, rozoznávajú minimálne 3 diskkrétne komponenty, najkratšia (125 ps) pochádza od anihilácie pPs, stredná (300-500 ps) od anihilácie pozitronov neviazaných v pozitroniu a najdlhšia komponenta (niekoľko ns) sa pripisuje oPs [47].

## 2.1 Pick-off proces a model Tao-Eldrup

Pozitrón v hmotnom prostredí sa môže podieľať na viacerých procesoch ktoré v konečnom dôsledku vedú k jeho zániku (obr.2.1). Jeden z dôležitých procesov pri študovaní vlastností a štruktúry látky predstavuje anihilácia orto-pozitrónia (oPs) prostredníctvom pick-off procesu. V tomto procese pozitrón viazaný v atóme orto-pozitrónia v pevnej látke anihiluje s elektrónom prostredia s vhodne orientovaným spinom, pričom dôjde k emisii dvoch  $\gamma$  kvánt a zároveň príde k skráteniu doby života na asi 1-4 ns [20]. K tomuto procesu dochádza v dôsledku nenulového prekryvu vlnovej funkcie pozitrónu a prostredia. Zánik pozitrónia cez pick-off proces je konkurenčným procesom anihilácie cez 3  $\gamma$  kvantá [21]. Avšak pravdepodobnosť trojquantovej anihilácie je oveľa menšia, preto uväznený atóm pozitrónia väčšinou anihiluje v pick-off procese.



Obrázok 2.1 Schématické znázornenie možných procesov anihilácie [6]

Vlnovú funkciu pre pozitrónium  $\psi_{PS}$ , ktoré sa nachádza v potenciálovej jame s polomerom  $R_0$  a nekonečnou potenciálovou bariérou získame zo Schrödingerovej rovnice [22]

$$\psi_{PS} = \frac{1}{r\sqrt{2\pi R_0}} \sin \frac{\pi r}{R_0} \quad 2.2$$

pričom  $0 \leq r \leq R_0$ .

Pravdepodobnosť anihilácie prostredníctvom pick-off procesu popisuje prekryvový integrál vlnovej funkcie pozitronia  $\psi_{PS}$  a elektrónov prostredia  $\psi_e$

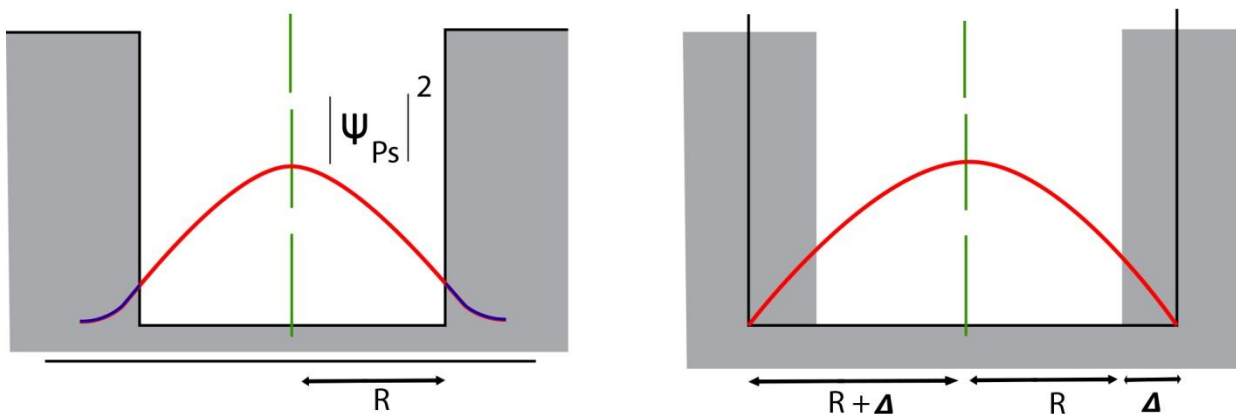
$$P \approx \int \psi_e(r) \psi_{PS}(r) \psi_{PS}(r) \psi_e(r) d^3r \quad 2.3$$

V praxi bola prijatá konštanta anihilácie prostredníctvom pick-off procesu v pevnej látke

$$\lambda_b = \frac{1}{4} \lambda_{p-Ps} + \frac{3}{4} \lambda_{o-Ps} \cong 2 \frac{1}{ns^{-1}} \quad 2.4$$

kde  $\lambda_{p-Ps}=8 \text{ ns}^{-1}$  je anihilácia para-pozitronia a  $\lambda_{o-Ps}=0,007 \text{ ns}^{-1}$  je anihilácia orto-pozitronia. Hodnota  $\lambda_b$  nezávisí od elektrónovej hustoty látky.

Vlnovú funkciu pozitronia môžeme vyjadriť pomocou modelu v ktorom predpokladáme, že elektróny sú prítomné vo vnútri potenciálovej jamy vo vrstve hrúbky  $\Delta R$ . Doba života pozitronia pri anihilácii cez pick-off proces je potom daná súčinom pravdepodobnosti výskytu pozitronia v tejto elektrónovej vrstve  $\Delta R$  (obr.2.2).



**Obrázok 2.2 Model pozitronia.** V modeli konečne hlbokoj potenciálovej jamy (a) zasahuje vlnová funkcia  $\psi_{PS}$  (červená krivka) za hranicu  $R$  (modré krivky). Prechádza sa preto k modelu Tao-Eldrup (b) nekonečne hlbokoj potenciálovej jamy, ktorá je rozšírená o hrúbku elektrónovej vrstvy  $\Delta R$  [6, 22, 23].

Výpočet pravdepodobnosti nájdenia častice  $P$  na vonkajšej strane nekonečnej potenciálovej jamy urobil M. Eldrup [23]

$$P = \frac{\int_0^R |\Psi(r)|^2 r^2 dr}{\int_0^{R+\Delta} |\Psi(r)|^2 r^2 dr} = \frac{\int_0^R j_0^2(r) r^2 dr}{\int_0^{R+\Delta} j_0^2(r) r^2 dr} = 1 - \frac{R}{R+\Delta} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R+\Delta}\right) \quad 2.5$$

kde hodnota parametra  $\Delta$  bola prvýkrát navrhnutá Eldrupom pre plastové kryštály (0,17 nm). Táto hodnota je podobná hĺbke preniknutiu vlnovej funkcie pozitronia v konečnej potenciálovej

jame. Z kvantovo-mechanického modelu pozitronia v potenciálovej jame, ktorá je sféricky symetrická a má nekonečnú potenciálovú bariéru, je možné odvodiť poloempirický vzťah medzi dobou života orto-pozitronia  $\tau_3$  a veľkosťou potenciálovej jamy s polomerom  $R_0$ , v ktorej sa orto-pozitronium nachádza. Z modelu Tao-Eldrup dostaneme vzťah

$$\lambda_{po} = \frac{1}{\tau_3} = 2 \cdot \left[ 1 - \frac{R}{R + \Delta} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R + \Delta}\right) \right] \quad 2.6$$

kde  $\tau_3$  predstavuje dobu života orto-pozitronia v nanosekundách. Tu predpokladáme, že časové spektrum má tri komponenty s najdlhšou dobou života od pick-off anihilácie o-Ps (podrobnejšia analýza spektier v Kapitole 5.4) Tento vzťah je obmedzený len pre výpočet veľmi malého voľného objemu (rozmery rádovo niekoľko desiatín nm), alebo je možné ho využiť len pre nízke teploty, pretože model predpokladá že pozitronium nachádzajúce sa v potenciálovej jame je v základnom stave. Model Tao-Eldrup rozšíril T. Goworek a kol. o anihiláciu pozitronia v excitovanom stave [24,25,47].

Tvar voľného objemu, v ktorom je zachytený pozitron, závisí od molekulárnej štruktúry látky. Môže mať približný tvar gule, kocky, kvádra [26] alebo valca. Gulovitý tvar voľného objemu, v ktorom je zachytené pozitronium predstavuje len približný predpoklad, pretože v skutočnosti ide o zložité trojrozmerné útvary medzi molekulami. Závislosť medzi dobou života pozitronia vo voľnom objeme a polomerom R tohto priestoru bola stanovená experimentálne [6].

## 2.2 Anihilácia v kvapalinách

Pozitronium v kondenzovaných médiách potrebuje pre svoju existenciu dostatočne veľký voľný priestor, väčší ako je rozmer Ps. V kvapalinách medzi molekulami je prirodzený intermolekulárny prázdny objem, ale nie je statický. Problém u Ps pri stanovení veľkosti voľného objemu nastáva v tom, že dochádza k interakcii Ps s molekulami kvapaliny v mieste, kde sa vytvorilo. Ps vytvorí bublinu, voľný objem, ktorý je väčší, než prirodzený medzimolekulový priestor v kvapaline. Preto bol navrhnutý Ferrelom bublinový model Ps [27], v ktorom tlak vyvíjaný kmitmi Ps je v rovnováhe s vonkajším tlakom a povrchovým napätím kvapaliny. Na základe toho modelu bolo urobených veľa experimentov stanovujúcich dobu života oPs v kvapalinách urobené Mogensenom a Jacobsenom [28], ktoré boli ďalej doplnené teóriou Tao-Eldrup [22,23].

V spektrách anihilácie pozitronu v kvapalinách môžeme rozlíšiť minimálne tri komponenty - jednu od anihilácie pozitronu a dve pochádzajúce od anihilácie pozitronia (kratšiu od anihilácie pPs a dlhú od anihilácie oPs).

Práve prostredníctvom najdlhšej tretej zložky spektra  $\tau_{\text{oPs}}$  je možné študovať mnohé fyzikálne javy (ako napr. kryštalizácia), pretože sa prejavujú v zmenách lokálneho voľného objemu a teda aj v dĺžke doby života oPs. Pri vyšších teplotách, v kvapalnom stave študovanej látky, je možné pozorovať vznik bubliny, ktorý sa prejaví veľmi dlhou komponentou v spektre dôb života. Táto dlhá komponenta sa pripisuje oPs, ktoré sa stabilizovalo v kvapaline v bubline s polomerom  $R$ , ktorý je daný rovnováhou medzi nulovou energiou pozitronia  $E_0(R)$

$$E_0(R) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_{p_s} R^2} \quad 2.7$$

a energiou kvapaliny, ktorá je daná vnútorným povrchovým napätím bubliny  $\sigma$  a tlakom kvapaliny  $p$

$$E_0(R) = \frac{4}{3} \pi R^3 p + 4\pi R^2 \sigma \quad 2.8$$

Za predpokladu modelu nekonečne hlbkej potenciálovej jamy dostaneme potom výraz definujúci veľkosť bubliny

$$R^4 = \frac{\pi \hbar^2}{16m_o} \left( \sigma + \frac{Rp}{2} \right)^{-1} \quad 2.9$$

v ktorom  $R$  je hodnota polomeru od ktorého závisí aj priemerná doba života oPs a  $\hbar$  je redukovaná Planckova konštanta [6,29,30,47].

## 2.3 Voľné objemy

Vlastnosti voľných objemov zohrávajú kľúčovú úlohu v niektorých fyzických a mechanických vlastnostiach materiálov, hoci definícia samotného voľného objemu nie je jednoduchá. Už v starovekom Grécku existovali tvrdenia, že svet tvoria atómy a prázdne miesta, pričom sa atómy pohybujú v akejsi nekonečnej dutine. Uvažovali pritom o prázdnom priestore bez možnosti zaplnenia, ktorý je nevyhnutne potrebný pre lokálny pohyb častíc [31]. Zrejme prvý vedecký dôkaz o voľnom objeme bol uverejnený v roku 1913 [Batschinki 32], ktorý sa zaoberal konceptom voľného objemu. Atómy a molekuly nezapĺňajú celkový objem  $V$  určitej pevnej alebo kvapalnej látky, ale existuje aj objem neobsadený atómami, ktorý sa nazýva voľný objem  $V_f$  a môžeme ho popísať vzt'ahom [33]

$$V_f = V - V_0 \quad 2.10$$

kde  $V_0$  je objem obsadený atómami alebo molekulami.

Koncepciou voľného objemu sa zaoberal Doolittle [34] vo svojej teórii, z ktorej pochádza empirický vzt'ah nazývaný Doolittleova rovnica

$$\eta = Ae^{B/(V_f/V_0)} \quad 2.11$$

kde  $\eta$  je koeficient viskozity,  $A$  a  $B$  sú konštanty a  $V_f/V_0$  sú označované ako relatívny voľný objem (frakcia voľného objemu), ktorý je definovaný

$$\frac{V_f}{V_0} = \frac{(V - V_0)}{V_0} \quad 2.12$$

V tomto vzt'ahu  $V_f$  predstavuje objem voľného priestoru,  $V_0$  popisuje obsadený objem a  $V$  je daný objem látky pri definovanej teplote.

Základ Doolittleho rovnice súvisí s vlastnou difúznou konštantou  $D$  v kvapalinách s voľným objemom  $V_f$  popísanou rovnicou

$$D = Ae^{\gamma V^*/V_f} \quad 2.13$$

kde  $A$  a  $\gamma$  sú konštanty a  $V^*$  je požadovaný minimálny objem dutiny potrebnej na difúzny posun častíc. V tomto prípade je hlavnou myšlienkou teória, že difúzia častice môže nastať len vtedy, ak vedľa častice existuje voľný objem väčší ako minimálna veľkosť  $V^*$ . Lokálne voľné objemy môžu byť navzájom od seba oddelené a v literatúre je uvádzané [35], že voľný objem je v skutočnosti nadbytočný priestor, ktorý vzniká v dôsledku poruchy statickej a dynamickej štruktúry v amorfných systémoch. Počítačové simulácie amorfných systémov však zdôrazňujú, že voľný objem je tvorený veľkým počtom prepojených sub-nanometrických lokálnych voľných objemov [36]. Bolo preukázané, že voľné objemy majú významnú úlohu v niektorých vlastnostiach materiálov ako je stiesnenie a usporiadanie častíc [37], samodifúzia [38], difrakcia molekuly [39] alebo sklovitý prechod [40].

## 2.4 Póry

Póry oproti medziatomárnym alebo medzimolekulovým voľným objemom sú podstatne väčšie voľné priestory v štruktúre látky.

Klasifikácia veľkosti pórov v poréznych matriciach (podľa IUPAC):

Makropóry	> 50 nm
Mezopóry	50-2 nm
Mikropóry	< 2 nm

Medzi dôležité vlastnosti poréznych materiálov, ktoré rozhodujú o ich využití patria napríklad aj štruktúra a veľkosť pórov. V prípade uzavretých systémov póry môžu byť úplne alebo len čiastočne zaplnené médiom. Médium je do pórov vtiahnuté kapilárnymi silami a rovnako sa môže vyskytovať aj na povrchu látky.

Celkový počet pórov, ich tvar a veľkosť určujú adsorpčnú kapacitu materiálu a tiež dynamickú rýchlosť jeho schopnosti adsorpcie. Molekuly adsorbovanej látky prechádzajú cez: makropóry→mezopóry→mikropóry. Mikropóry tvoria zvyčajne najväčšiu časť vnútorného povrchu a najviac sa podieľajú na celkovom objeme pórov. V oblasti mikropórov sú silnejšie príťažlivé sily a póry sú vyplňané pri relatívne nízkom tlaku. Práve preto sa plyny adsorbujú v tejto oblasti. Celkovým objemom pórov a ich distribúciou je ovplyvňovaná adsorpčná kapacita. Tvary pórov sú uvedené na obr.2.3, kde je viditeľné, že slepé póry majú len jediné prepojenie s povrchom, prepojené póry sú poprepávané s ďalšími pórmí a otvorené póry z oboch strán sa označujú ako priečne póry [41].



**Obrázok 2.3**

**Prierez pórovým zrnom s rôznymi typmi pórov: 1. uzavretý, 2. slepý, 3. priečne, 4. prepojený, 5. nerovnosti [41]**



## 3. KRYŠTALIZÁCIA A AMORFIZÁCIA

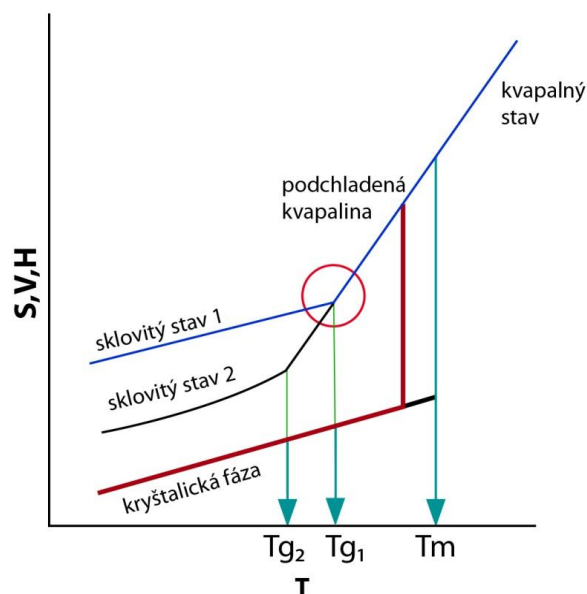
### 3.1 Kryštalizácia a amorfizácia objemového systému

Fázové prechody predstavujú zmeny vo fyzikálnom stave všetkých materiálov, prejavujú sa pri zmene teploty a sú závislé od tlaku. Základom teórie rovnovážnej termodynamiky je viacfázová štruktúra rovnovážneho a nerovnovážneho stavu, ktoré ovplyvňujú fázové správanie sa látky. Fyzikálny stav materiálu môže byť opísaný napríklad z hľadiska teploty ( $T$ ) alebo tlaku ( $p$ ). Vzťahy medzi týmito premennými a fyzikálnym stavom materiálu sa popisujú fázovým diagramom [42]. Dvojrozmerné fázové diagramy môžu vykazovať oblasti tlaku a teploty, pri ktorých sú rôzne fázy termodynamicky stabilné. Fázové hranice sú čiary vo fázovom diagrame, predstavujúce kombinácie tlaku a teploty, pri ktorých môžu pri rovnováhe existovať dve fázy.

Termodynamika systémov sa využíva na opis fázových prechodov z hľadiska chemického potenciálu, entalpie, entropie a teploty. Látky často existujú v nerovnovážnom, amorfnom stave, ktorý vykazuje časovo závislé vlastnosti. Termodynamické charakteristiky fázového správania sa amorfného stavu vody súvisia s voľným objemom v jej molekulovej štruktúre [43]. Klasifikácia fázových prechodov do prechodov prvého, druhého alebo vyššieho rádu na základe termodynamiky bola publikovaná Ehrenfestom [44].

Prechody medzi pevným kryštalickým stavom a kvapalným stavom sú termodynamické fázové prechody prvého rádu. Ďalšie termodynamické charakteristiky ako je napr. amorfný stav, sú spojené s rôznymi zmenami. Vo fázových prechodoch amorfných systémov je najdôležitejší prechod z podchladenej kvapaliny do sklovitého stavu pri chladení v určitom teplotnom rozhraní bez tvorby periodického usporiadania štruktúry, charakterizovaný teplotou sklovitého prechodu  $T_g$ . Tento prechod sa vyskytuje v amorfných systémoch medzi rôznymi nerovnovážnymi stavmi (obr.3.1). Hoci sklovitý prechod nie je skutočným fázovým prechodom, amorfný stav pre vodu je dobre charakterizovaný [45].

Teplota, pri ktorej sú v rovnováhe tuhý a kvapalný stav materiálu pri konštantnom tlaku sa nazýva teplota topenia  $T_m$ . Termodynamické požiadavky na teplotu topenia a tuhnutia sú rovnaké. Tvorba nukleačných jadier, ktorá predchádza kryštalizácii pri ochladzovaní však vyžaduje určité podchladenie na teplotu pod rovnovážnou kryštalizačnou teplotou, pri ktorej môže koexistovať kvapalná aj pevná fáza. Potom nastáva skutočná zmena vo fáze pri prechodovej teplote [43,47].



**Obrázok 3.1** Schéma fázových prechodov pri znižujúcej sa teplote.

Typická teplotná závislosť konfigurácie entropie (S), objemu (V) alebo entalpie (H) sklovitého a kryštalického stavu.

$T_g$ -teplota sklovitého prechodu,  $T_m$ -teplota topenia [46].

## 3.2 FÁZOVÉ PRECHODY

### 3.2.1 Fázový prechod prvého druhu

Fázové prechody prvého druhu predstavujú zmeny fyzikálneho stavu medzi pevným, kvapalným a plynným stavom. Pri teplote prechodu prvého druhu - napr. teploty topenia, kryštalizácie, kondenzácie či odparovania dochádza k izotermickej zmene fyzikálneho stavu pri atmosférickom tlaku. Prechody prvého druhu vykazujú exotermickú reakciu - napríklad kryštalizáciu, pri ktorej sa uvoľňuje teplo alebo endotermickú reakciu - napríklad topenie, kedy je potrebné dodať teplo na zmenu fázy [48].

### 3.2.2 Fázový prechod druhého druhu

Termodynamicky dobre definované prechody druhého druhu sa prejavujú v amorfnom pevnom stave látky ako sklovitý prechod, keď sa transformujú zo sklovitého do podchladeného kvapalného stavu [48]. Sklovitý prechod je zmena fyzikálneho stavu amorfných materiálov,

ktorá zahŕňa premenu nerovnovážnej pevnej látky na stav viskózne kvapaliny. Prechod zo sklovitého stavu súvisí s mnohými časovo závislými javmi [47,48,49].

Všetky amorfné materiály majú náhodnú štruktúru a podobajú sa kvapalinám nad  $T_g$ , čo sa prejavuje translačnou mobilitou molekúl. Pod  $T_g$  (na rozdiel od kvapalín) nie je látka v sklovitom stave schopná meniť svoje molekulárne makrokonformácie a molekulárne pohyby sú často obmedzené rotácie a vibrácie [47,49].

Prechod do sklovitého stavu je časovo pozorovaný pri teplote nižšej ako je  $T_m$  kryštalickej látky. Existujú ale značné rozdiely v teplotnom rozsahu medzi teplotami  $T_g$  a  $T_m$ . Práve tieto teplotné údaje sú užitočným parametrom pri charakterizácii materiálov [50-53], pretože rozsah prechodu sa môže pre jednotlivé materiály vo veľkej miere líšiť. Rôzne rýchlosti chladenia a ohrevu dávajú rôzne hodnoty  $T_g$  pre všetky amorfné systémy [54,55]. K dispozícii je tiež zmena  $T_g$  spôsobená teplotnou históriou, ktorá sa prejaví hysteréziou medzi cyklom chladenia a ohrevu [48].

V amorfnej oblasti sú látky pevné a krehké. Tuhosť materiálu v amorfnom stave v oblasti  $T_g$  prechodu je veľmi citlivá na zmeny teploty, ale rozsah tejto zmeny závisí od viacerých faktorov a sklovitá prechodová oblasť predstavuje nástup koordinovaných molekulárnych pohybov s dlhým dosahom. Najdôležitejším efektom sklovitého prechodu na fyzikálne vlastnosti materiálov je zvýšenie pohyblivosti nad sklovitým prechodom, ktoré môže ovplyvniť rýchlosť rôznych fyzikálnych a chemických zmien [51, 53, 56, 57].

### **3.3 Relaxácia systému**

Sklovitý prechod má významný vplyv na relaxačné časy rôznych zmien vo vlastnostiach materiálu. V jeho teplotnom rozmedzí dochádza k zmene tepelnej kapacity alebo špecifického tepla. Termín relaxácia sa používa na označenie času, ktorý vyžaduje nerovnovážny systém reagujúci na zmenu teploty alebo tlaku, pričom hlavné relaxácie pozorované pod  $T_g$  sú molekulárne vibrácie a rotácie molekúl vedľajšieho reťazca [47,55].

Prechod do sklovitého stavu môže byť tiež definovaný ako séria časovo závislých relaxácií zaznamenaných pri znižujúcej sa teplote s rastúcim časom. Relaxácie v amorfných materiáloch môžu byť pozorované zo zmien dielektrických, mechanických a tepelných vlastností pod bodom  $T_g$  alebo v jeho okolí.

Kvapalná látka pri  $T > T_m > T_g$  je v rovnovážnom stave. Keď prichádza k zmene vonkajších fyzikálnych podmienok, časti reťazcov sa za istých okolností preusporiadajú do energeticky výhodnejších polôh. Takto sa molekula prostredníctvom tzv. relaxácie udržiava v termodynamickej rovnováhe s okolím. Postupným znižovaním teploty u mnohých látok pod bod  $T_m$  nastáva kryštalizácia. Ak sa ale niektoré látky nachádzajúce sa v stabilnom kvapalnom stave rýchlo ochladia pod  $T_m$  bez kryštalizácie, potom relaxácia ich štruktúry síce naďalej prebieha, ale tento proces sa so znižujúcou teplotou značne spomaľuje. Teplota  $T_g$ , pri ktorej nastane prechod z rovnovážneho kvapalného do nerovnovážneho sklovitého stavu patrí k veľmi dôležitým parametrom určujúcim vlastnosti materiálu [43,47].

### 3.4 Nukleácia a rast zárodkov novej fázy

To, či sa vnútorná štruktúra látky prostredníctvom relaxácie priblíži termodynamickej rovnováhe závisí od celkového množstva voľného objemu v materiáli, pričom dynamika molekulových reťazcov bude určovať makroskopické vlastnosti tohto materiálu. Vzťah medzi mikroštruktúrou a makroskopickými vlastnosťami je popísaný teóriou voľného objemu, ktorá sa zaoberá vzťahom medzi voľným objemom a pohybom molekúl [58-60].

Pri znižovaní teploty vzniká kryštalické usporiadanie tuhej fázy pri postupnom tuhnutí látky. Proces kryštalizácie prebieha v dvoch fázach:

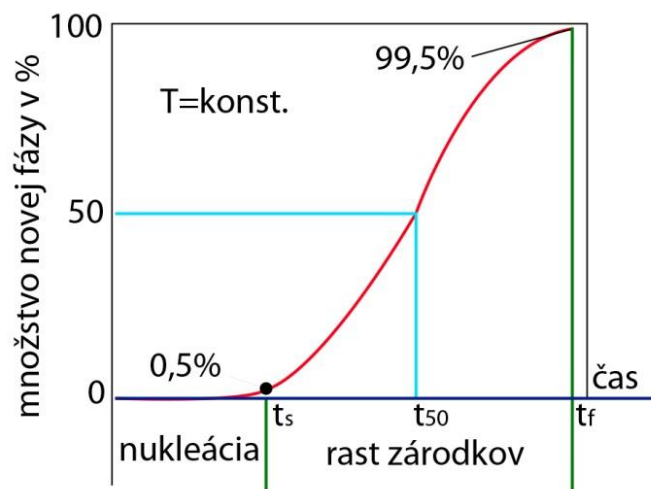
1. nukleácia zárodkov novej fázy,
2. nárast zárodkov až pokým nedôjde k celkovej premene látky na inú fázu.

Homogénna nukleácia je proces, pri ktorom sa zárodky tvoria priamo zo zhlukov (klastrov) atómov v látke. Atómy sa zhlučujú do polôh, ktoré zodpovedajú ich budúcemu usporiadaniu v kryštáli. Niektoré klastre sa rozpadajú, iné sa stabilizujú a ďalej rastú. Zárodok s polomerom väčším ako je kritický polomer ( $r > r_k$ ) bude stabilný a bude schopný ďalšieho rastu. Častejšie pozorovaná je však heterogénna nukleácia, pri ktorej zárodky pevnej fázy vznikajú na časticich cudzích fáz [43].

Kryštalizácia v systéme začína a ďalej prebieha len pri teplote  $T$  nižšej ako je teplota  $T_m$ , čiže pri určitom podchladení systému  $\Delta T = T_m - T$ . Pri raste kryštálov sa fázové rozhranie pohybuje smerom do tekutej fázy. Rast zárodkov tuhej fázy spočíva v pripútaní atómov na pevný povrch. Je preto výhodné ak je povrch členitý. Medzi najdôležitejšie faktory, ktoré ovplyvňujú rast

zárodkov tuhej fázy patrí veľkosť podchladenia, možnosť predifundovania atómov k pevnému povrchu a tiež povrchové napätie [43,47].

Ak skúmame kinetiku danej reakcie, sledujeme ako v závislosti na čase rastie množstvo novej fázy. Procesy sa skúmajú buď izotermicky - pri konštantnej teplote alebo anizotermicky - teda pri určitej rýchlosti chladenia. Ku vzniku novej fázy nedochádza ihneď po dosiahnutí teploty transformácie, ale v sústave musí najprv vzniknúť dostatočný počet nadkritických zárodkov novej fázy. Rastom týchto zárodkov potom začne vznikať nová fáza. Časový úsek od dosiahnutia teploty transformácie ( $t=0$ ) do času začiatku premeny  $t_s$  ( $t_{\text{start}}$ ) sa nazýva inkubačná doba. Táto doba je potrebná na nukleáciu zárodkov a je to čas, za ktorý v štruktúre látky vznikne 0,5% novej fázy. Premena končí v čase  $t_f$  ( $t_{\text{finish}}$ ), kedy štruktúra obsahuje až 99,5% novej fázy (obr.3.2) [43,61].



Obrázok 3.2 Kinetická krivka premeny [61]

### 3.5 Kryštalizácia a amorfizácia uväzneného systému

Látky uväznené v póroch nanometrových rozmerov sú všadeprítomné v prírode aj v rôznych odvetviach mnohých technológií. Pórovité materiály, ktoré sa v technológiách intenzívne využívajú ako adsorbenty kvapalín majú povrch charakterizovaný množstvom, rozložením a morfológiou pórov. Póry ovplyvňujú fázové správanie sa adsorbovanej látky a dynamiku adsorpcie. Uväznené médium v priestoroch pórov týchto materiálov výrazne interaguje so stenou póru, čo ovplyvňuje jeho štruktúru, pohyblivosť a termodynamiku. Tento jav vedie v konečnom dôsledku k zmene charakteristických vlastností uväznenej látky [62]. Všeobecne platí, že uväznenie kvapaliny v úzkych póroch materiálov má veľký vplyv na fázový prechod z kvapalnej do tuhej fázy, pretože uväznením môžeme znížiť teplotu topenia o hodnotu, ktorá závisí od veľkosti pórov [63]. Malé póry zabraňujú kryštalizácii a médium prechádza do amorfnej fázy. Dôležitým faktorom je minimálna veľkosť póru, v ktorom sa ešte môže vytvoriť pevná fáza. Pod touto limitnou hodnotou a ďalším poklesom veľkosti pórov fázový prechod zaniká [64]. V kvapaline uväznenej v póroch s dostatočne veľkým polomerom môže zostať významné množstvo kontaktnej vrstvy v blízkosti steny póru v tekutom stave aj pri nízkej teplote, pretože nie je súčasťou susednej monovrstvy. Tento jav je spôsobený tým, že voda v kontaktnej vrstve prevzala neusporiadané správanie sa v závislosti od teploty, tlaku alebo polomeru póru, pričom vnútorná adsorbovaná voda v póre môže byť v kryštalickej fáze. V prípade, že príde k zvýšeniu teploty tuhnutia v systéme, kontaktná vrstva môže mať kryštalickú štruktúru a vnútorná vrstva zostáva tekutá. Väčšina uväznených systémov sa prejavuje nerovnovážnym správaním sa v blízkosti steny póru a v centre póru v dôsledku prítomnosti dvoch fáz [65].

Študovanie nerovnovážneho správania sa kvapalín v extrémnych priestorových štruktúrach má veľký praktický význam aj v skúmaní poréznych matric. Sledované procesy sa ďalej využívajú na charakterizáciu materiálu pomocou metódy termoporometrie [66]. V tejto metóde sa zmena teploty pri zmrazení vzťahuje na veľkosť póru podľa vzťahu

$$T_{x,b} - T_{x,c} \cong \frac{2\gamma_{sl}}{\rho_l \Delta H_l} \frac{\cos\theta}{r_p} \quad 3.1$$

kde  $T_{x,b}$  a  $T_{x,c}$  sú teploty tuhnutia alebo topenia objemovej a uväznenej kvapaliny,  $\gamma_{sl}$ ,  $\rho_l$  a  $\Delta H_l$  sú povrchové napätie, hustota a transformačné teplo kvapalného média,  $r_p$  je polomer pórov matrice, v ktorej je uväznená kvapalina a  $\theta$  je kontaktný uhol medzi stenou póru a povrchom kvapaliny [67].

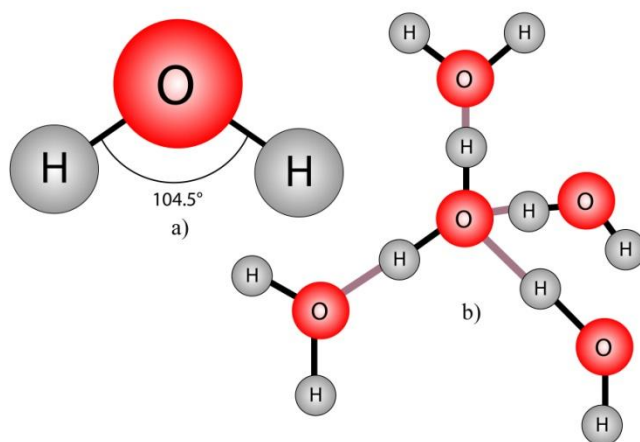
Experimentálne štúdie sú zamerané na skúmanie zmien v procesoch tuhnutia a topenia jednoduchých adsorbovaných molekúl v dobre charakterizovaných póroch. Sledované zmeny vykazujú zníženie teploty tuhnutia, posuny bodov fázových prechodov a s tým súvisiacej zmeny entalpie [64].

## 4. CHARAKTERISTIKA VLASTNOSTÍ SKÚMANÝCH MATERIÁLOV

### 4.1 VODA

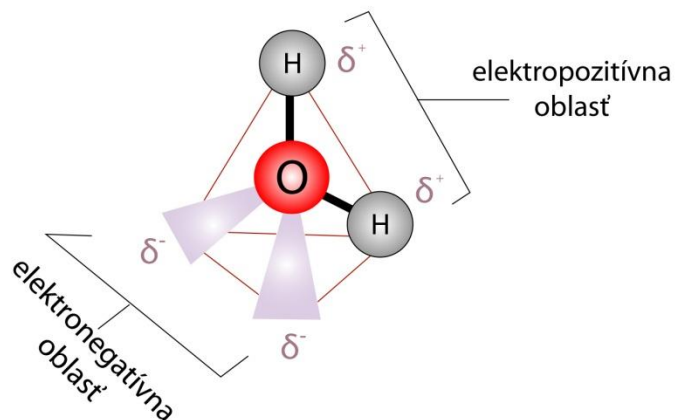
Voda je najviac zastúpená látka na Zemi, ktorá sa vyznačuje najväčším počtom anomálií vo svojich vlastnostiach. Napriek svojej jednoduchosti má bohatý fázový diagram a môže vytvárať rôzne typy ľadov a amorfných fáz [68]. Prirodzene sa vyskytuje v tuhej, kvapalnej aj plynnej fáze ako jediná anorganická kvapalina na Zemi [69].

Na interpretáciu vlastností kvapalnej vody, plynnej pary a pevného ľadu musíme najprv popísať molekulu vody (obr.4.1a) a to, ako sa na seba viažu susedné molekuly (obr.4.1b).



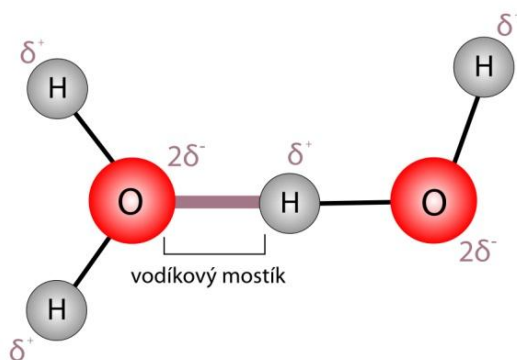
**Obrázok 4.1** a) Molekula vody b) Susedné molekuly vody, ktoré sa na seba viažu väzbami.

Voda sa skladá z atómu vodíka a kyslíka ako to potvrdili v experimente Cavendish a Lavoisier v roku 1780. Fay-Lussac a Humboldt zistili, že objemovú štruktúru molekuly vody tvorí jeden atóm kyslíka a dva atómy vodíka [70]. Molekula si udržuje ohnutý tvar  $104.5^\circ$  kvôli tetraedrálnej usporiadaniu okolo kyslíka a tiež v dôsledku prítomnosti osamelých párov elektrónov na kyslíku [71]. Voda je vysoko polárna, to znamená, že jedna časť molekuly je nabitá záporne ( $\delta^-$ ) a druhá kladne ( $\delta^+$ ). Aj keď má molekula ako celok nulový elektrický náboj - teda obsahuje rovnaký počet elektrónov aj protónov, elektróny sú rozmiestnené asymetricky, čím vzniká polárna molekula. Jadro atómu kyslíka priťahuje elektróny od vodíkových jadier, a atómy vodíka sa stávajú mierne kladne nabité. Nadbytok elektrónov v oblasti atómu kyslíka potom tvorí slabú negatívnu oblasť v miestach ďalších dvoch imaginárnych vrcholov štvorstenu ako je to vidieť na obrázku 4.2 [72].



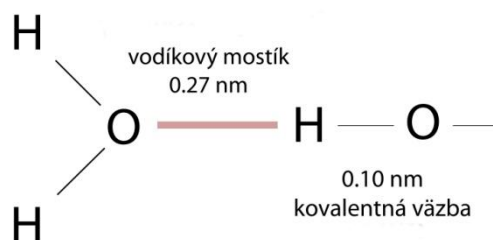
**Obrázok 4.2 Polárna väzba vody.** Jeden koniec molekuly je nabitý záporne ( $\delta^-$ ) a druhý kladne ( $\delta^+$ ) [72]

Vo vnútri molekuly vody sú väzby usporiadané tak, že každý atóm vodíka má kovalentnú väzbu s atómom kyslíka a vytvárajú sa tak OH väzby. Molekuly vody sa týmto spôsobom spájajú do prechodnej mriežky. Vonkajšie (slabšie než kovalentné) väzby medzi jednotlivými molekulami sa nazývajú vodíkové mostíky, alebo vodíkové väzby, OH-O (Obr.4.3). Sú to väzby medzi H a elektronegatívnym prvkom susednej molekuly, v našom prípade O [72].



**Obrázok 4.3 Vodíkový mostík** [72]

Vodíkové mostíky sú oveľa dlhšie a slabšie ako kovalentné väzby vo vnútri jednotlivých molekúl [72].



**Obrázok 4.4 Dĺžka kovalentnej väzby a vodíkového mostíka** [72]



V makroskopickom meradle si voda zachováva svoju integritu ako kvapalná voda so sieťou vodíkových väzieb prepojených v celom svojom objeme aj napriek tomu, že lokálne vodíkové väzby sa neustále formujú a zanikajú [70,72]. Avšak úplné pochopenie mechanizmu spojenia vodných molekúl je neustále predmetom skúmania, nakoľko sa predpokladá, že porozumenie tomuto princípu je kľúčom k odhaleniu anomálií vody [70].

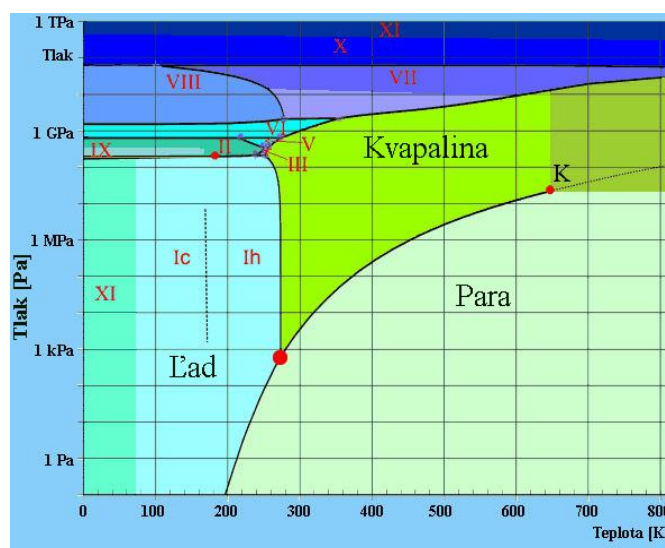
**Tabuľka 2 Fyzikálne vlastnosti vody**

chem. vzorec	molárna hmotnosť <b>M</b>	povrchové napätie (pri 20°C) <b><math>\sigma</math></b>	bod topenia <b>T<sub>m</sub></b>	hustota kvapaliny <b><math>\rho</math></b>	Dynamická viskozita (pri 20°C) <b><math>\eta</math></b>
<b>H<sub>2</sub>O</b>	18.02 g/mol	72,86 mN.m <sup>-1</sup>	273.15 K	0.997 g/ml	0,00102 Pa.s

### 4.1.1 Fázový diagram vody

Fázový diagram vody má veľký význam pri skúmaní vlastností vody. Voda začína kryštalizovať na čistý ľad pri teplote okolo 273 K. Pri tvorbe ľadu dochádza k zmrazeniu koncentrácie tuhých látok súčasne s tvorbou ľadu a k zníženiu teploty tuhnutia zvyšnej amorfnej vody [70,75-79]

Voda vo svojej kryštalickej fáze môže vytvárať až trinásť známych polymorfov, z ktorých deväť (II, III, V, VI, VII, VIII, X, XI a bežný hexagonálny ľad I<sub>h</sub>) sú stabilné pri určitej teplote a tlaku a štyri sú metastabilné (ľad IV, IX, XII a kubický ľad Ic) - obr. 4.5 [70,80].



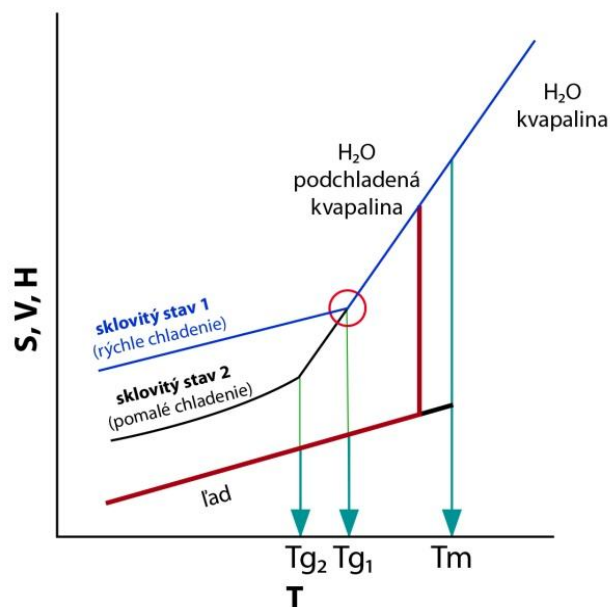
**Obrázok 4.5 Fázový diagram vody [81]**

Najznámejšie formy ľadových fáz môžeme rozdeliť pomocou klastrovej analýzy a ich štruktúr. Fázu tekutej vody a pevného ľadu delí fázový prechod medzi dvomi stabilnými štruktúrami. Za normálnych okolností počas procesu zmrazovania neusporiadané molekuly kvapaliny začnú vytvárať usporiadanú štruktúru, čo vedie k zníženiu objemu a tým sa zväčšuje hustota materiálu. U vody sa však pozoruje anomálne správanie. Pri atmosférickom tlaku v procese zmrazovania vody sa neusporiadané molekuly kvapaliny usporiadajú počas vytvárania ľadu tak, že ľadové molekuly sa navzájom spájajú a vytvárajú šesťuholníkovú štruktúru. Voda takto preferuje tvorbu hexagonálnej štruktúry. Proces vytvárania hexagonálneho ľadu sa označuje ako prvá fáza z identifikovaných fáz ľadu. Jedná sa o stabilnú štruktúru a je to prirodzená forma snehu a ľadu, ktorá sa vytvára na Zemi. V tejto fáze vytvárajú atómy kyslíka podkladovú základnú šesťuholníkovú mriežku označovanú ako  $I_h$ . Znižovaním teploty za určitých podmienok môže voda prejsť do metastabilnej fázy kubického ľadu  $I_c$ , ktorý má podobné vlastnosti ako  $I_h$  ale má inú štruktúru. Prechodové stavy medzi  $I_h$  a  $I_c$  sú závislé od formácie a histórie kubického ľadu [70]. Termodynamické anomálie vody ovplyvňujú prechod do podchladenej oblasti a rýchlosť kryštalizácie ľadu. Samotný mechanizmus kryštalizácie ľadu stále nie je objasnený a je otáznе, čo určuje najnižšiu teplotu, na ktorú sa dá voda ochladiť pred jej zamrznutím, keďže bod kryštalizácie závisí od mnohých faktorov [82].

#### 4.1.2 Kryštalizácia a amorfizácia vody

Studená kvapalná voda okamžite nezamrzne na pevný ľad. Termodynamické a transportné vlastnosti podchladenej vody vykazujú výraznú teplotnú závislosť a jej teplota je mierne nižšia ako teplota homogénnej nukleácie. Proces, keď sa kvapalná voda ochladí až pod bod mrznutia bez toho, aby skryštalizovala označujeme ako jednu z anomálií vody. Hovoríme, že takáto voda je v podchladenom stave. Ak sa voda ochladí dostatočne rýchlo, zabránime tak kryštalizácii a voda prejde do sklovitého stavu. Podchladená a sklovitá voda spolu úzko súvisia, čo je dôležité z hľadiska chápania jej metastabilného stavu, ktorý zahŕňa tekutý aj sklovitý stav [74]. Obmedzená tvorba ľadu vyskytujúca sa pri rýchlom chladení v spätnom procese ohrevu spôsobuje opätovnú tvorbu ľadu. Tento jav vytvára exotermiu nad  $T_g$  čiastočne zmrazenej koncentrovanej zmesi pri danej teplote, ktorá zodpovedá viskozite umožňujúcej tvorbu ľadu. V takomto prípade je  $T_g$  potom pozorovaná pri nižších hodnotách.

Zmrazovanie a topenie vody definuje teplota  $T_m$  ako štruktúralne zmeny a teplota nad  $T_m$  opisuje zväčšujúci sa obsah vody vedúci k rýchlemu poklesu viskozity. Pod bodom  $T_m$  viskozita zmrazenej vody klesá až pokiaľ nedosiahne bod sklovitého prechodu  $T_g$  [50,51]. Fázové prechody vody pri znižujúcej sa teplote s rôznou rýchlosťou chladenia sú graficky znázornené na obr. 4.6.



Obrázok 4.6 **Schéma fázových prechodov kryštalizácie a amorfizácie vody pri znižujúcej sa teplote.** Graf predstavuje teplotnú závislosť konfigurácie entropie (S), objemu (V) alebo entalpie (H) sklovitého a kryštalického stavu vody. Bod  $T_g$  - teplota sklovitého prechodu, bod  $T_m$  - teplota topenia [46].

### 4.1.3 Klasterizácia vody

Molekuly vody tvoria nekonečne veľkú dynamickú sieť vodíkových mostíkov s lokalizovaným a štruktúrovaným zoskupením. Hoci sa kvapalná voda javí ako homogénna na makroskopických dĺžkach a časových intervaloch, nie je homogénna v nanoskopických mierkach. Zhľuky molekúl vody označované ako klastre boli experimentálne potvrdené v ľade, v kryštalových mriežkach aj v kvapaline. Sieť vodíkových väzieb a jej dynamika určujú jedinečné vlastnosti vody [70]. Hoci vodné klastre nedokážu pôsobiť ako modely s dlhodobou dynamikou, môžeme pomocou nich sledovať detaily dynamiky vodíkových väzieb vo veľmi krátkom časovom rozsahu [83]. Štúdiom dynamiky vodíkovej väzby v malých vodných zhľukoch  $(H_2O)_n$  sa zistilo, že niektoré kombinácie sú stabilnejšie, čo môže predlžovať ich životnosť. Tento fakt môže vysvetľovať rôzne anomálne charakteristiky vody [70].

#### **4.1.4 Voda uväznená v nanopóroch**

Na základe experimentov je možné predpokladať, že existuje kritický bod, v ktorom sa dve odlišné formy podchladenej vody (kvapaliny s nízkou hustotou a kvapaliny s vysokou hustotou) stávajú rovnakými pri zvyšovaní teploty. V takomto scenári existuje kritická teplota koexistencie 2 fáz a táto teplota sa dá dosiahnuť napríklad uväznením vody v póroch. Všeobecne platí, že uväznenie kvapaliny v úzkych póroch materiálov má veľký vplyv na fázový prechod z kvapalnej do tuhej fázy. Kvapalná voda nachádzajúca sa v póroch je termodynamicky stabilná aj pri teplote výrazne nižšej, ako je teplota homogénnej nukleácie ľadu v podchladenej objemovej (bulkovej) vode [63].

#### **4.1.5 Voda v bunkách v procese kryokonzervácie**

Princíp kryokonzervácie spočíva v zachovaní bunkovej viability pri zvyšovaní intra a extracelulárnej viskozity do stavu, v ktorom sú zastavené molekulárne difúzie a všetky chemické procesy buniek. Tento stav sa dá dosiahnuť tým, že bunky budú uchovávané pri nízkej teplote. Počas procesu zmrazovania vystupujú dva dôležité faktory, ktoré môžu bunky nenávratne poškodiť. Jedným z nich je tvorba kryštálikov ľadu a druhým je zvyšujúca sa koncentrácia solí. Z toho dôvodu sa začali používať kryoprotektívne látky (napríklad DMSO), ktoré minimalizujú tvorbu kryštálikov ľadu a súčasne znižujú koncentráciu solí v bunke [84].

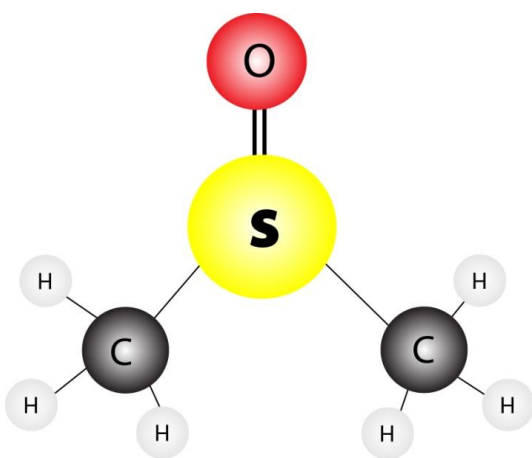
Proces zmrazovania buniek môže byť prevedený dvomi metódami - pomalým zmrazením alebo metódou vitrifikácie.

Pri pomalom zmrazovaní vznikajú kryštalizačné centrá zvonka bunky. Tieto kryštalizačné centrá vytvára voda uvoľnená z bunky a mrznúca vo veľkých a málo početných kryštáloch z vonkajšej strany, čím sa poškodenie bunky minimalizuje.

Pri metóde vitrifikácie sa rýchlym zmrazením voda v bunke mení na sklovitú pevnú formu bez kryštálikov ľadu. Voda sa podchladí pod charakteristickú teplotu sklovitého prechodu a tým sa bunky ochránia a stabilizujú vo viskóznom sklovitom stave bez toho, aby boli vystavené škodlivým účinkom ľadových kryštálov [85]. Vitrifikácia zvyčajne vyžaduje prídanie kryoprotektantu na ochranu buniek pred nízkou teplotou [101], ktorý zároveň zabráni nadmernej dehydratácii buniek a zníži koncentráciu solí v bunke [84].

## 4.2 DIMETYLSULFOXID (DMSO)

Dimetylsulfoxid (DMSO) bol objavený ruským chemikom Alexandrom Zajtsevom v roku 1867. Táto kvapalná látka vzniká ako vedľajší produkt v procese drvenia dreva pri výrobe papiera. Lignín, ktorý tvorí asi 25% - 30% dreva je zložený z trojrozmernej siete fenolických polymérov. Pôsobí ako lepidlo, ktoré drží pohromade celulóзовé vlákna a tým dodáva drevu pevnosť. Je tiež hlavnou zložkou v dreve na rozhraní buniek, ale nachádza sa aj v bunkovej stene a zároveň je hlavným zdrojom DMSO [88].



Obrázok 4.7 Molekula DMSO

DMSO je bezfarebná organosírová kvapalina dobre miešateľná s vodou. Pokiaľ ide o chemickú štruktúru, molekula má symetrickú geometriu trojuholníkovej pyramídy obsahujúcu síru, kyslík a dve metylové skupiny (obr.4.7). Atóm síry slúži ako pozitívna časť dipólu a aktivuje vodíkové atómy metylových skupín. Väzba medzi sírou a kyslíkom je pomerne polárna, takže kvapalina má vysokú permitivitu. Preto má vyššiu schopnosť rozpustnosti pri ponorení do média čo z nej robí jednoznačne univerzálne rozpúšťadlo. Dimetylsulfoxid je obzvlášť náchylný zúčastniť sa ako akceptor vo vodíkovej väzbe, pretože dokáže

prijat' elektróny do prázdneho molekulového orbitálu [89].

Tabuľka 3 Fyzikálne vlastnosti DMSO

chem. vzorec	molárna hmotnosť $M$	povrchové napätie (pri 20°C) $\sigma$	bod topenia $T_m$	hustota kvapaliny $\rho$	Dynamická viskozita (pri 20°C) $\eta$
$C_6H_6OS$	78.13 g/mol	43,54 mN.m <sup>-1</sup>	292 K	1,1004 g/ml	0,00214 Pa.s

### 4.3 BINÁRNA ZMES DMSO-voda

Zníženie teploty tuhnutia pomocou ďalšej látky rozpustenej vo vode ovplyvňuje jej vlastnosti pri nízkych teplotách. Zmrazovanie a topenie vody je veľmi komplikovaný proces. Rast ľadových kryštálov počas zmrazovania môže byť podstatne oneskorený pridaním kryoprotektívnej látky, ktorá zvyšuje viskozitu nezmrazeného roztoku [90]. Teplota topenia a tuhnutia DMSO je vysoko ovplyvnená prítomnosťou vody a klesá v závislosti od koncentrácie DMSO [91]. Nižšie koncentrácie sa podrobujú kryštalizácii, vyššie koncentrácie a čistý DMSO zostávajú vitrifikované [92].

Voda je mimoriadne dobre miešateľná s DMSO pri izbovej teplote. Zmenou teploty tejto zmesi je možné získať prehľad o zmenách dynamiky vodíkovej väzby. Zatiaľ čo voda je donor aj akceptor vodíkovej väzby, DMSO je iba akceptorom. Tento rozdiel má za následok množstvo špecifických vlastností daného roztoku [93].

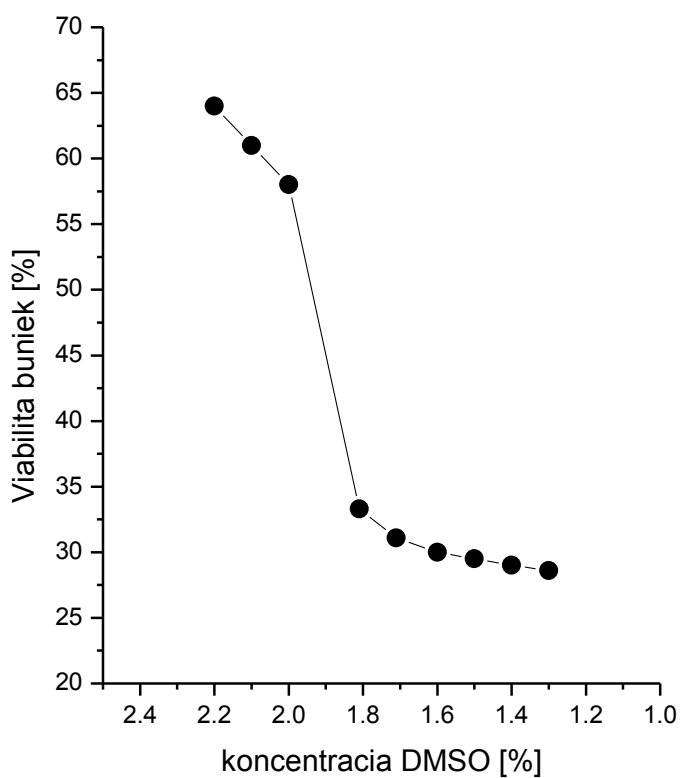
Informácie o štruktúre zmesi DMSO-voda v nízkych koncentráciách sú dôležitým krokom na pochopenie ich kryoprotektívnych vlastností. Na analýzu lokálnej štruktúry tejto látky sa využívajú počítačové simulácie molekulárnej dynamiky, pomocou ktorých sa pozorujú zmeny v správaní zmesi s rôznou koncentráciou kryoprotektívnej látky. Zhluky vodných molekúl okolo jednej molekuly DMSO sú vytvorené a stabilizované nielen prostredníctvom vodíkových väzieb, ale aj v dôsledku pripojenej CH<sub>3</sub> skupiny v DMSO [94]. Tieto teórie založené na tvorbe klastrov objasňujú zmeny súvisiace so zvyšujúcou sa koncentráciou DMSO v roztoku.

#### 4.3.1 Zmes DMSO-voda v procese kryokonzervácie

DMSO patrí medzi intracelulárne kryoprotektíva, ktoré sa využívajú pri zmrazovaní buniek. Kryoprotektívum prenikne do bunky a nahradí vnútrobunkovú vodu. Znižuje bod tuhnutia a zväčšuje podiel nezmrazenej kvapaliny aj pri nízkych teplotách pod bodom tuhnutia. [95,96].

DMSO je potrebné použiť v takej koncentrácii, aby si ešte zachovával svoje kryoprotektívne účinky, avšak nesmie byť použitý v príliš vysokých koncentráciách, nakoľko má negatívne účinky na živý systém. Musí sa preto nájsť vhodná koncentrácia zmesi. Štandardne sa využíva 10% roztok, avšak je tendencia výrazne znižovať túto koncentráciu. Ján Lakota sa zaoberal

experimentami, kde sledoval viabilitu kmeňových buniek pri kryokonzervácii v závislosti od použitej koncentrácie DMSO. Z výsledkov zistil, že DMSO si zachováva svoje kryoprotektívne účinky až po hranicu koncentrácie 2.0% [86] v zmesi s vodou. Na grafe viability buniek závislej od koncentrácie DMSO (obr.4.8) je viditeľná výrazná skoková zmena v počte buniek, ktoré už neprežili kryokonzerváciu pri koncentrácii 1,8% DMSO, pretože sa tu strácajú kryoprotektívne účinky [86,87]. Cieľom je zistiť, aký fyzikálny mechanizmus je zodpovedný za kryoprotektívny efekt a prečo je rozdiel medzi 2,0% a 1,8% roztokom taký zásadný.



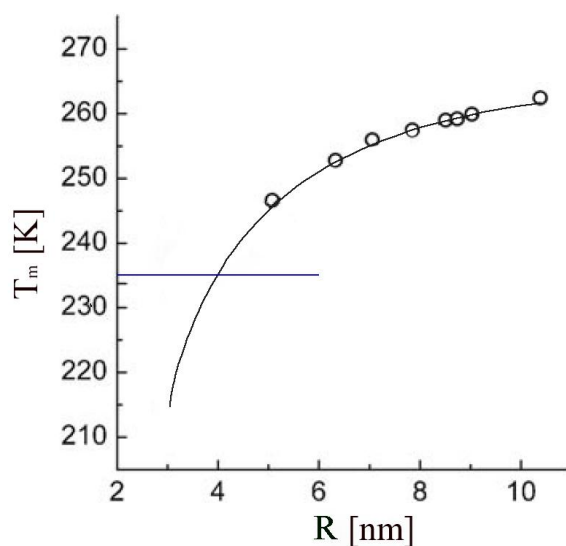
**Obrázok 4.8** Graf viability kmeňových buniek pri kryokonzervácii v závislosti od použitej koncentrácie DMSO  
[Zdroj: Ján Lakota]

## 4.4 MATRICA SBA-15

Pri sledovaní fázových prechodov uväznenej kvapaliny je potrebné nájsť vhodnú maticu, ktorej veľkosti pórov sú známe a stále, takže sa nebudú meniť pri jednotlivých meraniach. Dôležité je zamerať sa na plnenie pórov, ktoré môže byť úplné alebo čiastočné, pretože tento faktor má vplyv na zmrazovanie kvapaliny.

### 4.4.1 Uväznenie kvapaliny v póroch SBA-15

Kvapalina uväznená v nanopóroch  $\text{SiO}_2$  sa využíva na zabránenie kryštalizácie, čím sa umožní skúmanie správania sa tejto látky pri nízkych teplotách v obmedzených podmienkach. Vplyv veľkosti priemeru pórov na teplotu topenia  $T_m$  vody uväznenej v cylindrických mezopóroch matrice SBA-15 je znázornené na obr. 4.9 [63].



**Obrázok 4.9** Vplyv priemeru pórov matrice  $R$  na teplotu topenia  $T_m$  vody uväznenej v cylindrických mezopóroch SBA-15. Modrá čiara označuje limit homogénnej nukleácie objemovej vody [63]



# EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

## 5.1 Príprava zdroja pozitronov

Zdroj pozitronov s aktivitou 2 MBq sa pripravil nakvapkaním presného množstva roztoku soli  $^{22}\text{NaCl}$  na kaptónovú fóliu, ktorá má hrúbku 8  $\mu\text{m}$ . Kaptónová fólia je polyimid, ktorý má stabilné elektroizolačné a mechanické vlastnosti v teplotnom rozsahu  $-269^\circ\text{C}$  až  $400^\circ\text{C}$ . Po nakvapkaní roztoku soli sa kaptónová fólia vysušila pri vysokej teplote a žiarič sa prekryl kaptónovou fóliou. Okraje sa zalepili epoxidovým lepidlom a vystužili sa hliníkovým rámikom

## 5.2 Emisia pozitronov a ich anihilácia

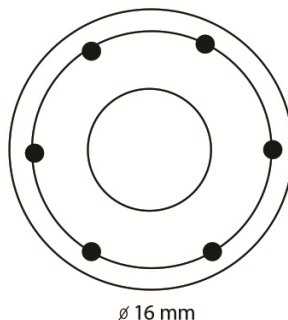
Pozitrony emitované zo zdroja prenikajú do vzorky, pričom penetrácia je vyjadrená ako

$$P(x) = \mu_{\text{imp}} e^{-\mu_{\text{imp}} x} \quad 5.1$$

kde  $x$  je hĺbka vzorky a  $\mu_{\text{imp}}$  je absorpčný koeficient. Vzťah závislosti absorpčného koeficientu bol získaný empiricky

$$\mu_{\text{imp}} = 16 \frac{\rho}{E_{\text{max}}^{1.4}} \quad 5.2$$

kde  $E_{\text{max}}$  je maximálna energia emitovaných pozitronov [MeV] a  $\rho$  je hustota materiálu vzorky [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]. Pomocou tejto rovnice sme vypočítali že hĺbka prieniku pozitronov vo vode je 0,27 mm a vzhľadom na tento výsledok sme navrhli výrobu komôrky z čistého hliníka (99,9%), ktorú sme použili pri PALS meraniach. Samotná komôrka je navrhnutá a zostrojená tak, aby bolo zabezpečené, že všetky pozitrony budú anihilovať vo vzorke. Komôrka má tvar disku s priemerom 16 mm a hrúbkou 3 mm. (obr. 5.1)



Obrázok 5.1 Schéma komôrky na meranie PALS

V experimentoch boli použité dve identické komôrky s rovnakým obsahom materiálu. Pri meraní kvapalín boli použité komôrky s objemom 1,7 ml. Materiál v komôrke sa prekryl viečkom s kaptónovou fóliou. Medzi komôrky sa umiestnil zdroj pozitronov  $^{22}\text{Na}$  v sendvičovom usporiadaní podľa obr. 5.2.



**Obrázok 5.2** Sendvičové usporiadanie vzorky a zdroja pozitronov

Pozitrony ešte pred tým, ako prejdú do vzorky môžu anihilovať v zdroji (v soli  $^{22}\text{NaCl}$ ), v kaptónovej fólii alebo sa môžu odraziť naspäť do zdroja. Kaptónová fólia má z hľadiska pozitronovej anihilácie veľmi dôležitú vlastnosť - spektrum dôb života v kaptóne má len jednu komponentu o veľkosti 0,382 ns a teda sa v ňom netvorí pozitronium. Príspevok v anihilačnom spektre od zdroja a okolitého materiálu je daný geometriou "sendvičového" usporiadania vzorky a zdroja.

Závislosť absorpcie pozitronov vo vzorke v rôznych vzdialenostiach od zdroja popisuje vzťah [47]

$$I(x) = I(0) \cdot e^{-\alpha_+ x} \quad 5.3$$

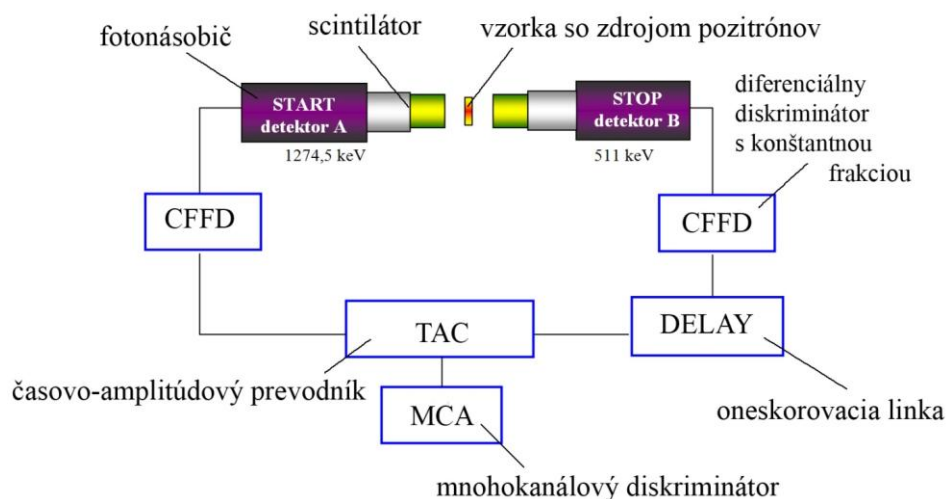
kde  $x$  je vzdialenosť pozitronu od zdroja,  $\alpha_+$  je absorpčný koeficient,  $I(0)$  je počiatková intenzita pozitronov,  $I(x)$  je intenzita pozitronov vo vzdialenosti  $x$  od  $\beta^+$  zdroja. Absorpčný koeficient  $\alpha_+$  závisí na hustote materiálu  $\rho$  a na maximálnej energii pozitronov  $E_{\max}$  podľa vzťahu [47]

$$\alpha_+ = (16 \pm 1) \rho \cdot E_{\max}^{-1,43} \quad 5.4$$

Spojením týchto vzťahov dostaneme vzdialenosť  $r_x$  v ktorej bude anihilovať  $x\%$  pozitronov. Týmto je limitovaná najmenšia hrúbka skúmanej vzorky [97].

### 5.3 Schéma aparatury na meranie dôb života pozitronov

Pozitrony môžu zanikať vo vzorke v dôsledku rôznych procesov. Priemerný časový interval od vzniku pozitronu až po jeho zánik je výsledkom procesu, ktorý sa nazýva stredná doba života pozitronu. Technika tohto merania je založená na meraní časového intervalu medzi emisiou pozitronu zo zdroja  $^{22}\text{Na}$ , kedy sa zároveň pri emisii pozitronu vyžiari aj  $\gamma$  kvantum s energiou 1274,5 keV a ktoré sa pri meraní využíva ako signál štart. Ako signál stop sa registruje vyžiarené anihilačné kvantum s energiou 511 keV vznikajúce pri anihilácii pozitronu. Schéma spektrometra na meranie oneskorených koincidencií je na obr.5.3.



Obrázok 5.3 Schéma aparatury na meranie dôb života pozitronov [6]

Detektory sa skladajú z plastických scintilátorov alebo  $\text{BaF}_2$  kryštálov, ktoré sú opticky spojené s rýchlymi fotonásobičmi. Fotonásobiče konvertujú fotóny na analógové elektrické impulzy a tie sú ďalej spracovávané diskriminátormi s konštantnou frakciou (CFDD). Tento typ diskriminátorov produkuje časový signál z detektora, ktorý je nezávislý od amplitúdy signálu. Diskriminátory produkujú logické impulzy z rýchlych signálov z anódy fotonásobiča, ktoré sú ďalej vedené na vstup časovo-amplitúdového konvertora (TAC Canberra 2145). V stop vetve je pripojené ešte dodatočné oneskorovacie zariadenie (DELAY Polon 1506) aby konvertor pracoval v optimálnom časovom režime a na určenie časovej kalibrácie meracieho systému.

TAC premieňa časový rozdiel medzi registráciou štartovacieho a anihilačného kvanta na amplitúdu výstupného signálu. Výstup z TAC sa potom uloží do pamäti mnohokanálového analyzátora (MCA Adcam Analyst EG&G Ortec).

Experimentálna distribúcia spektra života pozitronov  $N(t)$  zahŕňa krivku, ktorá opisuje rozlíšenie spektrometra  $R(t)$  a zánik pozitronov  $A(t)$  na pozadí náhodných koincidií  $P$

$$N(t) = \int_{-\infty}^{\infty} R(t-t') \cdot A(t') dt' + P \quad 5.5$$

Spektrum dôb života pozitronov je funkciou typu  $\exp(-\lambda_j t)$

$$A(t) = \sum_{j=1}^k I_j \cdot \lambda_j \cdot e^{-\lambda_j t} \quad \text{pre } t \geq 0 \quad 5.6$$

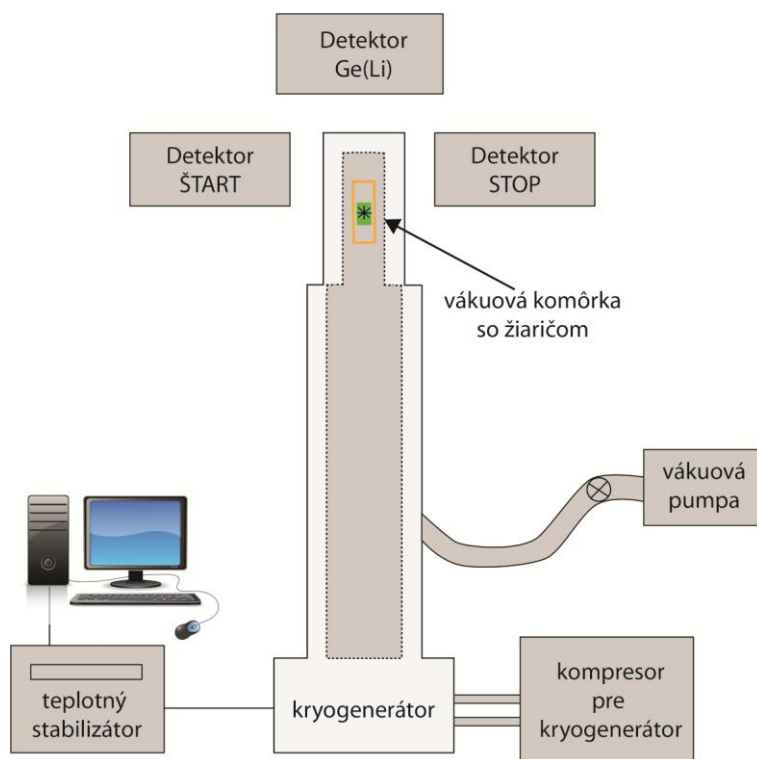
$$A(t) = 0 \quad \text{pre } t < 0$$

kde  $I_j$  je podiel anihilujúcich pozitronov s konštantou rozpadu  $\lambda_j$ . Krivka rozlíšenia spektrometra  $R(t)$  môže byť opísaná súčtom niekoľkých Gaussovských funkcií [47]

## 5.4 Vákuová a kryoaparátúra na meranie dôb života pozitronov

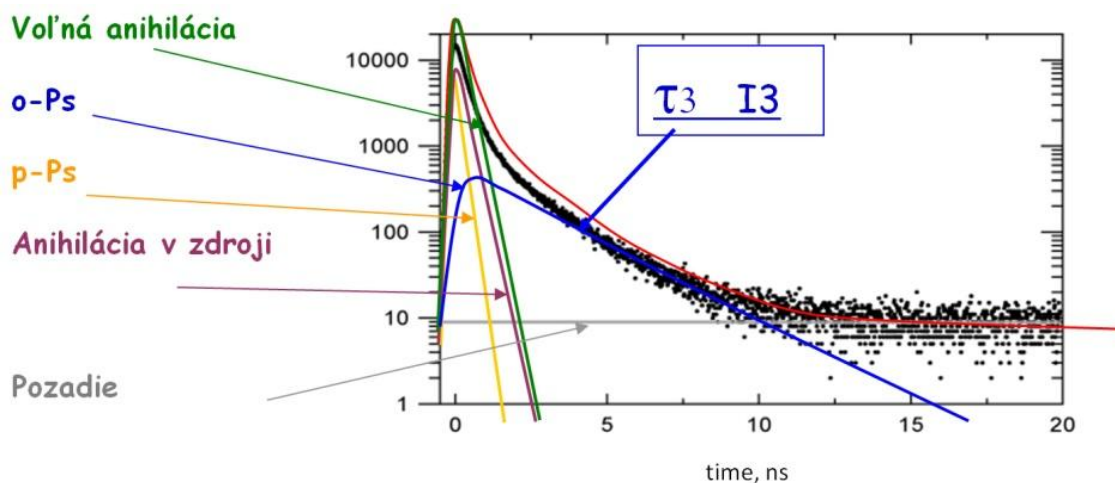
Vzorka s materiálom a zdrojom žiarenia sa umiestnila do vákuovej komory, v ktorej bol prostredníctvom medeného nosiča sprostredkovaný tepelný kontakt s chladiacim okruhom héliového kryogenerátora. Kryogenerátor umožňoval merania v širokom teplotnom intervale 14-335 K. Merania sa robili v niekoľkých teplotných režimoch. Vzorka sa najprv rýchlo schladila z izbovej teploty (300 K) na 20 K s priemernou rýchlosťou chladenia 2,5 K/min. Následne sa začala vzorka zvyšovaním teploty ohrievať s teplotným krokom 5-20 K, pričom sa postupne premeral celý teplotný interval 14-335 K. Potom sa robil cyklus pomalého chladenia, kde sa z teploty 300 K postupovalo s určitým teplotným krokom až k teplote 14 K. V týchto teplotných režimoch sa sledovali teplotné závislosti zmeny doby života ortopozitronia, pomocou ktorých dokážeme charakterizovať veľkosť priestorov, v ktorých pozitronium anihiluje (pick-off proces) Z nameraných dát máme možnosť určiť vlastnosti elektrónov s ktorými pozitron interaguje v rôznych časoch svojej existencie a tiež vidieť proces, v ktorom sa pozitron (resp. pozitronium) zúčastňuje od vzniku až po okamih anihilácie.

Schéma elektrického zapojenia aparátúry pre meranie doby života je na obr.5.4. V schéme celkového usporiadania detektorov a kryoaparátúry je zakreslené aj chladenie vzorky, ktoré je zabezpečené kryogenerátorom JANIS CCS-450. Kryogenerátor umožňuje merania v teplotnom rozsahu 12-500 K. Jeho činnosť je založená na expanzii plynného hélia v uzavretom okruhu [98]. Riadenie a kontrola teplotných cyklov je zabezpečené teplotným stabilizátorom LAKE SHORE Cryotonics 331 s teplotnou stabilitou 0,2 K, ktorý je ovládaný pomocou PC.



**Obrázok 5.4** Schéma elektrického zapojenia aparátúry pre meranie doby života

Spektrá dôb života pozitronov sa spracúvajú numerickou analýzou, ktorá umožňuje určiť hodnoty  $\lambda_j$  a  $I_j$ , ktoré prispievajú k výslednému spektru. V prípade, že v skúmanom materiáli sa tvorí pozitronium, potom v spektre dôb života sa vytvoria aspoň tri rozlíšiteľné komponenty priemernej doby života. Najdlhší časový interval doby života v póroch je od cca 0,7 do 100 ns a zodpovedá komponente o-Ps. Najkratšia priemerná doba života sa vzťahuje k p-Ps a je okolo 125 ps. Pomer intenzít týchto dvoch zložiek je 3:1. Ďalšia zložka spektra, kde sa hodnoty dôb života pohybujú okolo 300-400 ps pochádza od anihilácie voľných alebo zachytených pozitronov. Vzhľadom k typu a vlastnostiam skúmanej látky môžu byť v spektre prítomné aj ďalšie odlišiteľné komponenty (obr.5.5).



Obrázok 5.5 Výsledné spektrum dôb života pozitronov [6]

## 5.5 Analýza nameraných spektier - LT Program

Numerická analýza spektier sa robí najčastejšie pomocou programu LT 9.0, Dr. J. Kansyho [99], ktorý zahŕňa dve metódy matematickej analýzy. Prvá je založená na log-lineárnej procedúre, t.j. rozloženie bodov lineárnej funkcie z experimentálneho spektra a vyjadrené v logaritmickú škále. Druhá metóda je metóda najmenších štvorcov, ktorá vychádza z experimentálnych bodov [99]. Vyhodnotenie prebieha na základe predpokladu, že spektrum pozostáva zo sumy niekoľkých diskretných a/alebo spojitých komponent (zvolí užívateľ). Diskrétna komponenta  $C_{disc}$  závisí od dvoch parametrov - od doby života  $\tau$  a zložky intenzity  $I$ :

$$C_{disc} = \frac{t}{\tau_i} \exp(-t/\tau) \quad 5.7$$

Pre spojitú komponentu  $C_{cont}$  platí

$$C_{cont} = \int_0^{\infty} L_n(\lambda) d\lambda I \lambda \exp(-\lambda t) \quad 5.8$$

kde  $L_n$  je log-normálna distribúcia (gaussove rozdelenie dôb života v logaritmickú škále)

$$L_n(\gamma) d\lambda = (2\pi)^{-1/2} \sigma^{-1} \exp\left[-\frac{[\ln(\lambda) - \ln(1/\tau_0)]^2}{2\sigma^2}\right] \quad 5.9$$

pričom

$$\tau = \int_0^{\infty} L_n(\lambda) d\lambda \lambda^{-1} = \tau_0 \exp(\sigma^2/2) \quad 5.10$$

$$\sigma_\tau^2 = \int_0^{\infty} L_n(\lambda) d\lambda (\lambda^{-1} - \tau^{-1})^2 = \tau_0^2 [\exp(\sigma^2) - 1] \quad 5.11$$

kde  $\sigma_\tau^2 = d$  (disperzia doby života). Program vypočíta hodnoty  $\tau$  a  $\sigma_\tau$ .

Spojité komponenta  $C_{cont}$  je teda závislá na troch parametroch - zložke intenzity  $I$ , strednej dobe života  $\tau$  a odchýlke strednej doby života  $\sigma_\tau$ . Hodnoty  $\tau_0$  a  $\sigma$  su parametre distribučnej lognormálnej krivky, ktorá nám zobrazuje rozdelenie dôb života.

Na získanie rozlišovacej funkcie  $R(t)$  môžeme použiť dva modely  $R(t)$  - sumu gausiánov alebo gausián s dvomi exponenciálnymi krídlami. Program v sebe zahŕňa aj korekciu na anihiláciu v zdroji pozitronov. LT umožňuje analýzu jednotlivého spektra ako aj série spektier a tiež počítanie spojitú distribúcie alebo diskretných hodnôt dôb života a ich intenzity [43,47].

## 6. VÝSLEDKY EXPERIMENTOV A DISKUSIA

Na základe predpokladu, že pozitronium sa lokalizuje do diery v štruktúre tuhej látky a pomocou poloempirického vzťahu

$$\tau_{pick-off} = (\lambda_0 P)^{-1} = 0,5 \cdot \left[ \frac{\Delta R}{R + \Delta R} - \frac{1}{2\pi} \sin \left( 2\pi \frac{\Delta R}{R + \Delta R} \right) \right]^{-1} \quad 6.1$$

je možná korelácia pravdepodobnosti pick-off anihilácie ortopozitronia s polomerom diery, v ktorej anihilácia nastáva [22,23].

Tento vzťah medzi dobou života ortopozitronia a veľkosťou diery poskytuje jedinečnú možnosť robiť priame merania veľkosti lokálneho voľného objemu tuhej látky a najmä jej zmeny v závislosti na teplote.

Vo vzorke vody, DMSO a ich binárnej zmesi v rôznych koncentráciách sa zmerala teplotná závislosť doby života ortopozitronia  $\tau_{oPs}(T)$  a intenzity tvorby pozitronia  $I_{Ps}(T)$ . Pri vyhodnotení pomocou LT programu sa fixovala hodnota doby života pPs na 125 ps a pomer intenzít od anihilácie pPs a oPs sa zafixoval na hodnotu 1:3. LT program na výstupe udáva tzv. komplexnú komponentu  $I_{Complex}$ , ( $=I_{pPs}+I_{oPs}$ ), ktorú ďalej označujeme zjednodušene  $I_{Ps}$ . Merania prebiehali vo vákuu. V cykloch chladenia a ohrevu, ktoré nasledovali bezprostredne po sebe, sa porovnávalo správanie týchto látok v objemovom a uväznenom stave. Aby bolo možné zistiť a porovnať vplyv uväznenia na vlastnosti vody a dimetylsulfoxidu, museli sme ako prvé poznať fyzikálne vlastnosti týchto látok v objemovom stave. Pracovalo sa v širokom teplotnom intervale 14-335 K, ktorý nám umožnil skúmať materiály v sklovitom, kryštalickom aj kvapalnom stave a zároveň stanoviť významné fázové prechody medzi sledovanými teplotnými oblasťami.



## 6.1 VODA v objemovom stave

### Teplotné merania

V experimente bola použitá čistá voda LC-MS Ultra CHROMASOL V od spoločnosti Honeywell/Riedel-de Haen s relatívnou molekulovou hmotnosťou  $M_r=18,0153$  g/mol. Významné zlomové teploty, pri ktorých dochádza k zmenám expanzie voľných objemov objemovej (bulkovej) vody v procesoch ohrevu a chladenia sú uvedené v Tab. 4.

Tabuľka 4 Významné zlomové teploty pri ktorých dochádza k zmenám expanzie voľných objemov vo vode v bulkovom stave

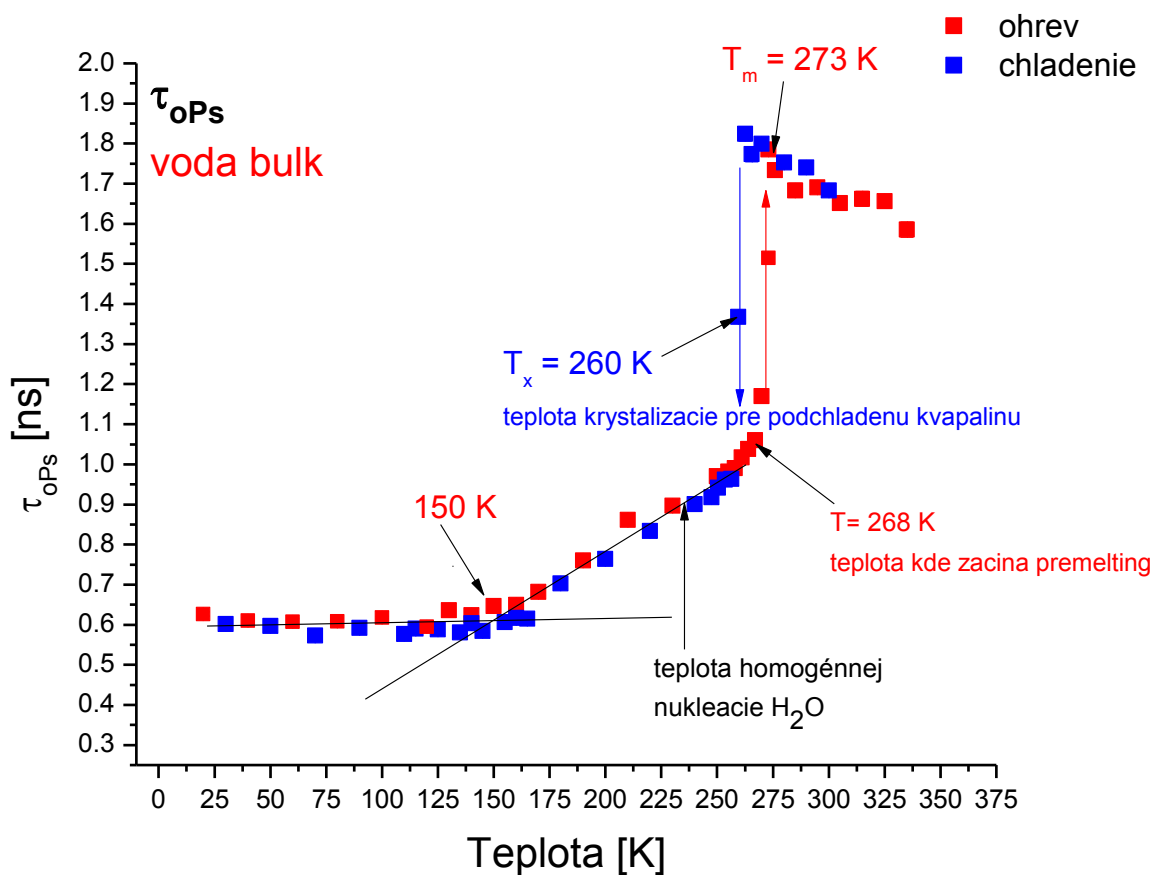
H <sub>2</sub> O bulk	T <sub>min</sub> - T <sub>max</sub>	T [K] významné zlomové teploty	$\tau_{oPs}$ (T) [ns]	s $\tau_{oPs}$	I <sub>Ps</sub> (T) [%]	s I <sub>Ps</sub>
ohrev	20 - 335 K	T = 268 K (±2)	1,060	0,007	45,510	1,423
		T <sub>m</sub> = 273 K (±3)	1,514	0,009	27,238	0,998
chladenie	300 - 28 K	T <sub>x</sub> = 260 K (±2)	1,367	0,012	41,643	1,319
		T = 150 K (±10)	0,612	0,031	77,531	1,131

## Teplotná závislosť dôb života $\tau_{\text{ops}}$ - voda v objemovom stave

Merali sa anihilačné charakteristiky (doby života ortopozitrónia a intenzita tvorby pozitronia) v širokoteplotnom intervale 20-335 K a skúmali sa fázové prechody v procesoch chladenia a ohrevu vody, ktoré vykazujú zjavnú kinetickú závislosť. Merací čas v cykle chladenia aj ohrevu pri jednej teplote bol 2 hodiny. Vzorka bola rýchlo schladená na 20 K s rýchlosťou 2.5 K/min a následne sa začalo s postupným ohrevom až na teplotu 335 K (obr.6.1). Pre oblasť nízkych teplôt 20-150 K je  $\tau_3$  prakticky konštantná (okolo 0,61 ns). Nezaznamenali sme výrazné zmeny lokálnych voľných objemov  $V_h$  až po teplotu 150 K, kedy sa s rastúcou teplotou začínajú  $V_h$  zväčšovať. Nárast  $V_h$  v oblasti 150-268 K sa vysvetľuje záchytnom oPs v teplotne-kreovaných defektoch v kryštalickej štruktúre ľadu, hlavne vakancii [103]. Nad teplotou okolo 268 K pozorujeme ešte väčší nárast  $V_h$  tesne pred teplotou topenia, pričom procesy tu prebiehajúce nie sú ešte celkom objasnené a možno ich pomenovať ako premelting procesy. Tieto ale nie sú totožné s procesmi popísanými v správaní sa  $V_h$  v bode topenia (vysvetlené ďalej). Prudký nárast voľných objemov pozorujeme pri teplote topenia kryštalickej fázy  $T_m=273$  K. Nad touto teplotou s ďalším ohrievaním systému veľkosť voľných objemov (lepšie povedané Ps bubliny) klesá [103]. V ľade v rozsahu teploty 1 K pod  $T_m$  sa nachádzajú miesta, v ktorých sa môže vytvárať v dôsledku lokálneho prehriatia vplyvom blobu (dodanej energie od pozitronu, ktorý vytvorí blob) tzv. blobová kvapka, čiže kvapalná voda, ktorá má väčšiu hustotu než okolitý ľad, čo spôsobí vygenerovanie malého voľného objemu v oblasti blobu. Pri tomto procese dochádza k rozštiepeniu ortopozitrónovej komponenty, pričom jedna komponenta má vyššie hodnoty, spôsobené dodatočným voľným objemom vygenerovanej lokálne prehriatej kvapaliny a druhá komponenta zodpovedá dobe života ortopozitrónia vo vode [104,105]. Tento efekt môže byť zodpovedný za pozorované maximálne hodnoty dôb života na rozhraní fázových prechodov v cykle ohrevu aj v cykle chladenia [100,106].

V cykle pomalého chladenia vzorky sa začínalo pri 300 K a teplota sa znižovala až na 28 K, pričom voda podliehala podchladeniu. V stave podchladenej kvapaliny voda prechádza z kvapalnej fázy do viac usporiadaného stavu. Tento prechod je sprevádzaný poklesom dôb života oPs a nárastom intenzity tvorby  $I_{\text{Ps}}$ , pretože dochádza ku kryštalizácii v objeme vzorky. V prípade rýchleho chladenia takéto usporiadanie štruktúry nenastáva a je možné vyrobiť amorfnú fázu. Stredná hodnota teploty prechodu do kryštalického stavu bola stanovená teplotným bodom  $T=260$  K. Jediná hysterezia bola pozorovaná medzi teplotami  $T_x$  a  $T_m$ . Pod teplotou kryštalizácie

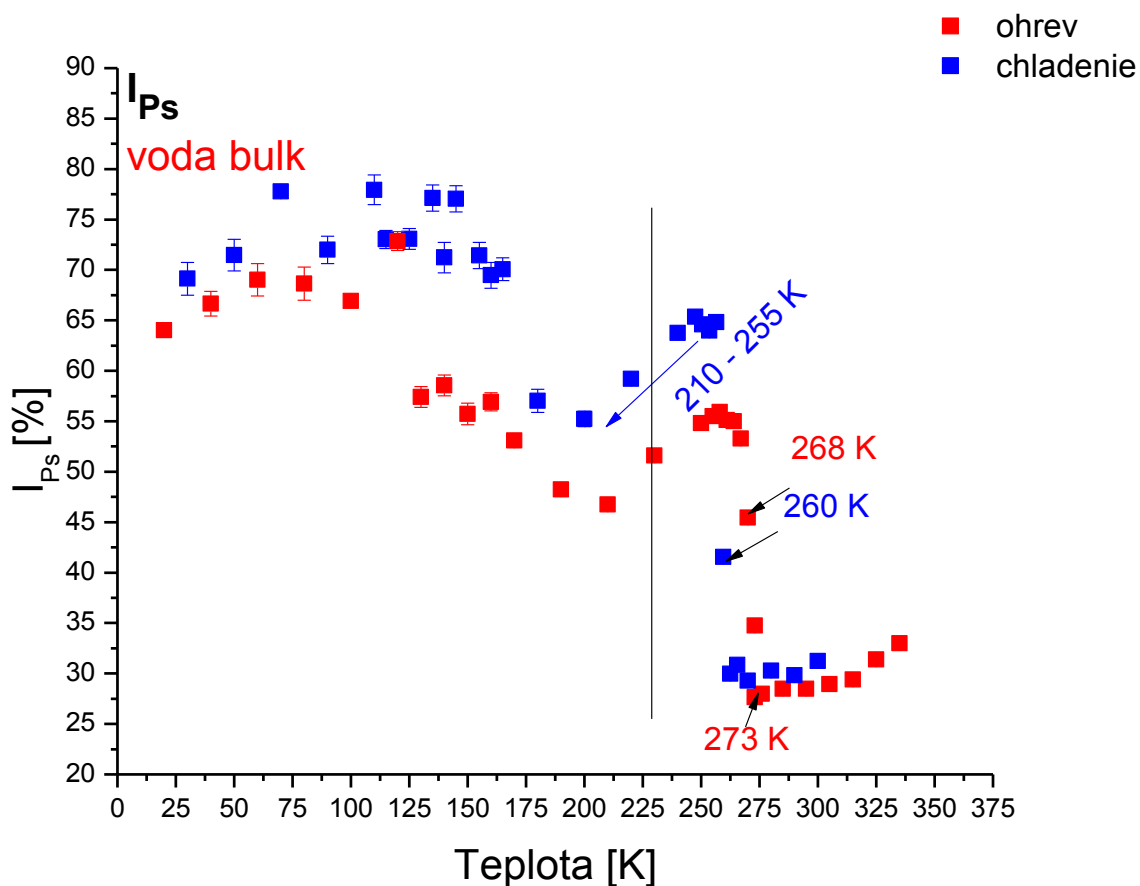
sú cykly chladenia a ohrevu totožné v rámci experimentálnych chýb. Voda sa pod teplotou  $T_m$  vo väčšine prípadov stáva podchladenou a kryštalizuje v závislosti od množstva kryštalizačných jadier. Čím viac jadier je prítomných, tým skôr voda skryštalizuje - to znamená že kryštalizuje pri vyššej teplote. Čistá voda môže zostať v podchladenom stave až po teplotu homogénnej nukleácie 235 K [63].



**Obrázok 6.1** Teplotná závislosť dôb života oPs vo vode v objemovom stave. Štatistické chyby meraní sú menšie ako značky v grafe.

## Teplotná závislosť intenzity tvorby Ps $I_{Ps}$ - voda v objemovom stave

Komplexná intenzita vykazuje výraznú zmenu v cykle ohrevu pri topení vzorky v okolí bodu kryštalizácie 268 K a taktiež v okolí  $T_m=273$  K. Tvorba pozitronia v oblasti  $T_m$  je na úrovni 27% a dosahuje minimum, ktoré sa dá vysvetliť prítomnosťou väčšieho počtu silne tetrahedrálne viazaných molekúl vody, ktoré sa viažu vodíkovými väzbami a ďalších vodných klastrov. Populácia týchto klastrov narastá s poklesom teploty. Okrem toho sa zistila odchýlka od správania sa extrapolovaného povrchového napätia pod hodnotou teploty nukleácie vody 235 K [70]. Takéto javy môžu niesť zodpovednosť za zníženie tvorby Ps (komplexnej intenzity získanej z LT programu) pri poklese teploty v cykle chladenia v teplotnom rozhraní 255-210 K.



Obrázok 6.2 Teplotná závislosť intenzity tvorby Ps vo vode v objemovom stave

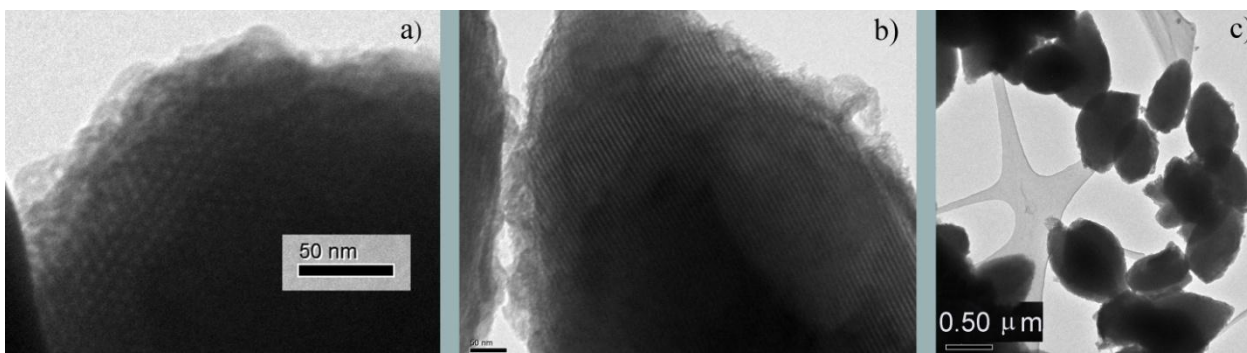
## 6.2 LÁTKA UVÄZVENÁ V MATRICI SBA-15

Ako materiál vhodný na uväznenie vody, DMSO a ich binárnej zmesi do pórov sme použili SBA-15 od Sigma-ALDRICH, USA. Jedná sa o vysokostabilný mezoporézny oxid kremičitý ( $\text{SiO}_2$ ), ktorý sa vyskytuje v tuhej forme ako biely prášok.

### 6.2.1 Štruktúra pórov matrice

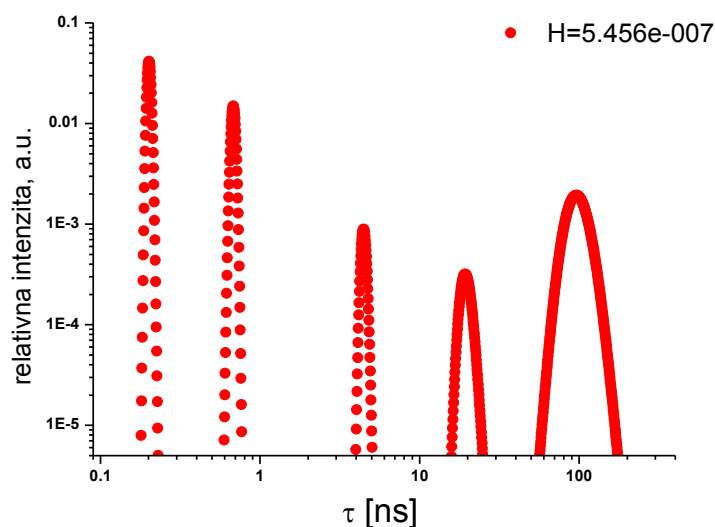
SBA-15 tvoria sférické pórovité častice. Póry častíc sú mechanicky stabilné, cylindrického tvaru s hexagonálnym usporiadaním a priemerom 4 nm. Veľkosť pórov sa pohybuje medzi 0.7-0.9  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Vďaka prítomnosti Si-OH skupín má polárny povrch s plochou v rozmedzí 750-950  $\text{m}^2/\text{g}$  a preto priťahuje polárne rozpúšťadlá ako je voda alebo DMSO.

Reálna štruktúra pórov použitej SBA-15 bola preskúmaná pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie (SEM) a PALS. SEM technika umožňuje charakterizovať štruktúru povrchu. Na obrázkoch (obr. 6.3 a, b, c) vidieť niektoré detaily v štruktúre použitej matrice.



**Obrázok 6.3 a)** Ústie do cylindrických pórov s hexagonálnym usporiadaním **b)** Štruktúra SBA-15 Paralelné usporiadanie cylindrických pórov **c)** Veľkosť zŕn prášku SBA-15

V našich experimentoch sa na identifikáciu druhov voľných objemov prítomných v čistej nezaplnenej matrici SBA-15 použila technika PALS. Zmerali sa časové spektrá pri laboratórnej teplote (obr.6.4). Výpočet bol urobený pre suchú matricu pomocou rozšíreného modelu Tao-Eldrup [24,25] z ktorého sa získala veľkosť polomeru póru z doby života oPs. Čistá SBA-15 matrica vykazuje 3 komponenty oPs v časovom PALS spektre, ktoré indikujú prítomnosť rôznych druhov pórov. Najdlhšia dominantná komponenta predstavuje prítomnosť distribúcie pórov s polomerom 4 nm a naznačuje aj vysoký podiel úniku Ps do medzizrnového priestoru. Vyplýva to zo šírky distribúcie ako aj strednej hodnoty polomeru cylindrického póru (Tab.5, vyhodnotené pre delta parameter 0,18 nm a 2D geometriu, kalkulátor EELVIS) [107]. Vyhodnotenie časového spektra bolo robené v tomto prípade pomocou programu MELT [108].



**Obrázok 6.4** Identifikácia druhov voľných objemov v SBA-15 (časové spektrá)

**Tabuľka 5** Stredná hodnota polomeru cylindrického póru

T [K]	$\tau_{\text{mezopor}}$ [ns]	$R_{\text{cylinder}}$ [nm]
297	98,497	3,904

Póry matrice SBA-15 boli úplne zaplnené definovaným množstvom vody, DMSO alebo ich zmesi. U stanoveného množstva poróznej matrice sa zistila hmotnosť vážením na päťmiestnych váhach s presnosťou  $10^{-5}$ g. Následne sa do matrice prikvapkávaním pridalo spočítané množstvo média, pričom sa na váhach sledovala hmotnosť pridávanej látky. Hmotnosť média v mezopóroch (koeficient plnenia) sa v každej vzorke definoval ako

$$k = \frac{m_{\text{médium}}}{m_{\text{SBA 15}} + m_{\text{médium}}} \quad 6.2$$

kde  $m_{\text{médium}}$  je hmotnosť vody, DMSO alebo ich zmesi a  $m_{\text{SBA15}}$  je hmotnosť matrice. Hodnoty pre jednotlivé kvapaliny sú uvedené v Tab. 6.

**Tabuľka 6** Koeficient plnenia pórov matrice SBA-15 pre jednotlivé kvapaliny

médium uväznené v póroch	koeficient plnenia pórov matrice $k$ [g/g]
H <sub>2</sub> O	0,420
1.8% DMSO	0,407
2% DMSO	0,416
10% DMSO	0,359
100% DMSO	0,440

## 6.3 VODA v uväznenom stave

### Teplotné merania

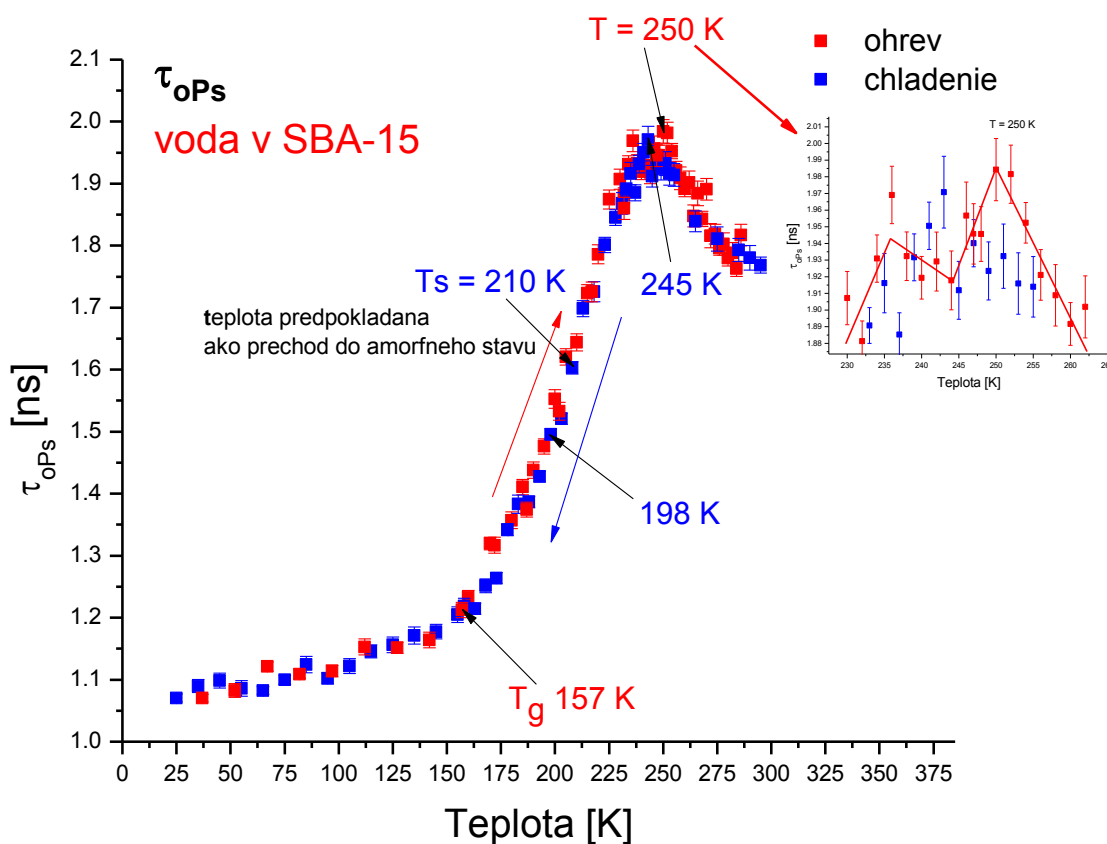
Matrica SBA-15 bola naplnená deionizovanou vodou s koeficientom plnenia  $k=0,420$ . Póry matrice boli úplne zaplnené vodou, čomu zodpovedajú aj namerané doby života ortopozitrónia. V experimentoch sa skúmali zmeny fyzikálnych vlastností v dôsledku uväznenia v mezopóroch. Zamerali sme sa hlavne na oblasti fázových prechodov a ich posun oproti bulkovej vode. Pozorované štrukturálne zmeny v usporiadaní systému sú identické pre cyklus ohrevu aj chladenia. Póry matrice majú polárny povrch a preto priťahujú polárne rozpúšťadlá ako je voda, pričom uväznená kvapalina má výrazne odlišné vlastnosti od bulkového stavu. Stena cylindrického póru uväznenú vodu značne obmedzuje, čo má za následok destabilizačný účinok na usporiadanú štruktúru vody pri nízkych teplotách [109]. Významné zlomové teploty, pri ktorých dochádza k zmenám expanzie voľných objemov vody uväznenej v SBA-15 v procesoch ohrevu a chladenia sú uvedené v Tab. 7.

Tabuľka 7 Významné zlomové teploty pri ktorých dochádza k zmenám expanzie voľných objemov vody v SBA-15

<b>H<sub>2</sub>O v SBA-15</b>	<b>T<sub>min</sub> - T<sub>max</sub></b>	<b>T [K]</b> <i>významné zlomové teploty</i>	<b>τ<sub>oPs</sub> (T) [ns]</b>	<b>s τ<sub>oPs</sub></b>	<b>I<sub>Ps</sub> (T) [%]</b>	<b>s I<sub>Ps</sub></b>
<b>ohrev</b>	16 - 298 K	<b>T<sub>g</sub> = 157 K</b> (±5)	1,213	0,012	37,999	0,338
		<b>T = 250 K</b> (±2)	1,987	0,058	31,528	0,164
<b>chladenie</b>	295 - 25 K	<b>T<sub>s</sub> = 210 K</b> (±21)	1,609	0,019	36,820	0,164
		<b>T = 245 K</b> (±5)	1,971	0,022	32,063	0,205

## Teplotná závislosť dôb života $\tau_{\text{oPs}}$ - voda v uväznenom stave v matici SBA-15

Vzorka bola meraná v cykle ohrevu a chladenia v teplotnom rozmedzí 16-298 K (obr. 6.5). Po rýchlom schladení z izbovej teploty na 16 K sa vzorka začala postupne ohrievať až na 298 K. Sledovali sa najmä teploty v rozmedzí približne od 110 K do 290 K. Ohrevom z nízkej teploty je viditeľný mierny nárast dôb života oPs v tuhom stave až po teplotu 157 K, kedy dochádza k väčšiemu nárastu voľných objemov. Tento bod môžeme považovať za fázový prechod  $T_g$  do sklovitého stavu. Pod bodom  $T_g$  sa systém nachádza v tuhom stave prejavujúcom sa zmenšovaním voľných objemov. Časť látky nad  $T_g$  je podchladená kvapalina vo vysoko viskóznom stave a malá časť pravdepodobne v kryštalickom stave, nakoľko sa prejavuje zmena (nárast) v dobách života malým skokom pri teplote  $T=250$  K. Tento bod charakterizuje roztopenie systému a nad ním sa uväznená látka nachádza v klasickom kvapalnom stave. Bod roztopenia systému uväznenej vody je posunutý nižšie o 23 K oproti objemovej vode. Krivka dôb života jednoznačne ukazuje na zmenšovanie sa voľných objemov pri znižujúcej sa teplote v procese chladenia, pričom efekt kryštalizácie je nevýrazný, skôr ide o prejav amorfnej štruktúry.



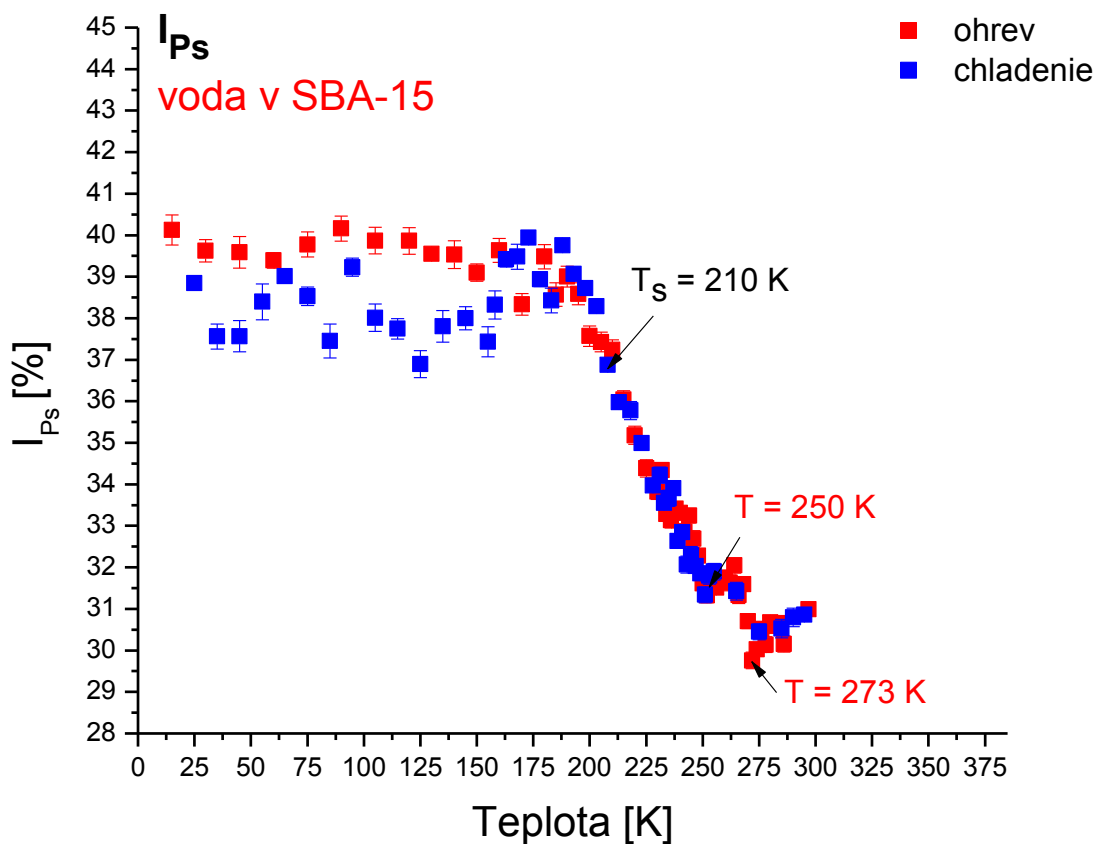
**Obrázok 6.5** Teplotná závislosť dôb života  $\tau_{\text{oPs}}$  v uväznenej vode v matici SBA-15

Na malom obrázku je zväčšená časť grafu teplotného rozhrania 245 - 250 K, kde predpokladáme začiatok topenia systému. Pribeh grafu naznačuje aj čiastočnú prítomnosť kryštalickej fázy. Štatistické chyby meraní sú menšie ako značky v grafe.



## Teplotná závislosť intenzity tvorby Ps $I_{Ps}$ - voda v uväznenom stave

Teplotná závislosť intenzity tvorby Ps v uväznenom stave (obr.6.6) sa prejavuje miernou hystereziou pri nízkych teplotách, ktorá súvisí s históriou meracích cyklov. Intenzita tvorby Ps nad cca 190 K s teplotou klesá až k bodu  $T=273$  K, ktorý predstavuje najnižšiu hodnotu intenzity tvorby Ps, len na úrovni 30%.

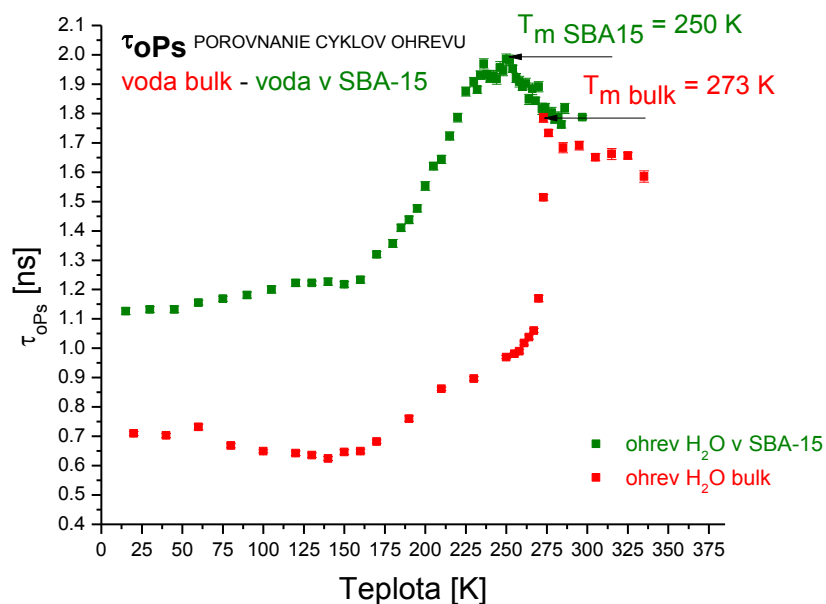


Obrázok 6.6 Teplotná závislosť tvorby Ps  $I_{Ps}$  vo vode uväznenej v matici SBA-15

## POROVNANIE HODNÔT - doby života $\tau_{ops}$

### VODA v objemovom a v uväznenom stave v matrici SBA-15

Porovnaním výsledkov správania sa objemovej a uväznenej vody v cykle ohrevu sa ukazuje, že usporiadanie molekúl je v týchto dvoch systémoch odlišné (obr.6.7). Vlastnosti objemovej vody závisia od afinity medzi susednými molekulami, čo má za následok vytváranie siete vodíkových väzieb. Následkom uväznenia môže nastať narušenie vodíkovej konfigurácie v dôsledku blízkosti rozhrania. Štruktúra a dynamika molekúl vody v matrici sú ovplyvňované koeficientom plnenia, veľkosťou a geometriou póru a taktiež interakčnými silami na jeho povrchu. Mezoporézny  $\text{SiO}_2$  s hydrofilným povrchom má vplyv na orientáciu molekúl vody v blízkosti rozhrania a uväzňujúci cylindrický pór má destabilizačný účinok na usporiadanú štruktúru vody [110]. Z toho dôvodu nastávajú zmeny vo vlastnostiach uväznenej vody v póre. Kým v objemovom stave pozorujeme kvapalnú a kryštalickú fázu a fázové prechody medzi nimi, v uväznenej vode pozorujeme tri fázy, pričom kryštalická sa prejavuje iba veľmi slabo. Uväznením kvapalnej vody sme v procese ohrevu zaznamenali posun fázového prechodu  $T_m$  k nižším hodnotám oproti vode v bulku. Nevýrazná zmena sklonu v oblasti pod 200 K a trochu výraznejšia v okolí teploty 240 K v uväznenom systéme indikuje zmeny v správaní sa lokálneho voľného objemu. To môže byť spôsobené zmenami v dynamike systému, pozorovaného pomocou NMR techniky v oblasti 180-190 K a 220-230 K pre uväznenú vodu v MCM41 matrici [111], ktorá má podobnú architektúru pórov ako SBA-15.



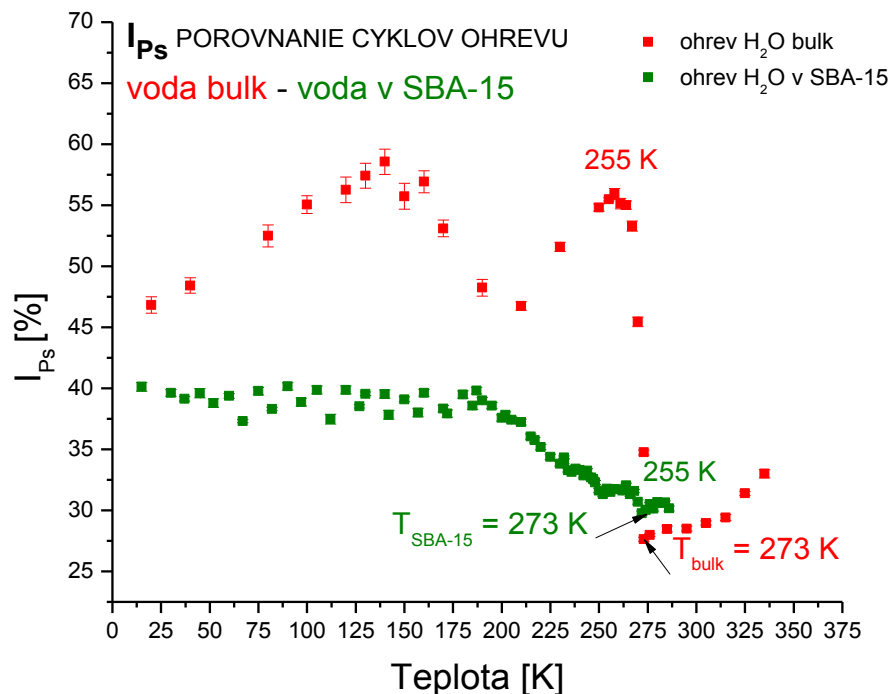
**Obrázok 6.7** Porovnanie teplotnej závislosti dôb života  $\tau_{ops}$  v cykle ohrevu v objemovom a uväznenom stave. Štatistické chyby meraní sú menšie ako značky na grafe.

## POROVNANIE HODNÔT - intenzity tvorby Ps $I_{Ps}$

### VODA v objemovom a v uväznenom stave v matrici SBA-15

Intenzita tvorby pozitronia je veľmi rozdielna v týchto dvoch systémoch (obr.6.8). Najvýraznejším teplotným bodom je  $T=273$  K, kedy je tvorba pozitronia v oboch systémoch najnižšia. Hoci sa tento jav nachádza v oboch systémoch, hodnoty zmeny uväznenej vody sú výrazne posunuté k nižším teplotám oproti objemovému stavu. Samotný "zub" na grafe uväznenej vody je veľmi zredukovaný v okolí bodu  $T=273$  K.

Ak dochádza k preusporiadaniu systému v dôsledku zmeny teploty, v určitej časti vnútornej štruktúry látky sa začnú tvoriť klastre. Pri nižšej teplote sú klastre stabilnejšie. V uväznenom systéme je tvorba klastrov potlačená, avšak pík v okolí 255 K môže byť vytvorený práve prítomnosťou klastrov. Zmena dynamiky vody v uväznení zistená pomocou NMR v oblasti 180-190 K [111] dobre korešponduje s naším zlomom (zmenou)  $I_{Ps}(T)$  závislosti práve v tejto oblasti teplôt.



**Obrázok 6.8** Porovnanie teplotnej závislosti tvorby Ps vyjadrené pomocou  $I_{Ps}$  v cykle ohrevu v objemovom stave a v uväznenej vode v matrici SBA-15. Štatistické chyby meraní pre krivku vody v SBA-15 sú menšie ako značky na grafe.

## 6.4 DMSO v objemovom stave

### Teplotné merania

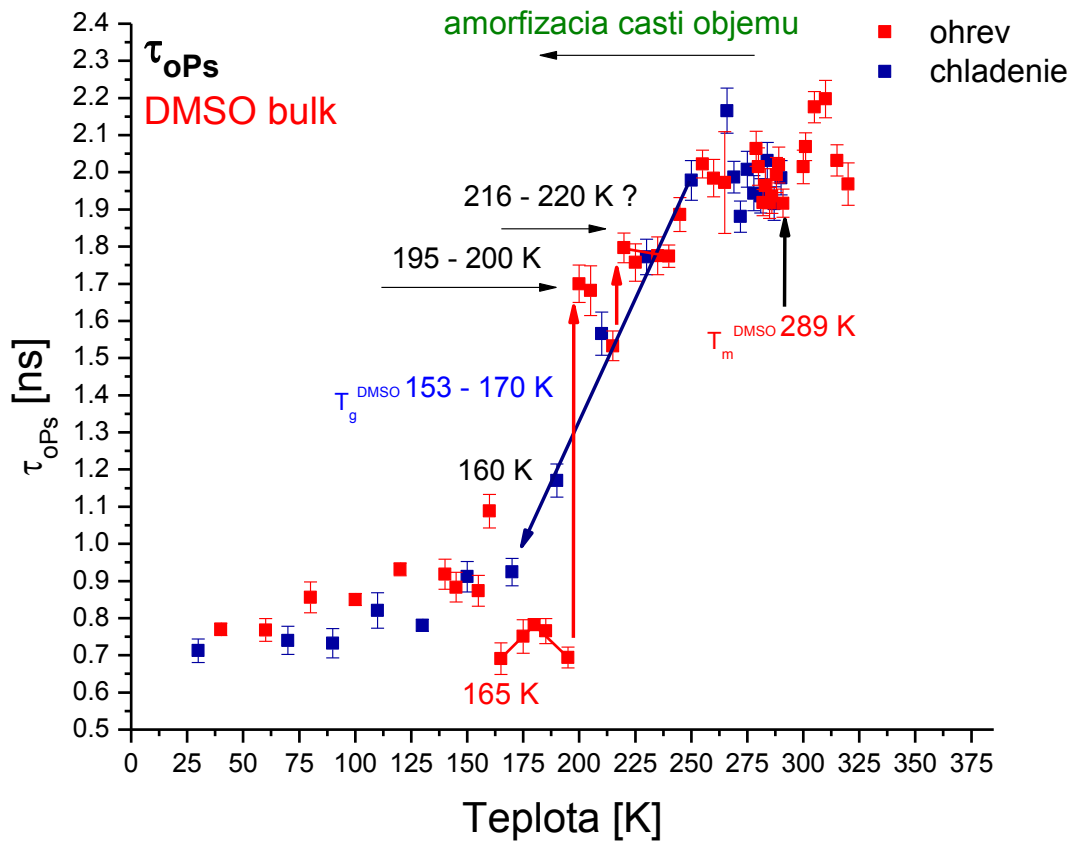
Meral sa čistý dimetylsulfoxid (DMSO, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>OS) bezvodý, 99.9% od firmy Sigma-Aldrich v USA, ktorý má relatívnu molekulovú hmotnosť  $M_r=78,13$  g/mol. Významné teploty, pri ktorých dochádza k zmenám expanzie voľných objemov DMSO v objemovom stave v cykloch ohrevu a chladenia sú uvedené v Tab. 8.

Tabuľka 8 Významné zlomové teploty pri ktorých dochádza k zmenám expanzie voľných objemov DMSO v bulku

DMSO bulk	$T_{\min} - T_{\max}$	T [K] významné zlomové teploty	$\tau_{oPs}(T)$ [ns]	s $\tau_{oPs}$	$I_{Ps}(T)$ [%]	s $I_{Ps}$
ohrev	20 - 320 K	$T_g = 165$ K ( $\pm 22$ )	1,088	0,045	14,767	0,832
		$T_m = 289$ K ( $\pm 15$ )	2,020	0,048	17,549	0,359
chladenie	30 - 290 K	$T_g$ rozhranie 153 - 170 K				
		$T_k = 230$ K ( $\pm 49$ )	1,772	0,041	14,103	0,284

## Teplotná závislosť dôb života $\tau_{oPS}$ - DMSO v objemovom stave

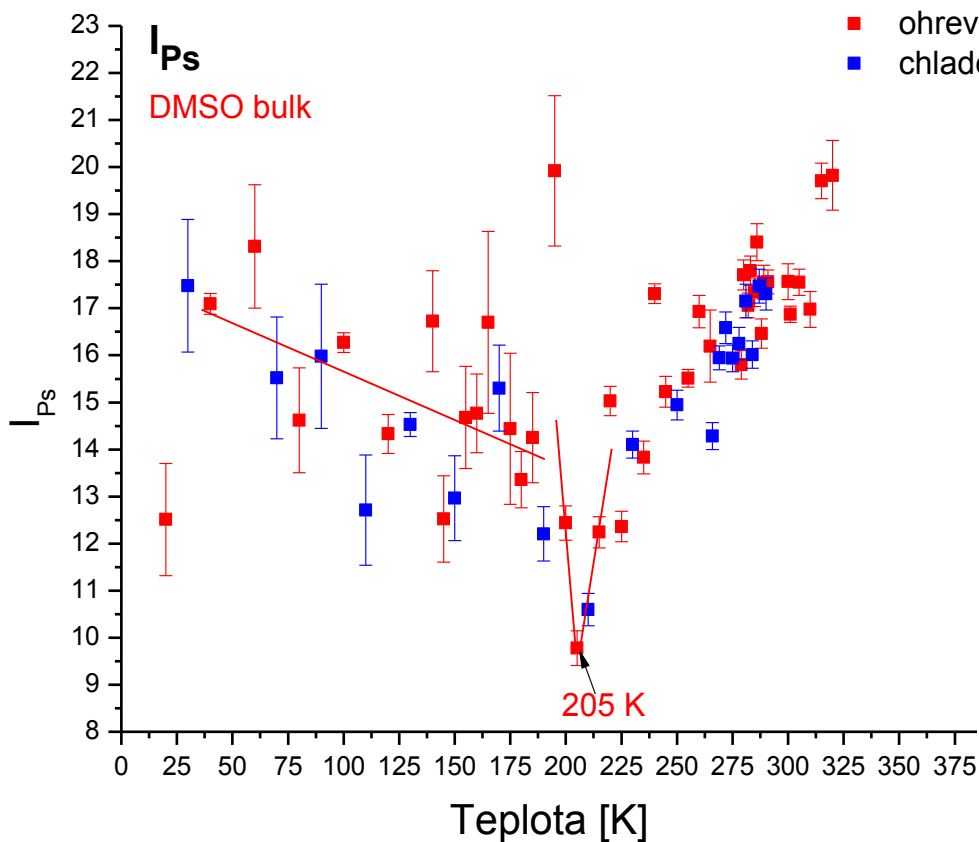
Vzorka dimetylsulfoxidu bola schladená rýchlosťou 2.4 K/min z izbovej teploty na 20 K. Rýchlosť chladenia zabezpečil prechod z kvapalného do sklovitého stavu a zabránilo sa tak kryštalizácii, čo sa usudzuje z charakteru teplotnej závislosti dôb života  $\tau_{oPS}$  (obr.6.9). Pri ohrievaní vzorky sa postupovalo v časovom intervale 2 hodiny s 15 K krokom. Vyhodnotením spektier sme pre veľmi nízke teploty dostali doby života  $\tau_{oPS}$ , ktoré konvergujú k hodnote 0,75 ns, pričom sa voľné objemy mierne zväčšujú s narastajúcou teplotou. Tento stav zodpovedá tuhej sklovitej fáze. Sklovitý stav pozorujeme v teplotnom rozhraní 20-155 K. Teplotu 155 K môžeme považovať za spodnú hranicu  $T_{gDMSO}$ . Pri ohrievaní nad 160 K došlo k výraznej zmene voľných objemov ktorá môže indikovať zmenšenie medzimolekulových priestorov. „Jama“ začínajúca okolí bodu 165 K počas ohrevu predstavuje rozrušenie pôvodnej amorfnej štruktúry v okolí tejto teploty. Počas ohrievania nastala zmena štruktúry látky a došlo k jej tesnejšiemu usporiadaniu, voľný objem sa zmenšil. Pri teplote 195 K sa začala štruktúra znovu preusporiadať, čo sa prejavilo expanziou veľkosti voľného objemu. V teplotnom rozmedzí 165-195 K bola teda štruktúra látky tesnejšie preusporiadaná, minimálne jej časť, pričom zbytok mohol zostať amorfny. Nad hodnotou 200 K došlo k prudkému nárastu veľkosti voľných objemov so zvyšujúcou sa teplotou. Aj skokové zmeny nad 200 K by mohli byť postupnými prechodmi vo viacstavovej podchladenej fáze, kedy najprv dochádza k čiastočnému roztopeniu (195-200 K) a ďalším ohrevom sa začínajú topiť ďalšie domény pravdepodobne typu klastrov (nad 200 K). Amorfny stav zostáva dominantný. Vysoké hodnoty voľných objemov nad 200 K a „jama“ naznačujú fakt, že aj po rozotpení tesnej štruktúry sa systém správa prevažne amorfne a jeho čiastkové štruktúry sa topia v jednotlivých krokoch. Na krivke je možné pozorovať ďalší nárast voľných objemov pri teplote  $T_m=289$  K, čo pripisujeme finálnemu roztopeniu kryštalickej fázy, ktorej je málo. Pri chladení je viditeľná závislosť zmeny voľných objemov s klesajúcou teplotou, čo je typickou vlastnosťou amorfnych látok. Teplotu dynamického prechodu podchladenej kvapaliny na sklovitú štruktúru zaznamenávame ako prechod  $T_g=165\pm 15$  K a v rozhraní teplôt 165-200 K sa prejavuje expanzia a kontrakcia mikroštruktúrneho voľného objemu. Použitá kaptónová fólia má veľmi malé póry a hladký povrch, čo pravdepodobne znemožňuje tvorbu kryštalizačných jadier a preto je DMSO dobre amorfny. DMSO v objeme má však veľmi komplikovanú štruktúru, čomu zodpovedajú aj naše experimentálne výsledky. Momenálne nevieme ohodnotiť presný podiel amorfnej a kryštalickej fázy v procesoch ohrevu a chladenia.



Obrázok 6.9 Teplotná závislosť dôb života  $\tau_{OPs}$  v DMSO v objemovom stave

## Teplotná závislosť intenzity tvorby Ps $I_{Ps}$ - DMSO v objemovom stave

Teplotná závislosť tvorby Ps je zobrazená na obr.6.10. Nie sú tu dobre rozlíšiteľné oblasti jednotlivých štruktúr, ktoré by sa dali skorelovať so zmenami  $I_{Ps}(T)$ , ako je to na grafe  $\tau_{oPs}$ . Avšak je rozpoznateľný rozdiel v tvorbe Ps v tuhom sklovitom stave oproti štruktúre pri vyšších teplotách, kde je prítomné minimum v okolí 205 K. Toto minimum sa vyznačuje najnižšou intenzitou tvorby Ps, len na úrovni 10% [112].



Obrázok 6.10 Teplotná závislosť tvorby Ps  $I_{Ps}$  v DMSO v objemovom stave

## 6.5 DMSO v uväznenom stave

### Teplotné merania

Matrica SBA-15 bola naplnená čistým DMSO s koeficientom plnenia  $k=0,440$ . Významné zlomové teploty, pri ktorých dochádza k zmenám voľných objemov DMSO v uväznenom stave v procesoch ohrevu a chladenia sú uvedené v Tab. 9.

Tabuľka 9 Významné zlomové teploty pri ktorých dochádza k zmenám expanzie voľných objemov DMSO v SBA-15

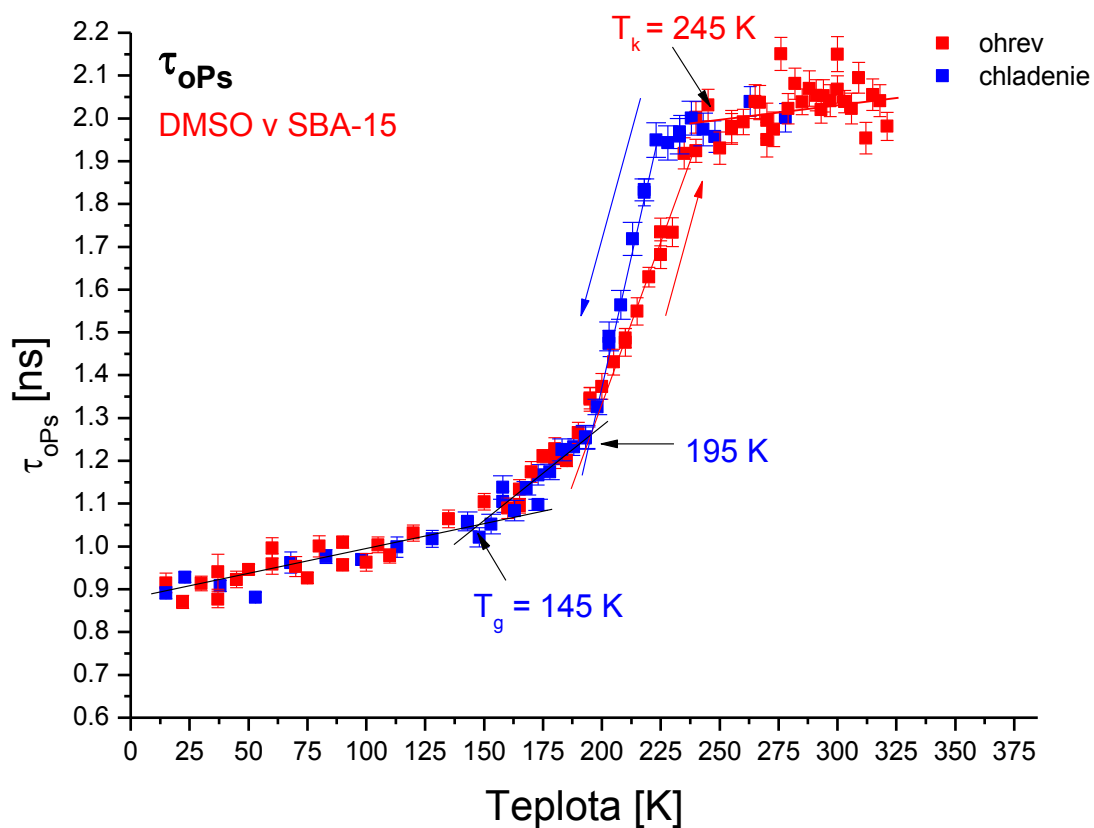
DMSO v SBA-15	$T_{\min} - T_{\max}$	T [K] <i>významné zlomové teploty</i>	$\tau_{oPs}(T)$ [ns]	s $\tau_{oPs}$	$I_{Ps}(T)$ [%]	s $I_{Ps}$
ohrev	20 - 320 K	$T_k = 245$ K ( $\pm 4$ )	2,031	0,037	17,971	0,213
chladenie	14 - 280 K	$T = 195$ K ( $\pm 11$ )	1,243	0,447	21,965	0,359
		$T_g = 145$ K ( $\pm 6$ )	1,044	0,398	23,182	0,249

<b>HYSTERÉZIA</b> medzi cyklami ohrevu a chladenia - $\tau_{oPs}(T)$	teplotné rozhranie <b>190 - 240 K</b>	
--	---	--



## Teplotná závislosť dôb života $\tau_{oPS}$ - DMSO v uväznenom stave

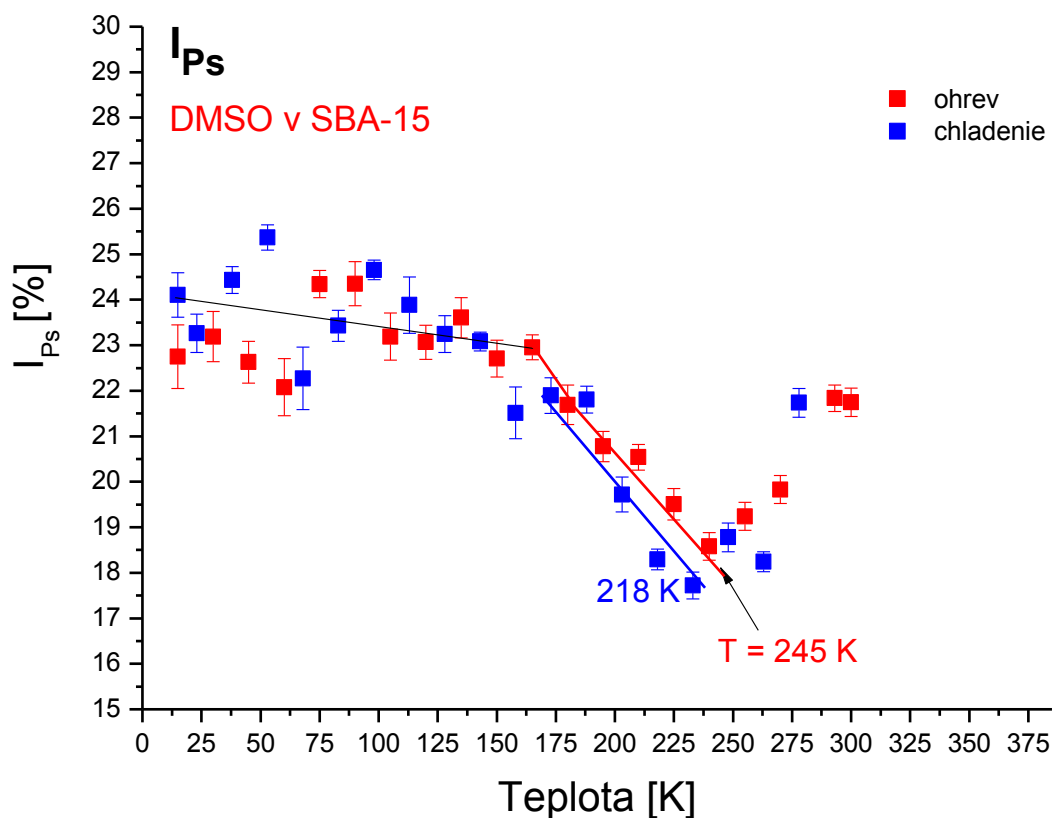
Teplotná závislosť dôb života ortopozitrónia DMSO v matrici SBA-15 má špecifický priebeh (obr.6.11). Je tu vidieť dvojstupňový prechod do sklovitého stavu a výrazná hysterezia v teplotnom intervale (190-240 K) medzi cyklami ohrevu a chladenia v podchladenom stave meranej vzorky. V bode  $T=245$  K nevidieť výraznejšie zmeny v dobách života. Z toho sa dá predpokladať, že v mezopóroch matrice je prítomná amorfná fáza DMSO.



Obrázok 6.11 Teplotná závislosť dôb života  $\tau_{oPs}$  v DMSO v uväznenom stave

## Teplotná závislosť tvorby Ps $I_{Ps}$ - DMSO v uväznenom stave

Intenzita tvorby Ps v závislosti na teplote je na obrázku obr.6.12. Dajú sa tu rozlíšiť oblasti prechodu jednotlivých fáz. Samotná štruktúra systému je viac usporiadaná ako v objemovom stave. V metastabilnom stave  $I_{Ps}$  s teplotou klesá. Pík minima tvorby Ps je posunutý k vyšším teplotám (okolo 245 K) oproti objemovému stavu (okolo 205 K). Po roztopení vzorky môžeme vidieť mierny nárast intenzity tvorby Ps v kvapaline.

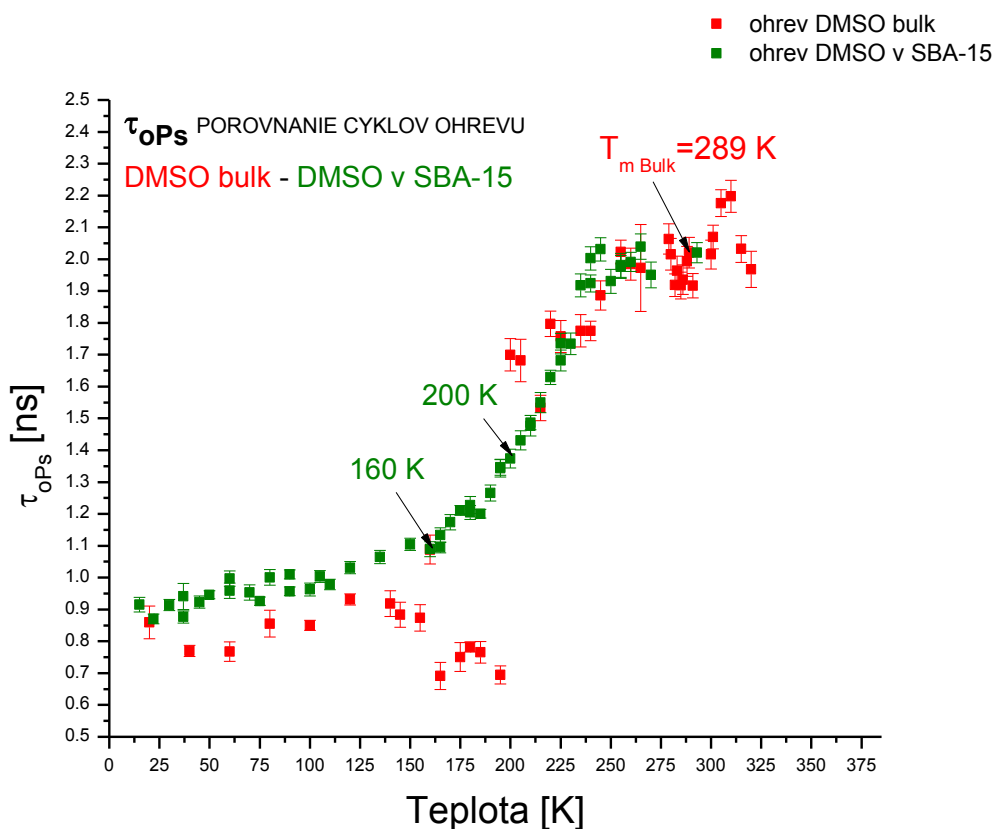


Obrázok 6.12 Teplotná závislosť tvorby Ps  $I_{Ps}$  v DMSO v uväznenom stave

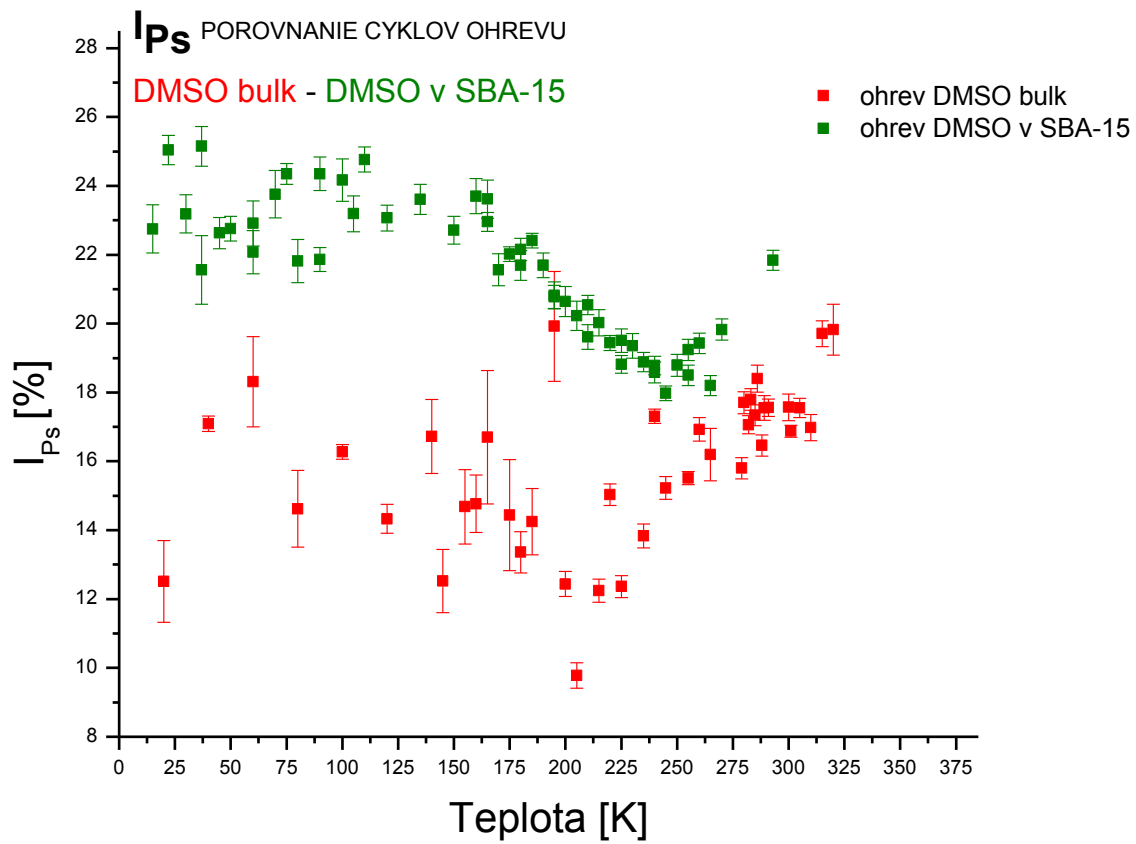
## POROVNANIE HODNÔT - doby života $\tau_{ops}$ a intenzita tvorby Ps $I_{Ps}$

### DMSO v objemovom a v uväznenom stave

Porovnaním cyklov ohrevu v teplotných závislostiach dôb života oPs a intenzity tvorby Ps medzi systémami objemovej a uväznenej kryoprotektívnej látky DMSO vidíme rozdiely v ich správaní (obr.6.13, obr.6.14). Je to predovšetkým v potlačení kryštalizácie alebo inej formy minimalizovania voľného objemu (preusporiadanie klastrov) nad  $T_g$  pre uväznený systém (cca nad 160 K) a jeho topenia okolo 200 K. V uväznenom systéme tieto teploty predstavujú zmeny v expanzii voľného objemu. Za týmto javom sa môže skrývať iný typ dynamiky molekúl, než aký je v objemovej fáze. Nižšia hodnota dôb života (resp. voľného objemu) pre objemovú vzorku by mohla naznačiť, že časť objemu je tesnejšie usporiadaná, a teda obsahuje aj kryštalickú fázu, čo potvrdzuje už vyššie spomenutá prítomnosť skokovej zmeny doby života nad tabuľkovou hodnotou  $T_m$  pre DMSO.



Obrázok 6.13 Porovnanie teplotnej závislosti doby života oPs  $\tau_{ops}$  v cykle ohrevu DMSO v bulku a v SBA-15.



**Obrázok 6.14** Porovnanie teplotnej závislosti intenzity tvorby Ps  $I_{Ps}$  v cykle ohrevu DMSO v bulku a v SBA-15.

## 6.6 BINÁRNA ZMES DMSO-voda v nízkych koncentráciách

Podľa výsledkov z experimentov sa ukazuje, že existuje súvislosť medzi kryoprotektívnymi účinkami DMSO a správaním sa lokálneho voľného objemu pri nízkych teplotách v sledovaných roztokoch [113]. Rozdielová plocha medzi krivkami chladenia a ohrevu, ktorá sa prejavila v teplotnom intervale 140-260 K, predstavuje hystereziu úmernú kryoprotektívnemu efektu u skúmaných zmesí. Taktiež sa ukázal vplyv štruktúrálnych prechodov v DMSO v rozhraní teplôt 165-200 K, pričom je viditeľné, že kryoprotektívny vplyv sa prenáša aj na vodu v miere zodpovedajúcej koncentrácii kryoprotektíva.

Látková koncentrácia  $c$  pre jednotlivé roztoky sa stanovila ako

$$c = \frac{\%_{DMSO} \cdot 1,1g \text{ roztoku}}{78,13 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \quad 6.3$$

a hodnoty látkových koncentrácií pre jednotlivé zmesi sú uvedené v Tab. 10.

**Tabuľka 10** Látková koncentrácia skúmaných zmesí DMSO-voda

Objemové % DMSO v roztoku	1,8%	2%	10%
$c$	253 mMol	282 mMol	1 408 mMol

V štádiu tuhnutia a topenia sme sa zamerali na precíznejšie spoznanie ich priebehu pomocou voľnoobjemového pohľadu vo vybraných kryoprotektívnych zmesiach DMSO-voda (10% - kryoprotektívny štandard, 2% - hraničná koncentrácia pre uchovávanie buniek, 1,8% - výrazný pokles kryoprotektívnych účinkov). Na základe týchto nových poznatkov môže v budúcnosti prísť k ďalšiemu úspešnému napredovaniu pri zmrazovaní väčších biologických štruktúr.

## 6.7 Zmes 10% DMSO-voda v objemovom stave

### Teplotné merania

Vzorka bola relatívne rýchlo schladená na 20 K s rýchlosťou 2,5 K/min a následne sme začali s postupným ohrevom s 2 hod. meraním pri stabilizovanej teplote. Takto sa pokračovalo až po izbovú teplotu a potom nasledoval cyklus pomalého chladenia s 2 hod. meraniami pri stabilizovanej teplote. Protokol merania bol rovnaký ako u čistej vody. Najvýznamnejšie teploty, kde dochádza k zmenám voľných objemov a plocha hysterézie, ktorá vznikla medzi cyklom chladenia a ohrevu sú uvedené v Tab. 11.

Tabuľka 11 Významné zlomové teploty pri ktorých dochádza k zmenám expanzie voľných objemov zmesi 10%DMSO-voda v bulku

10% DMSO bulk	$T_{\min} - T_{\max}$	T [K] <i>významné zlomové teploty</i>	$\tau_{oPs}(T)$ [ns]	s $\tau_{oPs}$	$I_{Ps}(T)$ [%]	s $I_{Ps}$
ohrev	20 - 320 K	$T_m = 268$ K ( $\pm 17$ )	1,845	0,0587	27,853	0,149
		$T = 200$ K ( $\pm 27$ )	0,886	0,028	34,702	0,098
chladenie	300 - 110 K	$T = 260$ K ( $\pm 18$ )	1,878	0,033	27,398	0,315
		$T = 210$ K ( $\pm 5$ )	0,917	0,085	34,702	0,047
		$T = 150$ K ( $\pm 9$ )	0,657	0,017	47,138	0,074

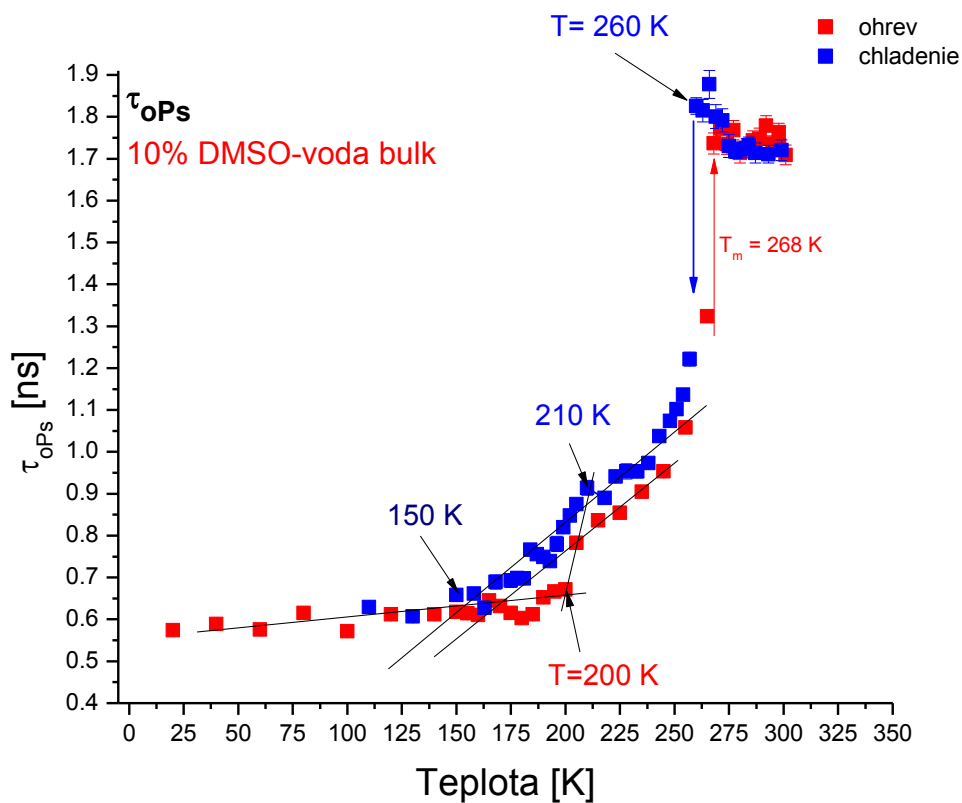
<b>HYSTERÉZIA</b> medzi cyklami ohrevu a chladenia - $\tau_{oPs}(T)$	teplotné rozhranie <b>140 - 260 K</b>	hysterézna plocha = 8,720 [ns.K] (obr. 6.16)
--	---	--

### Teplotná závislosť dób života $\tau_{oPS}$ - 10% DMSO v objemovom stave

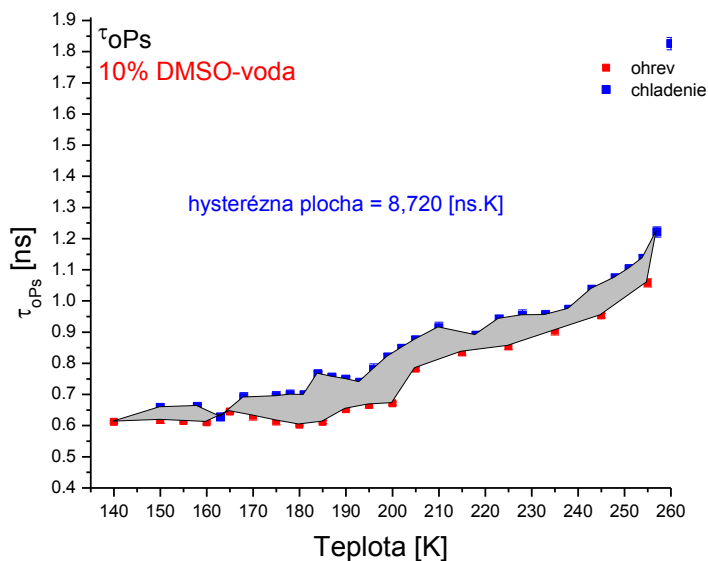
Na rozdiel od čistej vody, táto zmes vykazovala rozdiel v cykloch ohrevu a chladenia (hysterézia-obr.6.15, 6.16) aj v oblasti teplôt 140-260 K a je tu možná súvislosť medzi veľkosťou hysterézie a hodnotou viability buniek u skúmaných zmesí [86]. Veľkosť rozdielovej hysteréznej plochy je však možné ovplyvňovať rýchlosťou ohrevu. Môžeme ju ale považovať za mieru straty amorfnej fázy a korelovať ju s kryoprotektívnym účinkom DMSO v danej koncentrácii. Práve v 10% koncentrácii zmesi DMSO-voda sú viditeľné najväčšie rozdiely medzi krivkami chladenia a ohrevu, čo predstavuje najväčší podiel amorfnej fázy na začiatku pri chladení vzorky. Efekt tesnejšieho upakovania štruktúry (kryštalizácie) pri ohrievaní, podobne ako u čistého DMSO je však z hľadiska kryokonzervácie nežiaduci a preto sa pre biologické účely proces pomalého ohrevu nevyužíva.

Doba života ortopozitrónia je úmerná priemernej veľkosti voľného objemu a poklesom teploty dochádza k jeho relatívnemu zmenšovaniu. Hysterézne správanie sa voľných objemov bolo pozorované výraznejšie nad 165 K, nakoľko bol lokálny voľný objem tesnejšie usporiadaný pretože sa pravdepodobne zvýšil podiel kryštalických domén. Kryštalizácia v tejto zmesi nastala v dôsledku zvyšujúcej sa teploty systému - tzv. rekryštalizáciou. K tesnejšiemu usporiadaniu v systéme dochádza práve v teplotnej oblasti 165-200 K vplyvom pridanej kryoprotektívnej látky DMSO, pričom dochádza k strate amorfnej frakcie, ktorá bola prítomná počas rýchleho chladenia (vyššie hodnoty voľného objemu v cykle pomalého chladenia to tiež naznačujú). U čistej vody v tejto teplotnej oblasti sa žiadna hysterézia nepozorovala a u nej predpokladáme tiež kryštalický stav. Pri sledovaní vplyvu kryoprotektívnej látky na vlastnosti vody vidíme aj posuv v teplote topenia k nižším hodnotám,  $T_m=268$  K. Nad touto teplotou je systém už kvapalný.

V procese chladenia je pravdepodobné, že pod bodom  $T=260$  K nastáva zmena štruktúry látky a to dominantná kryštalizácia (ukazuje to prudká zmena doby života oPs, resp. lokálneho voľného objemu) a v menšej miere vzniká aj amorfná fáza. To potvrdzujú vyššie hodnoty voľného objemu v krivke chladenia, čo znamená menej usporiadaný systém.



Obrázok 6.15 Teplotná závislosť dôb života  $\tau_{oPs}$  v zmesi 10% DMSO-voda v objemovom stave. Štatistické chyby meraní pre krivku zmesi sú menšie ako značky na grafe.

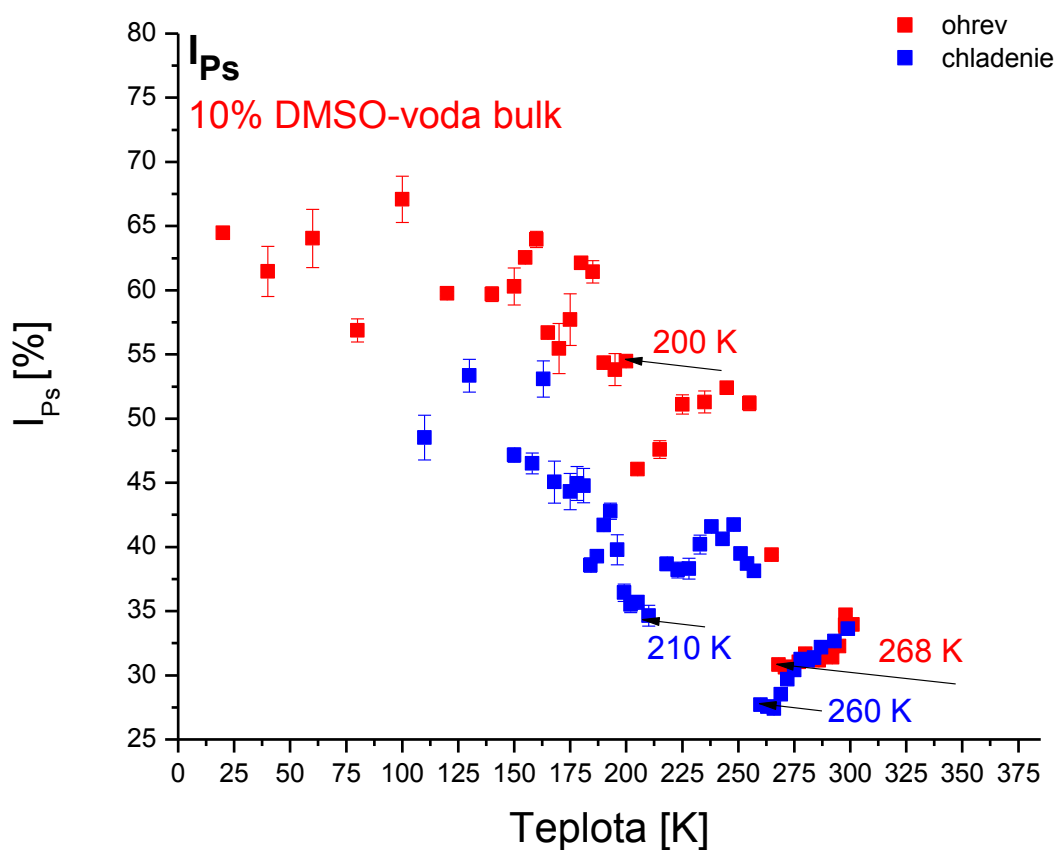


Obrázok 6.16 Hysteréznna plocha medzi cyklom ohrevu a chladienia v zmesi 10% DMSO-voda



## Teplotná závislosť intenzity tvorby Ps $I_{Ps}$ - 10% DMSO-voda v objemovom stave

Závislosť intenzity tvorby pozitronia na teplote (obr.6.17) je kvalitatívne veľmi podobná čistej vode, avšak na grafe zmesi je viditeľný výrazný rozdiel medzi cyklami ohrevu a chladenia a hodnoty sú celkovo posunuté k nižšej teplote vplyvom prítomnosti DMSO.



Obrázok 6.17 Teplotná závislosť intenzity tvorby Ps  $I_{Ps}$  v zmesi 10% DMSO-voda v objemovom stave

## 6.8 Zmes 10% DMSO-voda v uväznenom stave

### Teplotné merania

Protokol merania bol podobný ako u predošlých látok. Najvýznamnejšie teploty, kde dochádza k zmenám vo veľkosti voľných objemov sú v Tab. 12.

Tabuľka 12 Významné zlomové teploty pri ktorých dochádza k zmenám expanzie voľných objemov v zmesi 10% DMSO-voda v SBA-15

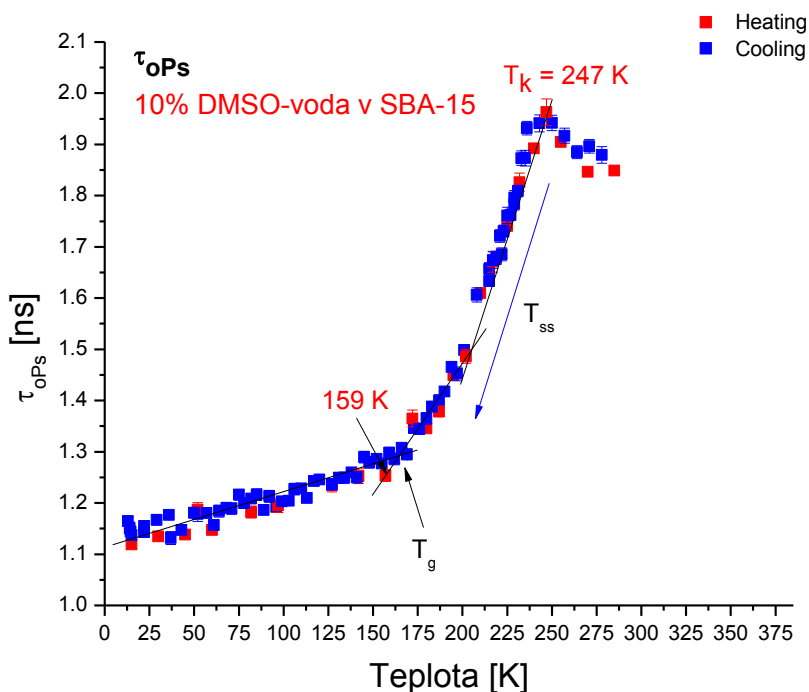
10% DMSO v SBA-15	$T_{\min} - T_{\max}$	T [K] <i>významné zlomové teploty</i>	$\tau_{oPs}(T)$ [ns]	s $\tau_{oPs}$	$I_{Ps}(T)$ [%]	s $I_{Ps}$
ohrev	14 - 280 K	$T_k = 247 \text{ K}$ (±6)	1,961	0,026	28,492	0,245
		$T = 159 \text{ K}$ (±14)	1,269	0,039	39,551	0,478
chladenie		$T_{ss} = 208 \text{ K}$ (±6)	1,600	0,061	33,885	0,317
		$T_g = 176 \text{ K}$ (±3)	1,344	0,017	37,242	0,194

## Teplotná závislosť dôb života $\tau_{oPS}$ - 10% DMSO-voda v uväznenom stave

Po prudkom schladení vzorky na 14 K sa začalo s cyklom pomalého ohrevu až na izbovú teplotu. Pri ohrievaní z nízkej teploty je vidieť mierny nárast voľných objemov v tuhom stave až po teplotu v okolí bodu  $T=159$  K, kedy dochádza k zväčšeniu nárastu  $\tau_{oPS}$ . Kryštalizačný efekt (ostrý pokles doby života) v tejto štruktúre nie je badateľný, preto predpokladáme prítomnosť amorfnej štruktúry.

Amorfná štruktúra vzniká pri znižovaní teploty ako dôsledok prudkého chladenia alebo uväznenia v malých nanometrových póroch systému, ale taktiež môže byť prejavom kryoprotektívneho účinku DMSO. Bod prechodu do plató  $T_k=247$  K je posunutý k nižšej teplote (o 21 K) oproti  $T_m$  v bulkovom stave, ktorý charakterizuje prechod do kvapalného stavu s nízkou viskozitou. Závislosť nad touto teplotou je podobná čistej vode.

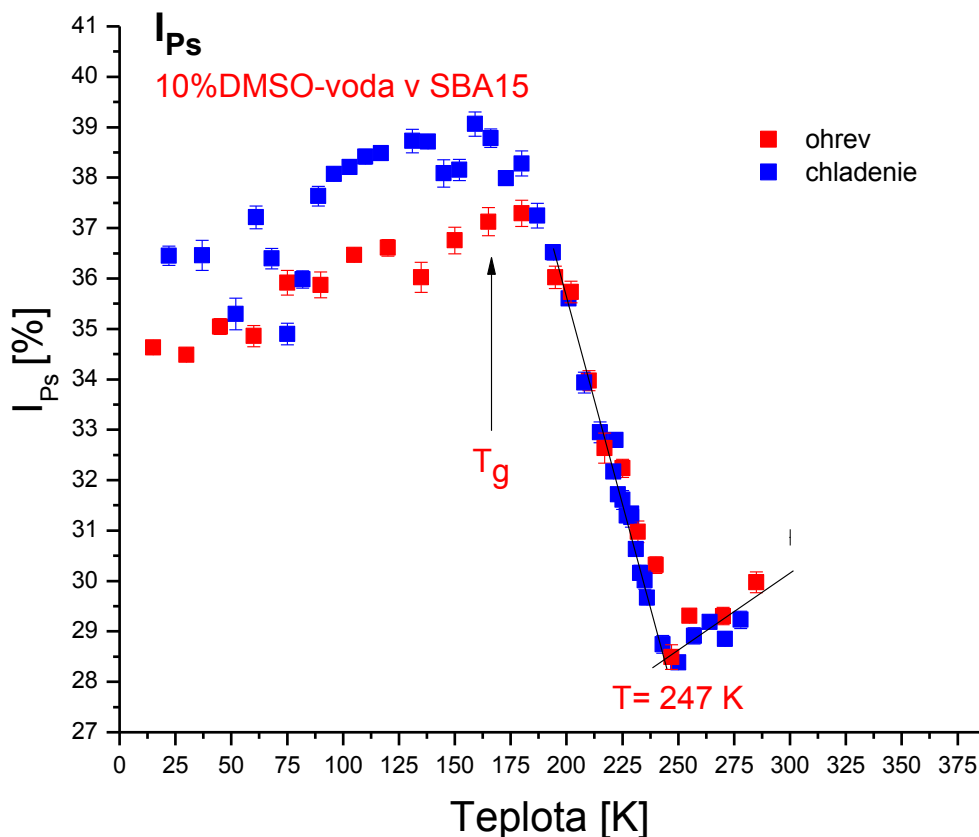
V cykle chladenia vzorky sa teplota znižovala z 280 K až na 12 K a zmes pritom podliehala podchladeniu. V stave podchladenej kvapaliny štruktúra prechádzala do sklovitého stavu, čo sa prejavilo poklesom dôb života  $\tau_{oPS}$  a zmenou smernice teplotnej závislosti v  $T_g$ . Uväznená zmes DMSO s vodou v matrici SBA-15 vykazovala náznak rovnakej amorfnej štruktúry v procese ohrevu aj chladenia (obr.6.18).



Obrázok 6.18 Teplotná závislosť dôb života  $\tau_{oPS}$  v zmesi 10% DMSO-voda v SBA-15. Štatistické chyby meraní pre krivku zmesi sú menšie ako značky na grafe.

## Teplotná závislosť intenzity tvorby Ps $I_{Ps}$ - 10% DMSO-voda v uväznenom stave

Intenzita tvorby Ps má priebeh zobrazený na obr.6.19. Pri veľmi nízkych teplotách v cykle ohrevu pozorujeme mierny nárast intenzity tvorby Ps až po teplotu 159 K, kedy dosahuje hodnotu okolo 40%. Pod týmto teplotným bodom nastáva výrazná zmena, prudký pokles tvorby Ps, ktorý klesá na hodnotu 28% pri teplote  $T=247$  K. Potom nasleduje opäť mierny nárast intenzity spojený s nízkoviskóznou kvapalinou nad týmto teplotným bodom, podobne ako u kvapalnej vody. V uväznenom stave ale absentuje výrazne široké maximum v oblasti teplôt 210-247 K. V cykle chladenia sú hodnoty podobné, avšak na grafe je viditeľné hysterézne správanie sa v oblasti nízkych teplôt.

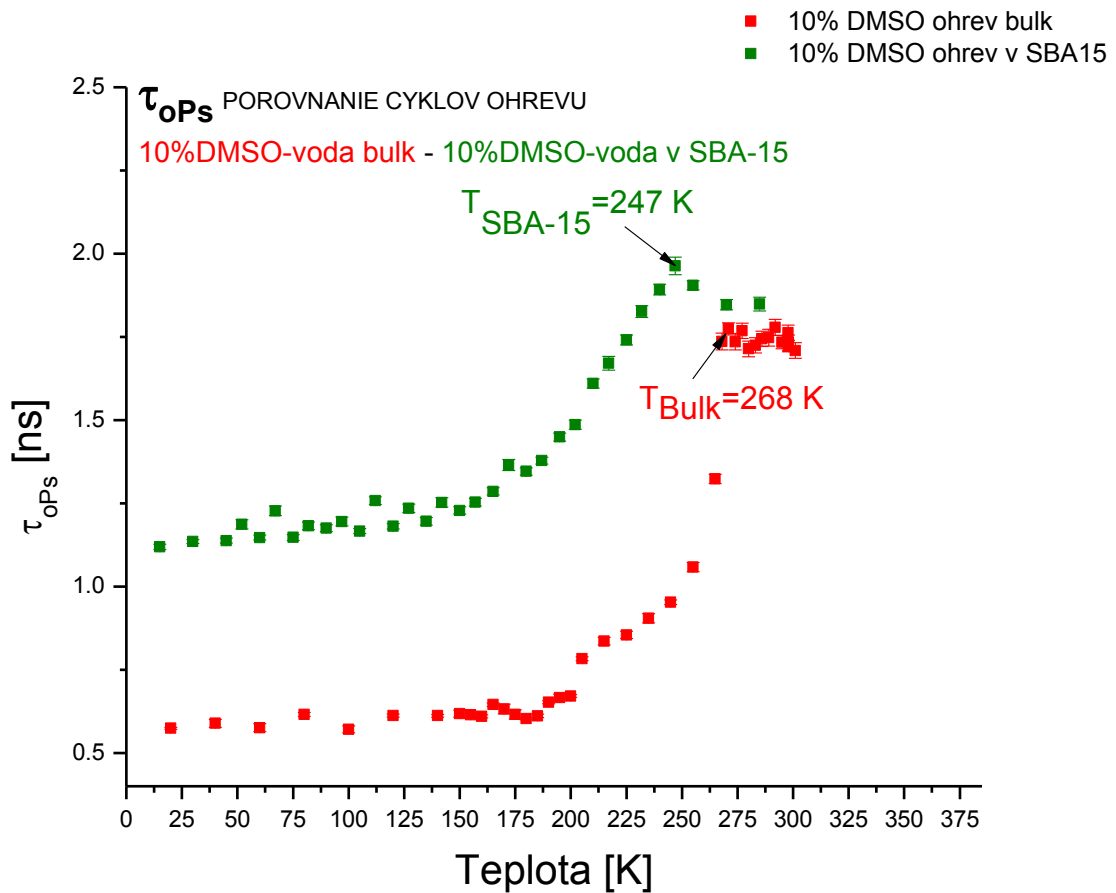


Obrázok 6.19 Teplotná závislosť tvorby Ps  $I_{Ps}$  v zmesi 10% DMSO-voda v SBA-15

## POROVNANIE HODNÔT - doby života $\tau_{ops}$ a intenzita tvorby Ps $I_{ps}$

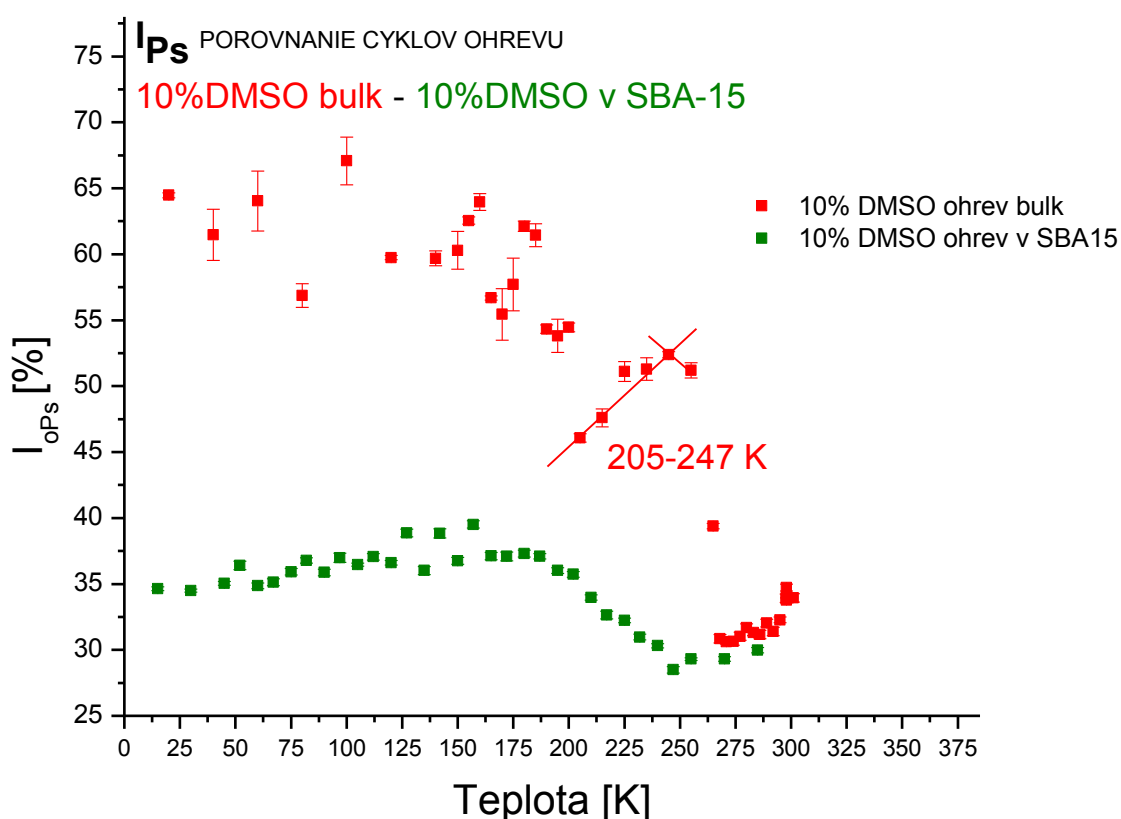
### Zmes 10% DMSO-voda v objemovom a v uväznenom stave

Pri porovnávaní výsledkov správania sa objemovej a uväznenej zmesi v cykle ohrevu sa ukazuje, že teplotná závislosť doby života oPs pri nízkych teplotách má usporiadanú tuhú štruktúru, avšak v uväznenom stave nedochádza ku kryštalizácii, ale iba k amorfizácii štruktúry (obr.6.20). Bod charakterizujúci prechod do kvapalného stavu je v uväznenom stave posunutý k nižšej hodnote oproti bulkovému stavu. Pod týmto bodom zaznamenávame pokles v dobách života oPs, ktorý je oveľa výraznejší v uväznenom systéme, v bulku je priebeh poklesu oveľa miernejší.



**Obrázok 6.20** Porovnanie teplotnej závislosti dôb života  $\tau_{ops}$  v cykle ohrevu zmesi 10% DMSO-voda v objemovom stave a v SBA-15. Štatistické chyby meraní pre krivky zmesi v objemovom aj uväznenom stave sú menšie ako značky na grafe.

Intenzita tvorby Ps je oveľa nižšia v matrici SBA-15 (len na úrovni ~ 35%) oproti objemovému stavu kvôli konkurenčnej anihilácii pozitronov v skeletone matrice, pričom v objeme má intenzita oveľa zložitejší priebeh a hlavne má prítomný široký pík v oblasti cca 205-247 K (obr.6.21). To by znamenalo, že tento pík je spojený s procesmi prebiehajúcimi iba v usporiadanej fáze (tvorba kryštálov a klastrov v podchladenej kvapaline), čo je veľmi dôležitý poznatok.



**Obrázok 6.21** Porovnanie teplotnej závislosti intenzity tvorby Ps  $I_{Ps}$  v cykle ohrevu zmesi 10% DMSO-voda v bulku a v SBA-15.

## 6.9 Zmes 2% DMSO-voda v objemovom stave

### Teplotné merania

Teplotná závislosť zmesi 2% DMSO-voda bola meraná v cykle ohrevu a pomalého chladenia podobným protokolom ako u čistej vody. Protokol merania bol podobný ako u predošlých látok a významné zlomové teploty a plocha hysterézie, ktorá vznikla medzi cyklom chladenia a ohrevu sú uvedené v Tab. 13.

*Tabuľka 13* Významné zlomové teploty pri ktorých dochádza k zmenám expanzie voľných objemov v zmesi 2%DMSO-voda v bulku

2% DMSO bulk	$T_{\min} - T_{\max}$	T [K] významné zlomové teploty	$\tau_{oPs}(T)$ [ns]	s $\tau_{oPs}$	$I_{Ps}(T)$ [%]	s $I_{Ps}$
ohrev	20 - 320 K	$T_m = 271$ K ( $\pm 2$ )	1,829	0,032	32,086	0,334
		$T = 183$ K ( $\pm 34$ )	0,635	0,087	63,601	0,0714
chladenie	298 - 20 K	$T = 262$ K ( $\pm 2$ )	0,987	0,013	59,713	0,829
		$T_g = 160$ K ( $\pm 41$ )	0,639	0,011	61,628	0,187

<b>HYSTERÉZIA</b> medzi cyklami ohrevu a chladenia - $\tau_{oPs}(T)$	teplotné rozhranie <b>160 - 210 K</b>	hysterézna plocha = 4,524 [ns.K] (obr. 6.23)
--	---	--

## Teplotná závislosť $\tau_{Ps}$ - 2% DMSO-voda v objemovom stave

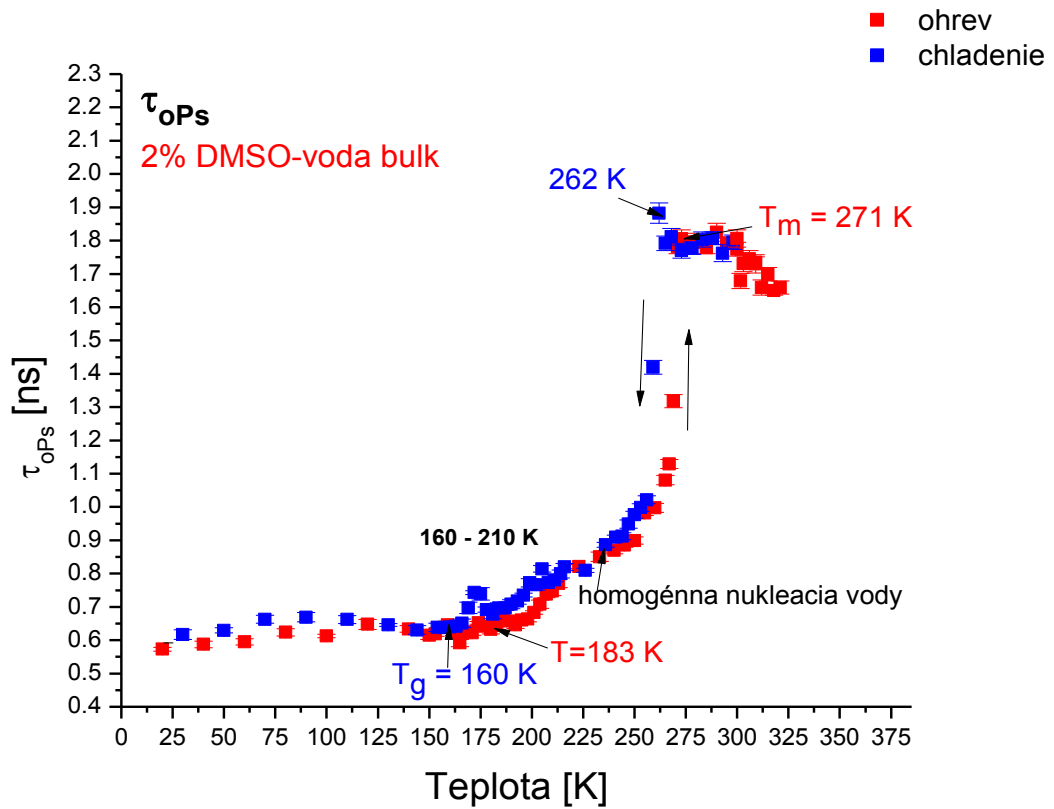
Najprv sa vzorka rýchlo schladila z izbovej teploty až na teplotu 20 K a následoval cyklus ohrevu. Vzorka bola meraná pri každom teplotnom bode po dobu 2 hodín kvôli dosiahnutiu potrebného počtu udalostí v časovom spektre. Priebeh dôb života oPs je na obr. 6.22.

Pri ohreve vzorky v oblasti nízkych teplôt pozorujeme dosť podobný priebeh ako u čistej vody s miernymi odchýlkami pri teplotách nad 150 K, menšími, než u 10% DMSO. Pri teplote  $T_m=271$  K je pozorovaná prudká zmena hodnôt  $\tau_{oPs}$ , ktorú môžeme prisúdiť roztopeniu zmesi pri ohrievaní vzorky a prechodu do kvapalného stavu.

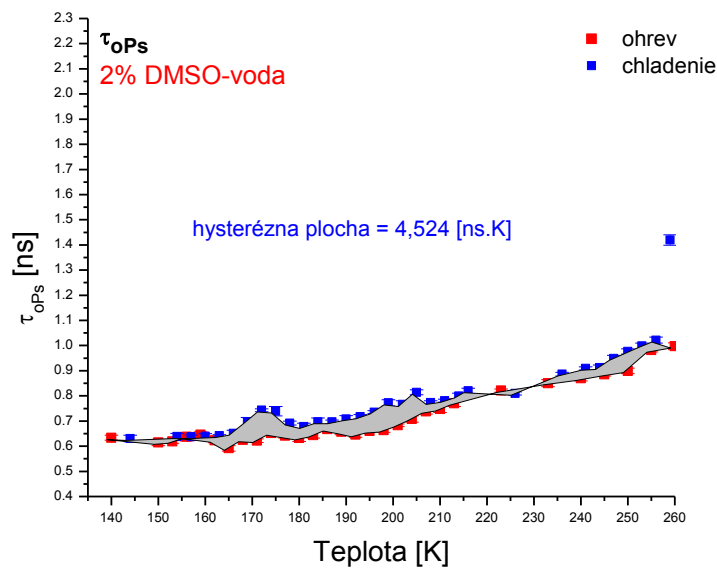
Teplotné merania v procese chladenia ukázali kryštalizáciu v okolí teplotného bodu 262 K (prudká zmena  $\tau_{oPs}$ , resp. voľného objemu). Postupným chladením získavame krivku chladenia a pod hranicou cca 160 K sa veľkosti voľných objemov už nemenia v dôsledku štruktúry systému nachádzajúceho sa v stabilnom stave. Stabilná a tuhá štruktúra pod touto hranicou už neovplyvňuje tvorbu klastrov a pohyby molekúl.

Rozdiely v hodnotách v teplotnom rozhraní 160-210 K medzi cyklom chladenia a pomalého ohrevu sa prejavili hystereziou (ako dôsledok zmenšenia voľného objemu v dôsledku tesnejšieho upakovania štruktúry pri ohreve nad 160 K - obr. 6.23). Koncentrácia zmesi 2% DMSO-voda ešte vykazuje dosť výraznú hystereziu, takže je možné predpokladať, že zmes obsahuje amofnú fázu, ktorá má kryoprotektívne účinky. Tieto merania sú v súlade s výsledkami experimentov Jána Lakotu, pri ktorých bolo zistené, že DMSO si zachováva svoje kryoprotektívne účinky až po hranicu koncentrácie 2,0% [86].





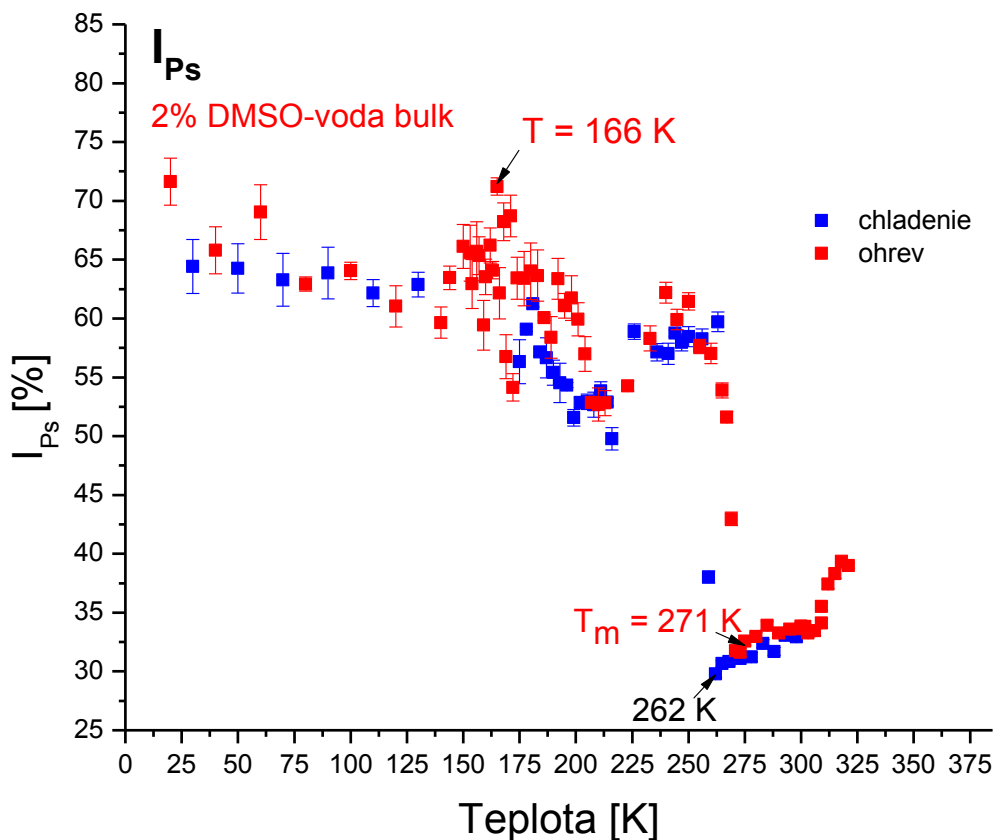
Obrázok 6.22 Teplotná závislosť dôb života  $\tau_{oPs}$  v zmesi 2% DMSO-voda v objemovom stave. Štatistické chyby meraní pre krivky zmesi v objemovom aj uväznenom stave sú menšie ako značky na grafe.



Obrázok 6.23 Hysterezná plocha medzi cyklami ohrevu a chladienia v zmesi 2% DMSO-voda

## Teplotná závislosť intenzity tvorby Ps $I_{Ps}$ - 2% DMSO-voda v objemovom stave

Teplotná závislosť intenzity tvorby Ps má priebeh ukázaný na obr.6.24. Pri postupnom ohreve intenzita narastá najmä v oblasti teplotného bodu 166 K, kde dosahuje svoje maximum až okolo 70%. Ďalším ohrievaním systému nastáva pokles intenzity s ďalším lokálnym nárastom v oblasti píku 215 K -  $T_m$  a potom nasleduje oblasť prechodu z tuhej fázy do kvapalnej pri teplote  $T_m=271$  K. Tam intenzita prudko klesá až na hodnotu lokálneho minima (okolo 32%), ktoré je pozorované v cykle ohrevu. V cykle chladenia sú tieto hodnoty nižšie, intenzita tvorby Ps sa v minime pohybuje len na úrovni 29%, nakoľko kvapalina je podchladená o 9 K.



Obrázok 6.24 Teplotná závislosť tvorby Ps  $I_{Ps}$  v zmesi 2% DMSO-voda v objemovom stave

## 6.10 Zmes 2% DMSO-voda v uväznenom stave

### Teplotné merania

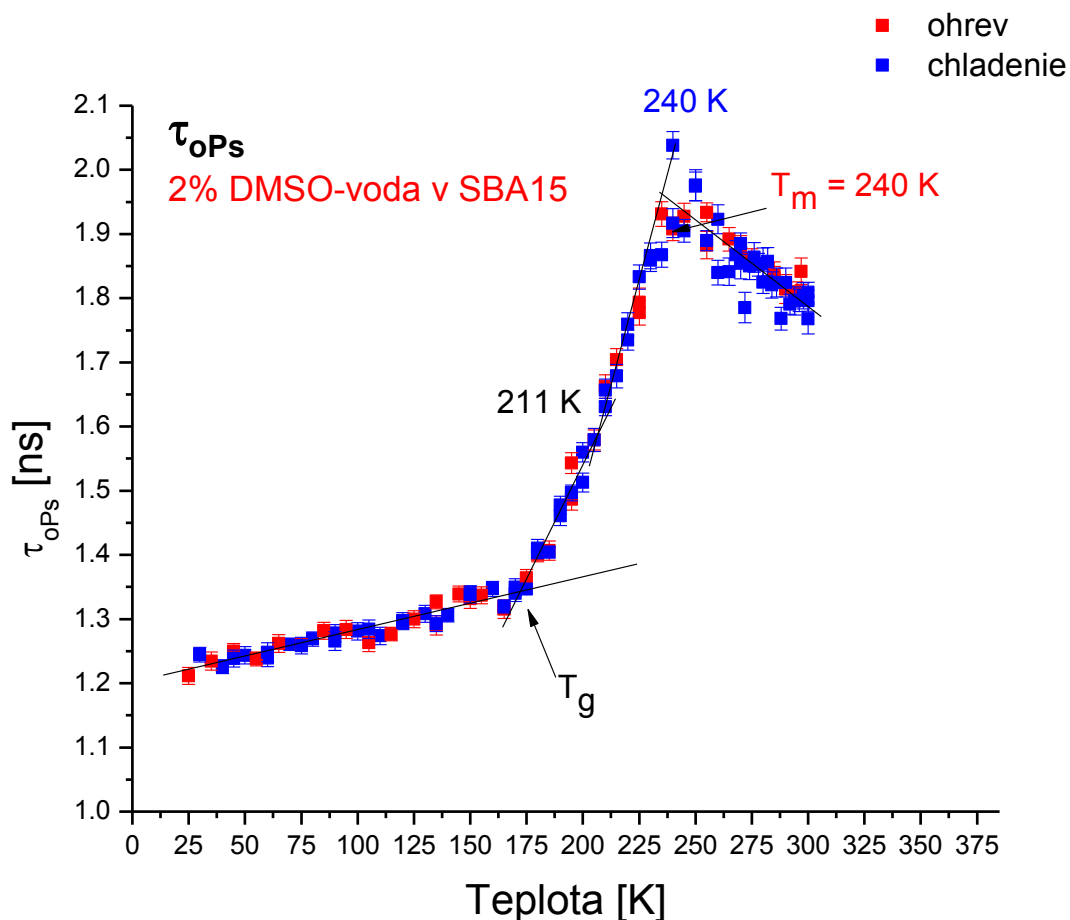
Matrica SBA-15 bola naplnená zmesou 2% DMSO-voda s koeficientom plnenia  $k=0,416$ . Protokol merania bol podobný ako u predošlých látok. Významné zlomové teploty sú uvedené v Tab. 14.

Tabuľka 14 Významné zlomové teploty pri ktorých dochádza k zmenám expanzie voľných objemov v zmesi 2%DMSO-voda v SBA-15

2% DMSO v SBA-15	$T_{\min} - T_{\max}$	T [K] <i>významné zlomové teploty</i>	$\tau_{oPs}(T)$ [ns]	s $\tau_{oPs}$	$I_{Ps}(T)$ [%]	s $I_{Ps}$
<b>ohrev</b>	23 - 297 K	$T_k = 240$ K ( $\pm 10$ )	1,902	0,013	28,773	0,115
		$T_g = 175$ K ( $\pm 11$ )	1,363	0,021	36,339	0,287
		$T_{ss} = 210$ K ( $\pm 23$ )	1,673	0,018	30,918	0,117
<b>chladenie</b>	300 - 25 K	$T_k = 240$ K ( $\pm 10$ )	2,036	0,013	27,111	0,315
		$T_{ss} = 211$ K ( $\pm 19$ )	1,618	0,014	33,059	0,243
		$T_g = 170$ K ( $\pm 5$ )	1,345	0,030	36,691	0,180

## Teplotná závislosť $\tau_{oPs}$ - 2% DMSO-voda v uväznenom stave

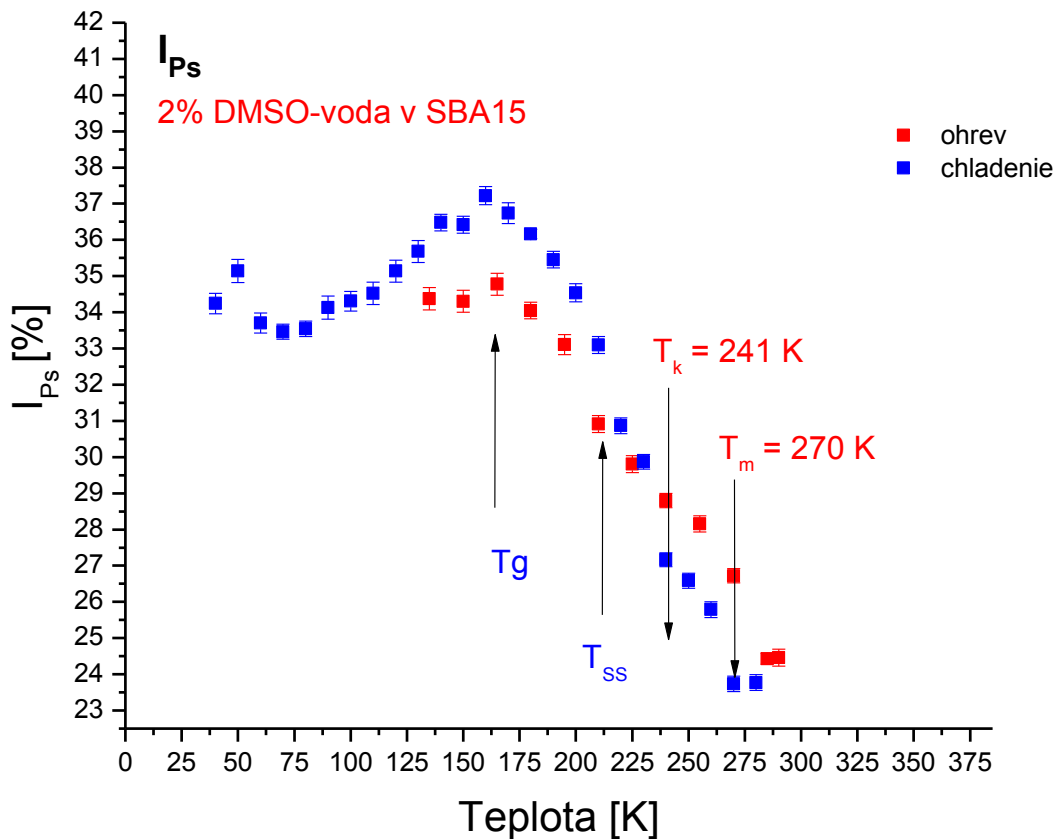
Teplotná závislosť zmesi 2% DMSO-voda v matrici SBA-15 bola meraná v dvoch cykloch (obr.6.25). Najprv sa vzorka schladila z izbovej teploty na teplotu 23 K a následne sa začala zahrievať. Pri nízkych teplotách do 160 K pozorujeme len mierny nárast dĺžky života oPs. Prvý výrazný zlom v teplotnej závislosti oPs je pri 160 K, ktorý zodpovedá teplote sklovitého prechodu. V oblasti podchladenej kvapaliny nad  $T_g$  je vidieť nárast, dokonca dvostupňový, voľných objemov s teplotou zmeny okolo 211 K až po teplotu  $T=240$  K, kedy dochádza k zastaveniu rastu. Túto teplotu možno považovať za prechod do kvapaliny s nízkou viskozitou, za touto prechodovou oblasťou nastáva pokles voľných objemov, podobne ako u čistej vody.



Obrázok 6.25 Teplotná závislosť dĺžky života  $\tau_{oPs}$  v zmesi 2% DMSO-voda v SBA-15

### Teplotná závislosť intenzity tvorby Ps $I_{Ps}$ - 2% DMSO-voda v uväznenom stave

V oblasti nízkych teplôt pozorujeme pri ohreve nárast intenzity s teplotou, ktorý dosahuje maximum v bode  $T_g$  okolo 165 K ( okolo 35%). Za týmto teplotným bodom intenzita klesá s pozorovaním jemných zmien v okolí teplôt, pri ktorých boli pozorované zmeny v priebehu  $\tau_{oPs}(T)$ . Na obrázku 6.26 je viditeľný rozdiel medzi cyklom ohrevu a chladenia posúvajúci sa do oblasti  $T_g$  a nad touto teplotou.

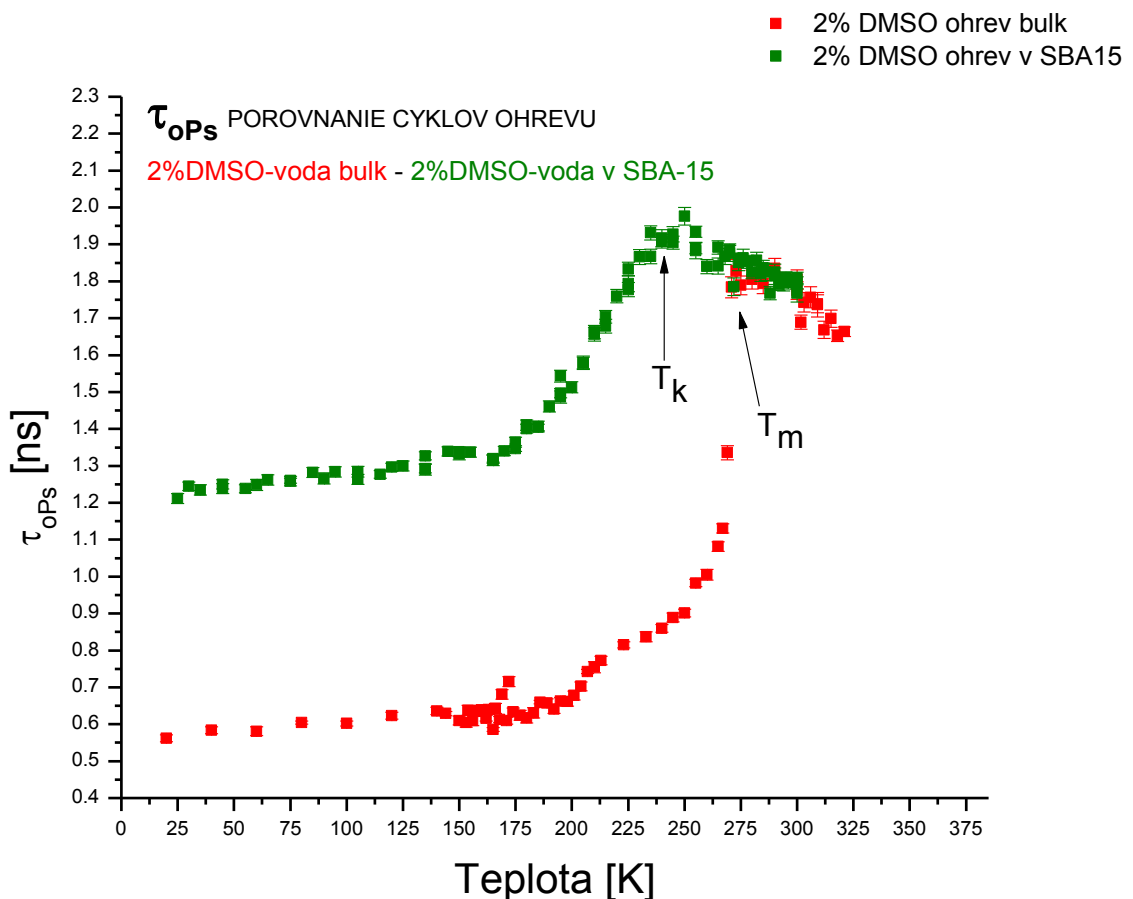


Obrázok 6.26 Teplotná závislosť tvorby Ps  $I_{Ps}$  v zmesi 2% DMSO-voda v SBA-15

## POROVNANIE HODNÔT - doby života $\tau_{ops}$ a intenzita tvorby Ps $I_{ps}$

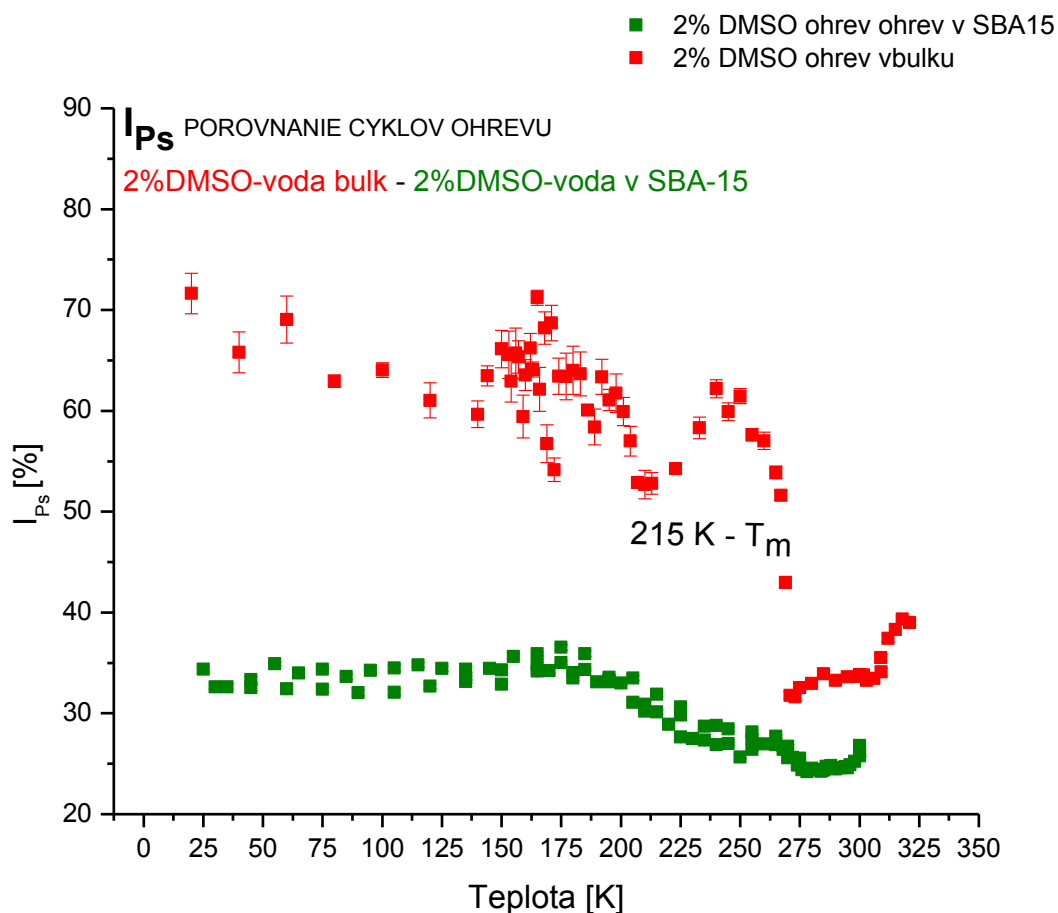
### Zmes 2% DMSO-voda v objemovom a v uväznenom stave

Pri porovnávaní výsledkov správania sa objemovej a uväznenej zmesi sa ukazuje, že v bulkovom stave má systém čiastočne amorfnú štruktúru pri nízkych teplotách, ktorej podiel sa „rekryštalizovaním“ pri cykle ohrevu znižuje. Avšak v uväznenom stave nedochádza ku kryštalizácii, ale uväznená zmes je amorfná (obr.6.27). Hysterézia medzi cyklom ohrevu a chladenia sa preukázala len v bulkovom stave, v uväznenom stave sa hodnoty  $\tau_{ops}$  medzi oboma cyklami dobre reprodukovali. Bod topenia  $T_m$  charakterizujúci prechod z kryštalického do kvapalného stavu je v uväznenom stave nahradený teplotou  $T_k$ , teplotou kde dochádza u podchladenej kvapaliny k poklesu viskozity (oblasť tvorby Ps bublín) a je posunutý k nižšej teplote o 31 K oproti bulkovému stavu.



**Obrázok 6.27** Porovnanie teplotnej závislosti dôb života v cykle ohrevu zmesi 2% DMSO-voda v bulku a v SBA-15. Štatistické chyby meraní pre krivky zmesi v objemovom aj uväznenom stave sú menšie ako značky na grafe.

Intenzita tvorby oPs je oveľa nižšia v matrici SBA-15 (len na úrovni okolo 35%) oproti objemovému stavu (obr.6.28). V objemovom stave má zložitejší priebeh pripomínajúci čistou vodu, zatiaľ čo v uväznenom stave nie je prítomný široký pík v oblasti teplôt 215 K -  $T_m$ .



**Obrázok 6.28** Porovnanie teplotnej závislosti intenzity tvorby Ps  $I_{Ps}$  v cykle ohrevu zmesi 2% DMSO-voda v objemovom stave a v SBA-15.

## 6.11 Zmes 1,8% DMSO-voda v objemovom stave

### Teplotné merania

Teplotná závislosť zmesi 1,8% DMSO-voda bola meraná v cykle ohrevu a pomalého chladenia. Protokol merania bol podobný ako u predošlých látok. Významné teploty a plôšky hysterézie vzniknutej medzi cyklom chladenia a ohrevu sú v uvedené v Tab. 15.

Tabuľka 15 Významné zlomové teploty pri ktorých dochádza k zmenám expanzie voľných objemov v zmesi 1,8% DMSO-voda v bulku

1,8 % DMSO bulk	$T_{\min} - T_{\max}$	T [K] významné zlomové teploty	$\tau_{oPs}(T)$ [ns]	s $\tau_{oPs}$	$I_{Ps}(T)$ [%]	s $I_{Ps}$
ohrev	20-317 K	$T_m = 271$ K ( $\pm 3$ )	1,857	0,025	28,397	0,185
		$T_x = 257$ K ( $\pm 28$ )	1,021	0,098	51,854	0,342
chladenie	148-271 K	$T_y = 260$ K ( $\pm 31$ )	1,957	0,87	27,154	0,018
		$T_g = 177$ K ( $\pm 7$ )	0,655	0,71	56,209	0,587

HYSTERÉZIA medzi cyklami ohrevu a chladenia - $\tau_{oPs}(T)$	teplotné rozhranie	hysterézná plocha(obr. 6.30)
	148 - 162 K	0,268 [ns.K]
	185 - 195 K	0,201 [ns.K]
	205 - 215 K	0,148 [ns.K]



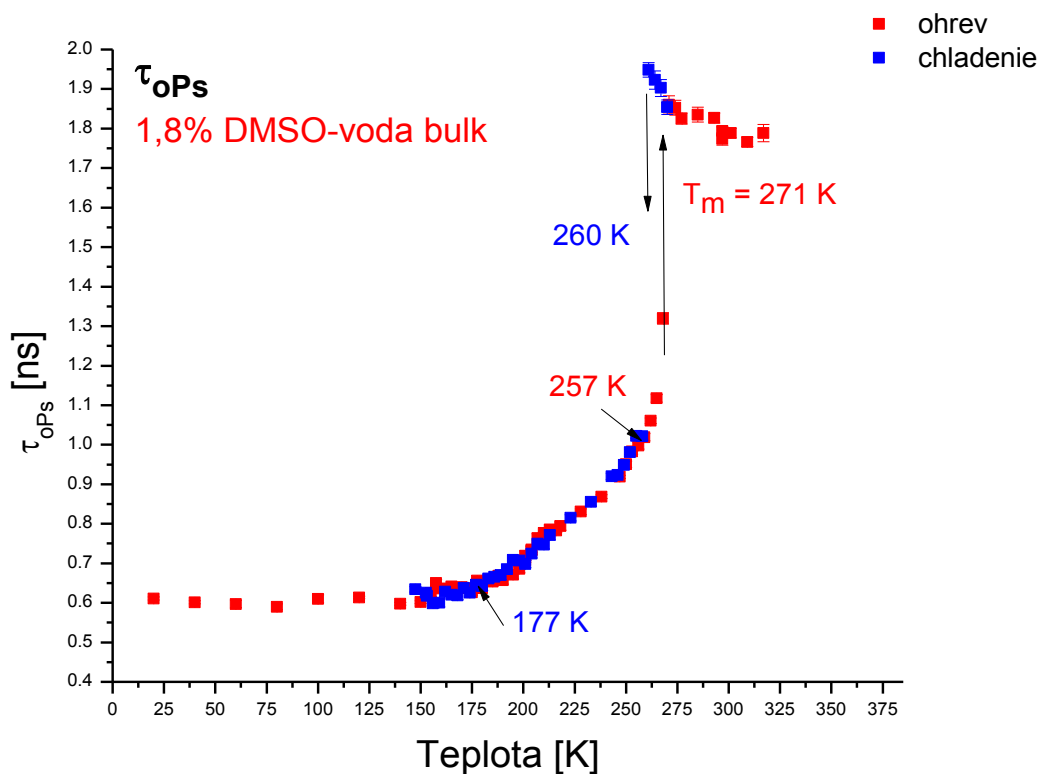
## Teplotná závislosť dôb života $\tau_{oPS}$ - 1,8% DMSO-voda v objemovom stave

Merania sa robili v cykloch chladenia a ohrevu s krokom 3K/8100s. Namerané hodnoty  $\tau_{oPS}$  a vzniknutá hysterezia pre objemový stav sú na obrázkoch obr. 6.29 a 6.30.

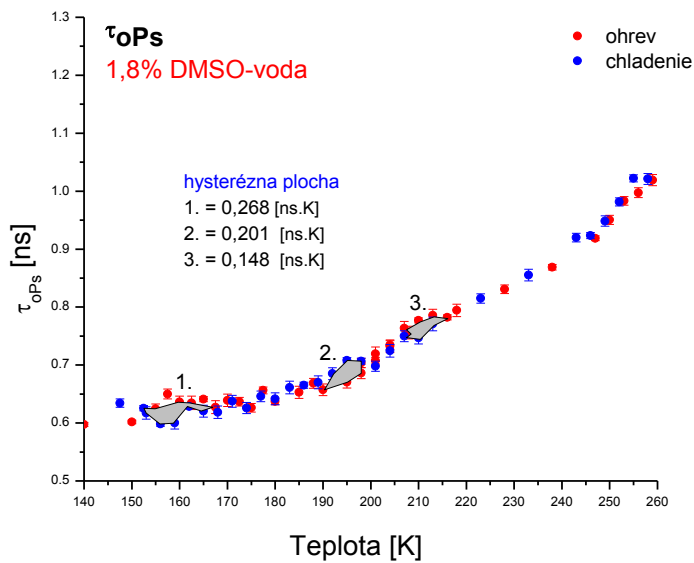
Merací protokol pre chladenie aj ohrev bol podobný ako u predošlých vzoriek. Z izbovej teploty sa vzorka chladila rýchlosťou maximálne 2,4 K/min na 20 K a potom začalo meranie anihilačných spektier v procese pomalého ohrevu. Na prechod do tesnejšie usporiadanej resp. čiastočne kryštalickej štruktúry bolo potrebné podchladenie pod teplotu cca 165 K, nad ktorou sa začal v oblasti 165-200 K strácať podiel amorfnej fázy pri rekryštalizácii. Dochádza tak k dodatočnej kryštalizácii v amorfných doménach. Fázový prechod topenia systému  $T_m=271$  K je posunutý len o 2 K k nižšej teplote oproti bulkovej vode, čo môžeme prisúdiť účinku DMSO.

Pri chladení vzorky dochádza k podchladeniu kvapalnej zmesi a jej kryštalizácii. Toto sa prejavilo prudkým poklesom dôb života ortopozitrónia, resp. zmenšením voľných objemov pri teplote 260 K, čo je typický prejav fázového prechodu. V procese chladenia ešte dochádza k čiastočnej amorfizácii štruktúry vzorky, ale len veľmi malej prejavujúcou sa podstatne zredukovanou hystereziou oproti zmesi s 10% a 2% koncentráciou DMSO. Táto čiastočná amorfizácia vzniká vplyvom kryoprotektívneho účinku DMSO.

Medzi krivkami chladenia a ohrevu vznikli 3 malé hysterezné plochy, ktoré predstavujú minimálny rozdiel v štruktúre látky vygenerovanej pri chladení a ohreve. Preto tu predpokladáme prítomnosť len veľmi malého podielu amorfnej fázy. Práve táto malá zmena koncentrácie (0,2%) [86] je zodpovedná za podstatnú zmenu v správaní sa vzorky. V dôsledku toho táto zmes stráca kryoprotektívne účinky [86] a viabilita buniek pri kryokonzervácii prudko klesá (Lakota 86,87] Zostáva otázka, aké procesy sú zodpovedné za takúto výraznú zmenu v tak nízkej koncentrácii kryoprotektívnej látky, ktorá spôsobí veľké zmeny v štruktúre zmesi pri kryokonzervácii. Najpravdepodobnejšie vysvetlenie tohto javu môže byť vplyv dôležitosti teplotnej oblasti 165-200 K práve v procese ohrevu. DMSO, táto prevažne amorfizujúca látka, v zmesi s vodou vytvára pri chladení časť amorfného objemu, (v závislosti od koncentrácie DMSO) a v inkriminovanej teplotnej oblasti podlieha preusporiadaniu štruktúry, čiastočne rekryštalizuje. Keďže pri 1,8% DMSO je rekryštalizácia minimálna, predpokladáme, že aj amorfnej fázy vzniklo pri prudkom chladení minimum.



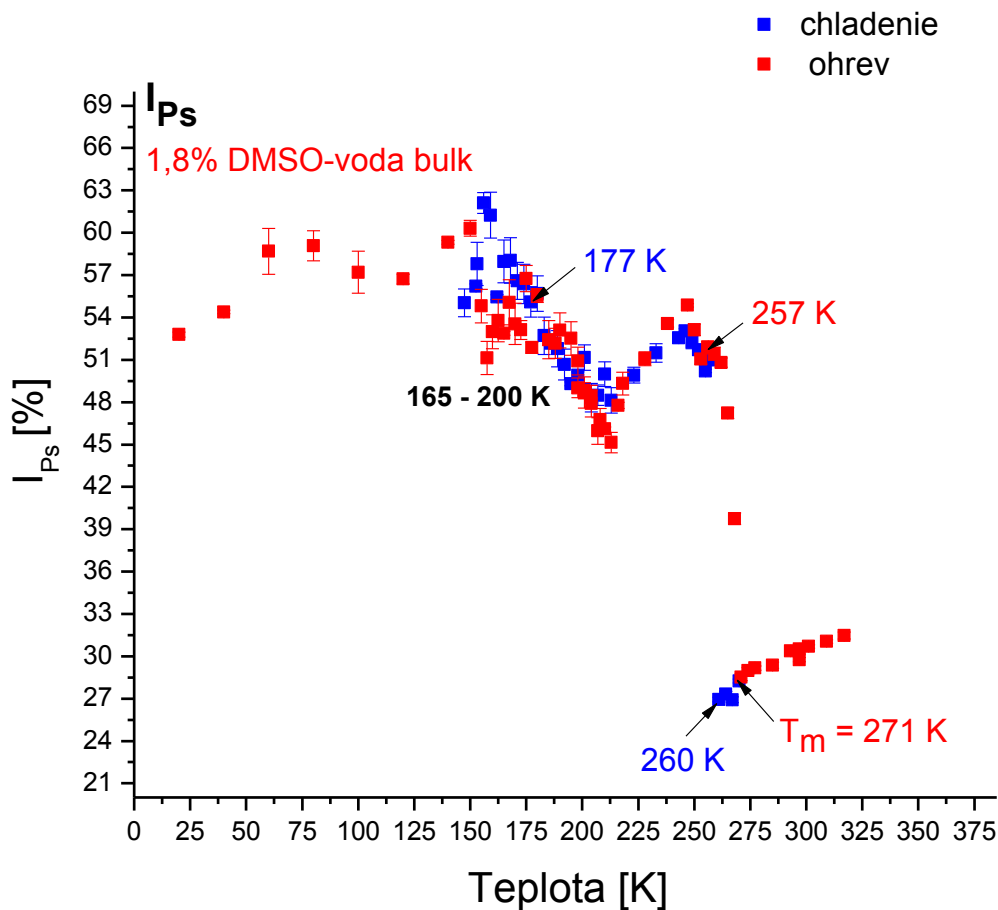
Obrázok 6.29 Teplotná závislosť dôb života  $\tau_{OPs}$  v zmesi 1,8 % DMSO-voda v objemovom stave



Obrázok 6.30 Hysterézne plochy medzi cyklom chladienia a ohrevu v zmesi 1,8 % DMSO-voda

## Teplotná závislosť intenzity tvorby Ps $I_{Ps}$ - 1,8% DMSO-voda v objemovom stave

Priebeh  $I_{Ps}$  v závislosti na teplote je na obr.6.31. Hoci je štruktúra systému aj priebeh  $\tau_{oPs}(T)$  veľmi podobné objemovej vode, ešte je tu viditeľný slabý vplyv kryoprotektívnej látky. Aj keď hysterezia v nízko-teplotnej oblasti mizne, stále je vidieť posuv  $T_m$  k nižšej teplote a oproti vode je intenzita tvorby Ps nižšia.



Obrázok 6.31 Teplotná závislosť tvorby Ps  $I_{Ps}$  v zmesi 1,8 % DMSO-voda v objemovom stave

## 6.12 Zmes 1,8% DMSO-voda v uväznenom stave

### Teplotné merania

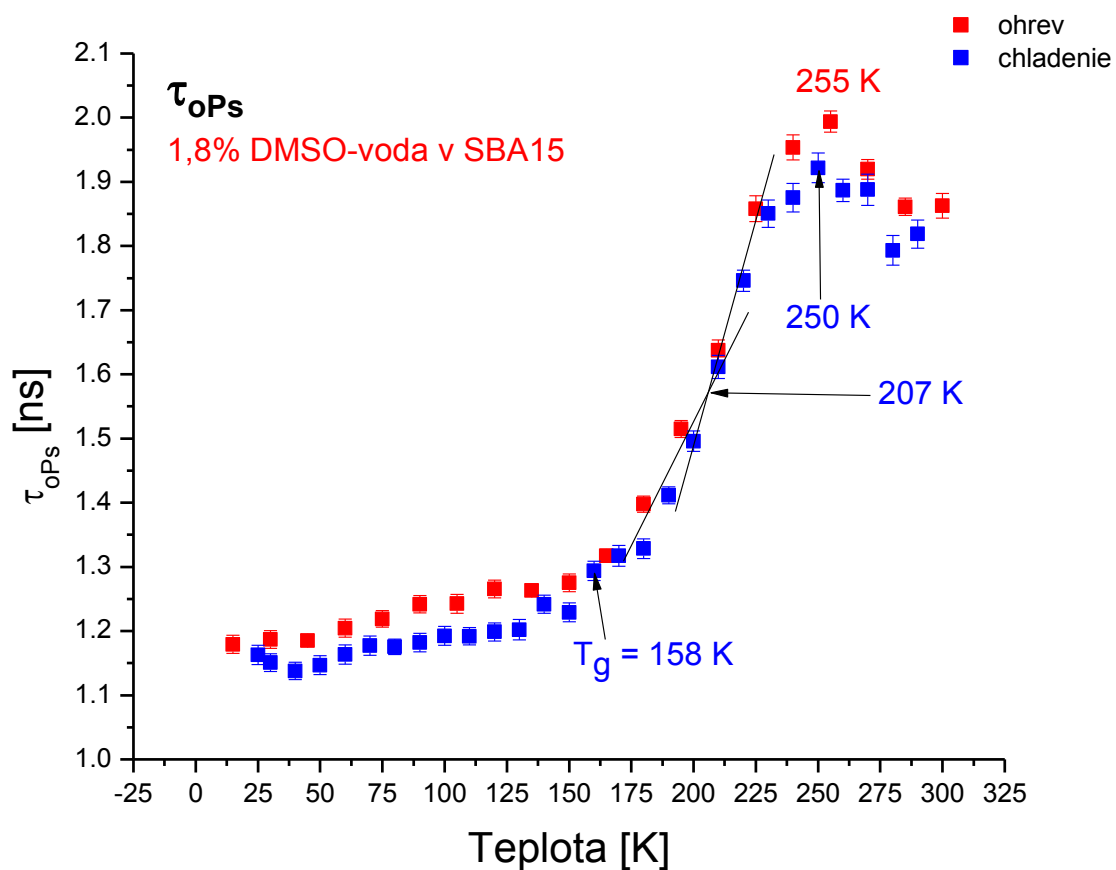
Matrica SBA-15 bola naplnená zmesou 1,8% DMSO-voda s koeficientom plnenia  $k=0,407$ . Merania sa robili v cykloch chladenia a ohrevu s krokom 3 K/8100 s. Protokol merania bol podobný ako u predchádzajúcich zmesí. Významné zlomové teploty sú uvedené v Tab. 16.

Tabuľka 16 Významné zlomové teploty pri ktorých dochádza k zmenám expanzie voľných objemov v zmesi 1,8%DMSO-voda v SBA-15

1,8 % DMSO v SBA-15	$T_{\min} - T_{\max}$	T [K] <i>významné zlomové teploty</i>	$\tau_{oPs}(T)$ [ns]	s $\tau_{oPs}$	$I_{Ps}(T)$ [%]	s $I_{Ps}$
ohrev	15 - 298 K	$T_m = 255$ K ( $\pm 12$ )	1,995	0,275	26,731	0,581
		$T_{ss} = 200$ K ( $\pm 10$ )	1,586	0,147	33,424	0,621
chladenie	23 - 288 K	$T_v = 250$ K ( $\pm 8$ )	1,922	0,282	26,080	0,589
		$T_{ss} = 207$ K ( $\pm 10$ )	1,570	0,198	31,122	0,522
		$T_g = 158$ K ( $\pm 7$ )	1,289	0,125	32,150	0,847

### Teplotná závislosť dôb života $\tau_{oPs}$ - 1,8% DMSO-voda v uväznenom stave

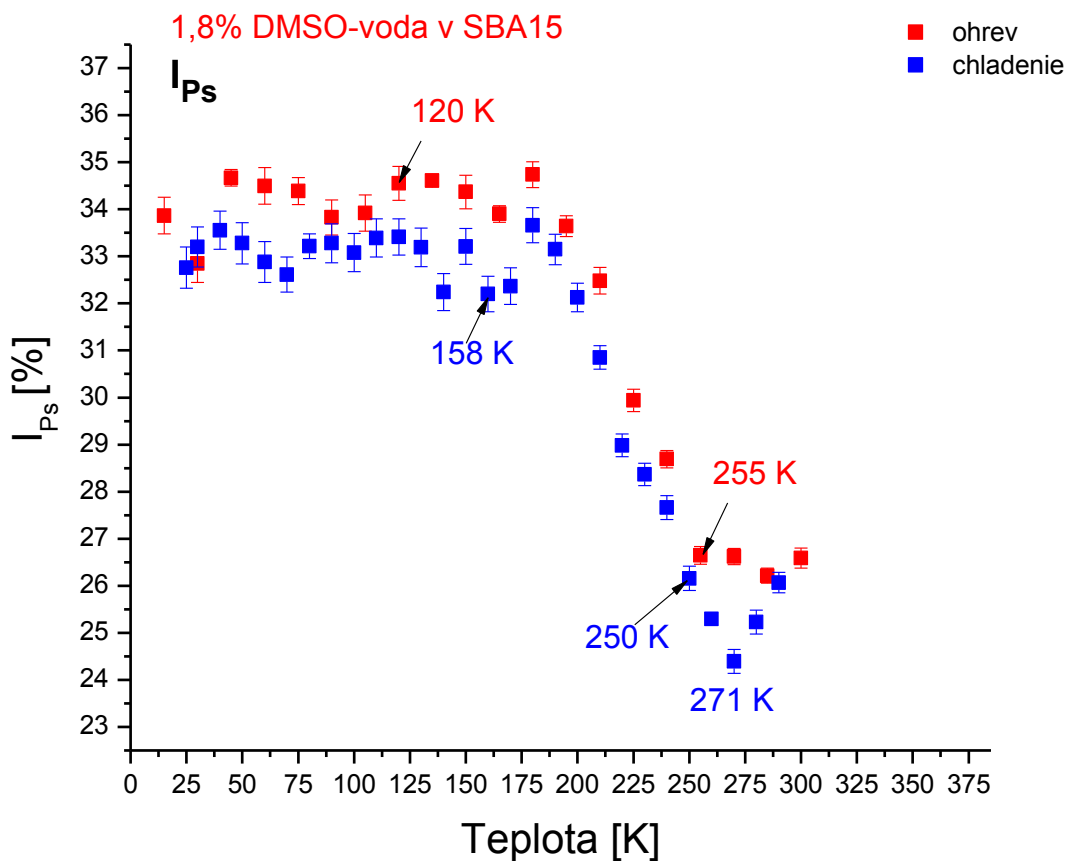
Obrázok 6.32 ukazuje hodnoty dôb života oPs, ktoré sa viac približujú k hodnotám čistej vody, preusporiadanie molekúl naznačuje lepšie usporiadanie štruktúry a menšie medzimolekulové priestory oproti koncentrácii 2% DMSO-voda v SBA-15.



Obrázok 6.32 Teplotná závislosť tvorby oPs IoPs v zmesi 1,8 % DMSO-voda v SBA-15

### Teplotná závislosť intenzity tvorby Ps $I_{Ps}$ - 1,8% DMSO-voda v uväznenom stave

Závislosť intenzity tvorby oPs na teplote môžeme rozdeliť do troch oblastí (obr.6.33). Rozoznávame tu oblasť tuhého stavu pod teplotou 158 K. V tejto oblasti vidíme rozdiel medzi cyklom ohrevu a chladenia. Nad teplotou  $T_g$  dochádza k prudkému poklesu intenzity tvorby Ps až po teplotu 271 K, kde intenzita dosahuje svoje minimum len na úrovni okolo 26%.

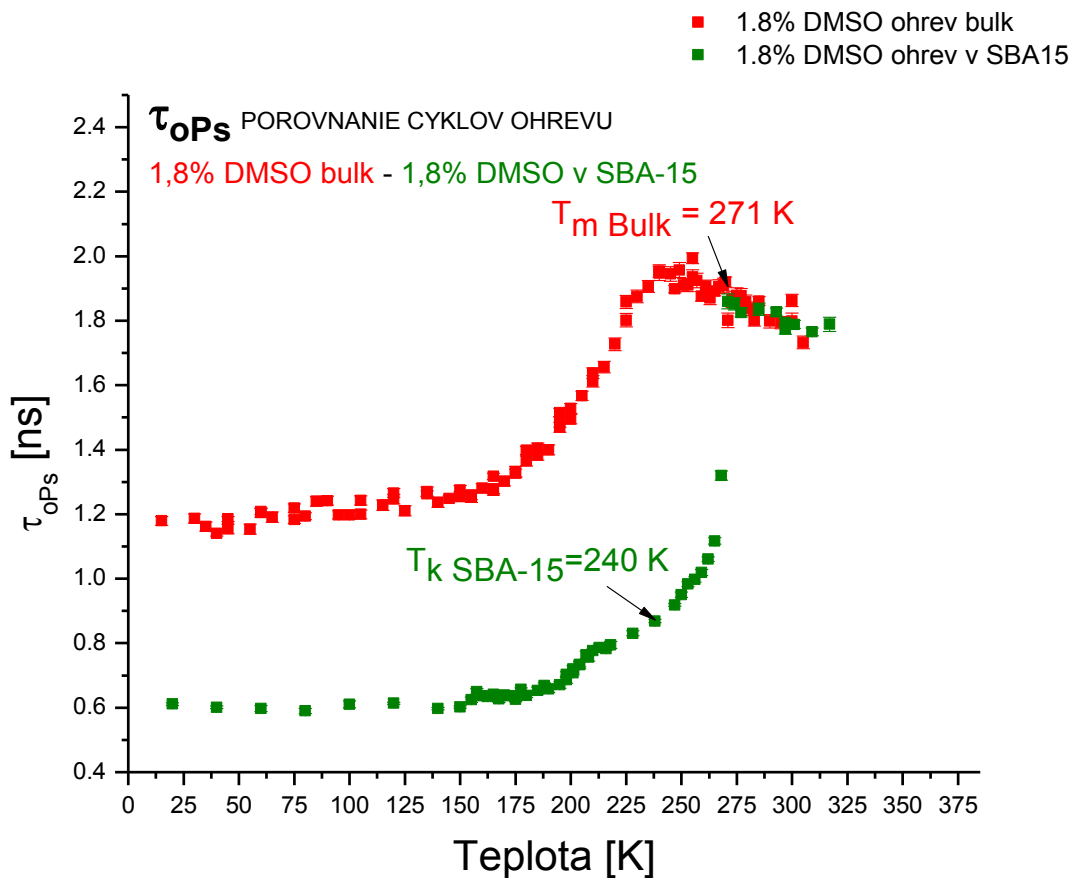


Obrázok 6.33 Teplotná závislosť tvorby Ps  $I_{Ps}$  v zmesi 1,8% DMSO-voda v SBA-15

## POROVNANIE HODNÔT - doby života $\tau_{3ops}$ a intenzita tvorby ps $I_{ps}$

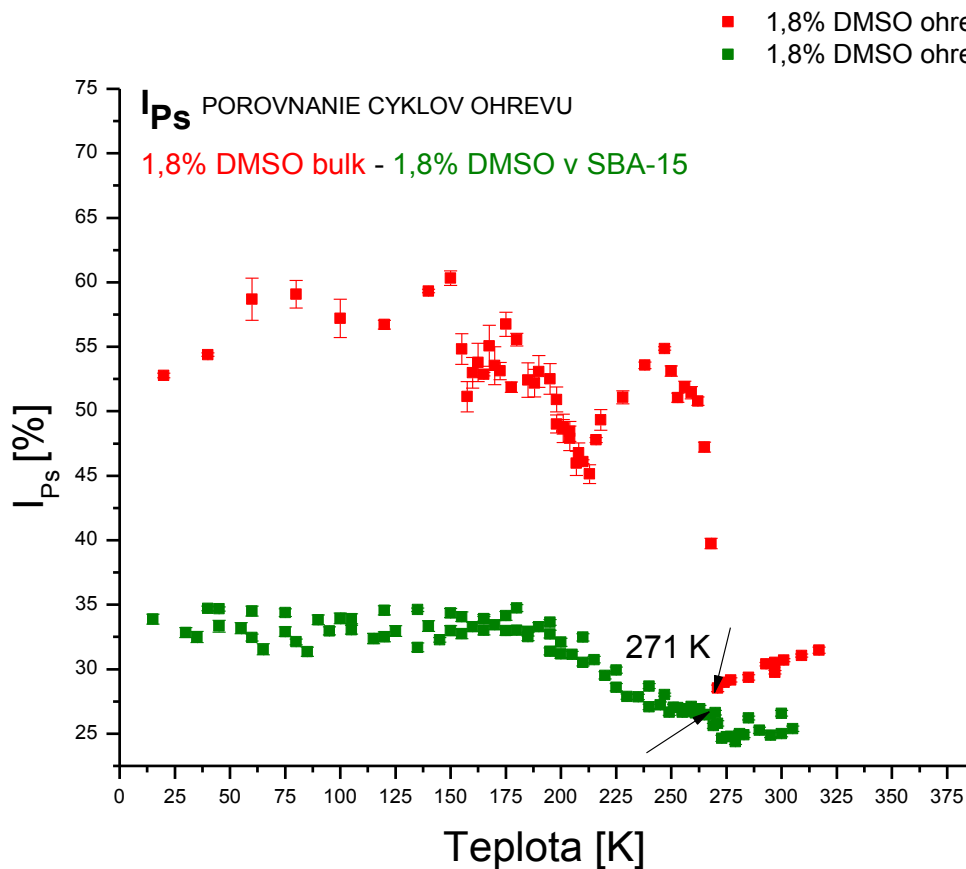
### Zmes 1,8 % DMSO-voda v objemovom a v uväznenom stave

Pri porovnávaní výsledkov správania sa objemovej a uväznenej zmesi sa ukazuje, že v objemovom stave má systém čiastočne amorfnú štruktúru pri nízkych teplotách, avšak v uväznenom stave nedochádza ku kryštalizácii, ale iba k amorfizácii štruktúry. Bod topenia  $T_m$  charakterizujúci prechod do kvapalného stavu je v uväznenom stave nahradený bodom  $T_k$  (začiatok oblasti plató) nachádzajúci sa v oblasti okolo 240 K, ich rozdiel je cca 31 K (obr. 6.34).



**Obrázok 6.34** Porovnanie teplotnej závislosti dôb života  $\tau_{0Ps}$  v cykle ohrevu zmesi 1,8 % DMSO-voda v bulku a v SBA-15. Štatistické chyby meraní pre krivky zmesi v objemovom aj uväznenom stave sú menšie ako značky na grafe.

Intenzita tvorby Ps je oveľa nižšia v matrici SBA-15 (len na úrovni okolo 35%) oproti objemovému stavu v oblasti nízkych teplôt bez výraznejších štruktúr okrem poklesu intenzity začínajúcej nad cca 190 K (obr. 6.35).



**Obrázok 6.35** Porovnanie teplotnej závislosti intenzity tvorby Ps  $I_{Ps}$  v cykle ohrevu zmesi 1,8 % DMSO-voda v bulku a v SBA-15. Štatistické chyby meraní pre krivky zmesi v uväznenom stave sú menšie ako značky na grafe.



# ZÁVER

## OBJEMOVÝ STAV

Metóda PALS preukázala, že je vhodná na sledovanie mikroštruktúrného voľného objemu vody, dimetylsulfoxidu a ich binárnych zmesí. Dokážeme ňou popísať procesy, ktoré prebiehajú pri tuhnutí a topení týchto kvapalín. Experiment s využitím metódy PALS prináša nové informácie pre techniku kryokonzervácie a napomáha objasniť mnohé empirické zistenia získané skúmaním vplyvu kryoprotektívnych látok na vodu v biologických štruktúrach.

Pri skúmaní voľnoobjemových charakteristík a prejavov voľných objemov v bulkovom stave týchto látok môžeme predpokladať, že pri chladiacom procese jednotlivých roztokov vzniká v objeme aj určitý podiel amorfnej časti, ktorý následne zväčšuje voľné objemy. Zvýšenie koncentrácie DMSO sa prejavilo aj zväčšením voľných objemov. Zmenšovanie voľných objemov sa pri znižovaní teploty neprejavuje rovnakou mierou, ale pod hranicou 205 K nastáva rýchlejšie klesanie s náznakom zložitejšieho preusporiadania štruktúry lokálneho voľného objemu v závislosti na množstve DMSO v zmesi. Je pravdepodobné, že aj pri chladení dochádza k pomalej kryštalizácii pod 200 K. Avšak v zmrznutom stave pod hodnotou 155 K by nemala nastať veľká zmena štruktúry, pretože tu nedochádza k zásadným zmenám voľných objemov a pod 140 K sa už voľné objemy prakticky nemenia.

Pri ohrievaní systému z nízkych teplôt sa prejavila hysterezia, ktorá je najvýraznejšia nad 165 K. Lokálny voľný objem pri ohreve nad touto teplotou je tesnejšie usporiadaný, čo prisudzujeme zväčšenému podielu kryštalických domén. Tieto domény sa tvoria rekryštalizáciou pri zvyšovaní teploty najmä v rozmedzí teplôt 165-200 K dôsledkom vplyvu DMSO premenením amorfnej časti systému. Závislosť lokálnych voľných objemov na teplote sa prejavuje ich zmenšovaním, pričom hodnoty sú nižšie ako pri chladení. Tým vzniká na grafe  $\tau_{oPs}(T)$  hysterézná rozdielová plocha, ktorú môžeme považovať za mieru straty amorfnej fázy a korelovať ju s kryoprotektívnym účinkom jednotlivých koncentrácií DMSO v zmesi (Tab. 17) [Lakota 86].

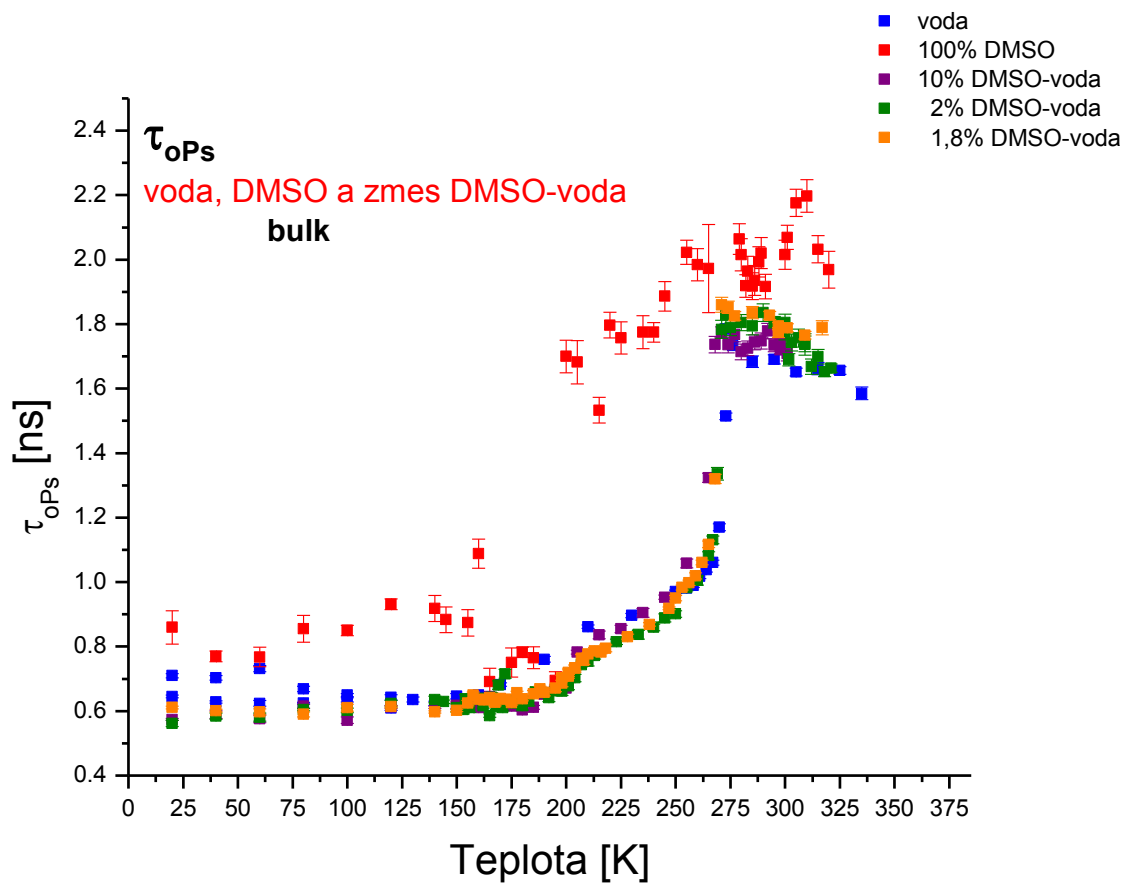
Tieto voľnoobjemové vlastnosti sledovaných zmesí ukazujú, že je nevyhnutné, aby ohrievanie vzorky bolo dostatočne rýchle, ak chceme zabezpečiť potlačenie kryštalizácie v danej teplotnej oblasti. Tým by sa vlastne simuloval efekt rýchleho rozmrazovania využívaného pri kryokonzervácii buniek. Rýchlym ohrevom zabránime tesnejšiemu usporiadaniu štruktúry a tým

zabráni tvorbe kryštálikov ľadu. Tak nenastane kryštalizácia, ktorá je nežiaducim javom v zmrazovacom procese biologických materiálov. Najväčie rozdiely medzi krivkami chladenia a ohrevu vidíme v roztoku 10% zmesi čo znamená, že táto koncentrácia obsahuje aj najväčší podiel amorfnej fázy na začiatku chladenia. Roztok 2% DMSO ešte vykazuje pomerne veľkú hystéziu, takže predpokladáme že obsahuje dostatočné množstvo amorfnej fázy, ktorá má kryoprotektívne účinky na vodu. Avšak koncentrácia 1.8% DMSO má hystéziu veľmi zredukovanú, a je tu viditeľný len minimálny rozdiel v štruktúre, ktorá sa vytvorila pri chladení a následnom ohreve vzorky. Predpokladáme preto, že táto štruktúra obsahuje už len veľmi malý podiel amorfnej fázy a teda má zanedbateľné kryoprotektívne účinky. Týmto zistením môžeme potvrdiť experimentálne hodnoty viability buniek [Lakota 86] v závislosti od koncentrácie kryoprotektívnej látky DMSO (Tab. 17, obr.7.1).

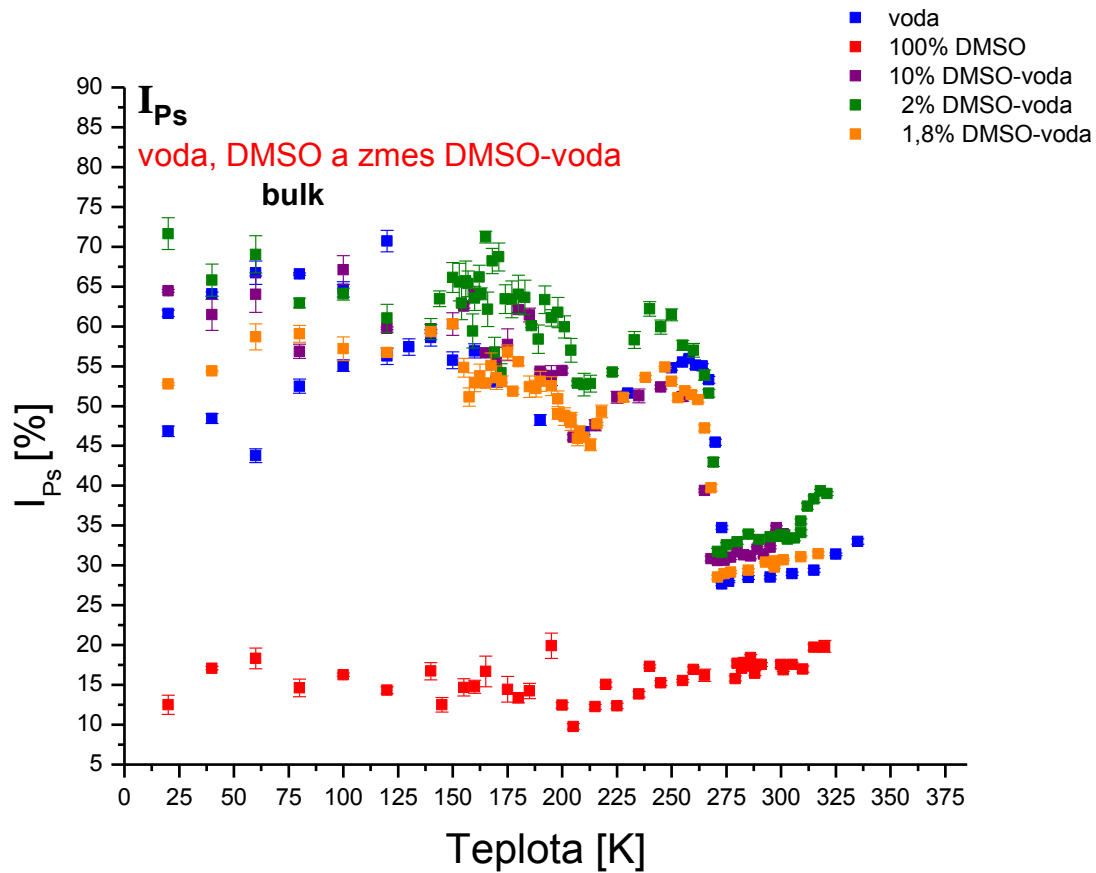
Je ďalšou otázkou, čo spôsobuje blokovanie kryštalizácie pri chladení a spúšťanie rekryštalizácie pri ohreve, aj keď by bolo správnejšie povedať „tesnejšieho usporiadania“, nakoľko nemáme údaje potvrdzujúce typ kryštalického stavu a jeho zastúpenia (napr. z XRD meraní). Významnú úlohu tu s veľkou pravdepodobnosťou zohrávajú pravidelné usporiadania na krátkych vzdialenostiach – klastre, ktoré predstavujú pravdepodobne zábranu v tvorbe väčších kryštálov ľadu v zmesiach obsahujúcich DMSO. Takéto preusporiadanie štruktúry naznačujú mnohé zlomy a zmeny v závislostiach  $I_{Ps}(T)$  a  $\tau_{oPs}(T)$  mimo známych teplôt ako je napríklad  $T_m$ .

**Tabuľka 17** Porovnanie plôch hystérie a viability kmeňových buniek v závislosti na koncentrácii DMSO v zmesi s vodou [86]

	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>H<sub>2</sub>O+DMSO</b>			<b>DMSO</b>
<b>Koncentrácia DMSO</b>	-	<b>1.8%</b>	<b>2%</b>	<b>10%</b>	<b>100%</b>
<b>Hysterézná plocha <math>\tau_{oPs}</math></b>	-	0,617 ns.K	4,524 ns.K	8,720 ns.K	-
<b>Viabilita buniek [Ján Lakota]</b>	-	33 %	58 %	75 %	-



**Obrázok 7.1** Porovnanie teplotnej závislosti dôb života  $\tau_{0Ps}$  v cykle ohrevu pre všetky skúmané látky v objemovom stave. Štatistické chyby meraní sú menšie ako značky v grafe v prípade vody a zmesi DMSO-voda.



Obrázok 7.2 Porovnanie teplotnej závislosti tvorby Ps  $I_{Ps}$  v cykle ohrevu pre všetky skúmané látky v objemovom stave

## UVÄZNENÝ STAV

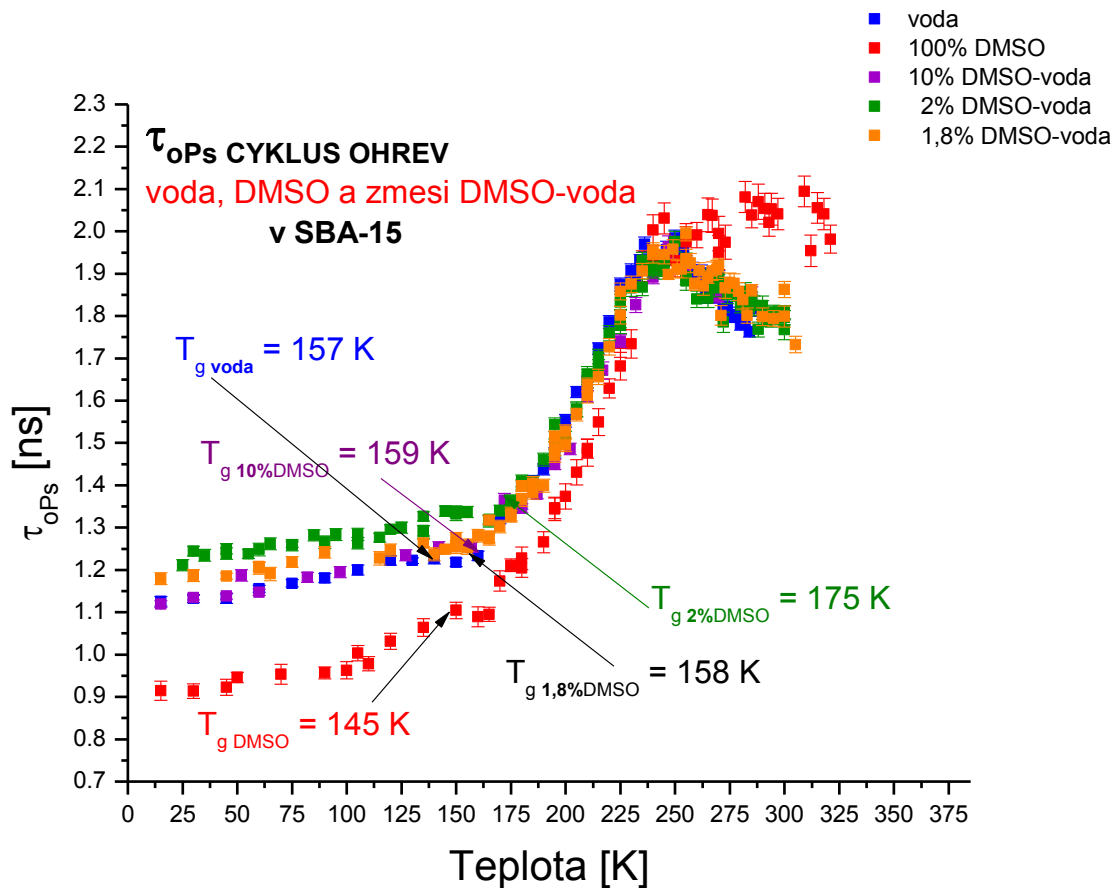
Uväznené systémy s mezopórmami o veľkosti 4 nm ukazujú v plnej miere dominanciu amorfného stavu v takomto uväznení ale zároveň ukazujú aj existenciu zmien v expanzii voľného objemu (obr.7.3) v okolí teploty 210 a zmeny v  $I_{Ps}(T)$  (obr.7.4) korešpondujúce so zisteniami experimentov s uväznenou vodou pomocou NMR v oblastiach 180-190 K a 220-230 K ktoré sú interpretované ako zmeny dynamiky molekúl v tejto teplotnej oblasti. To naznačuje dôležitý vplyv preusporiadania molekulovej štruktúry – klastrovej štruktúry.

V kvapalnom stave pre vodu a zmesi určuje priebeh dôb života dominantné zastúpenie vody s typickým poklesom  $\tau_{oPs}(T)$  s nárastom teploty. U DMSO je to však relatívne stabilná hodnota.

Doby života v sklovitom stave u DMSO su výrazne nižšie než u vody a zmesí. Zároveň čisté DMSO má náznaky väčšieho počtu zmien expanzie lokálneho voľného objemu oproti vode a sledovaným zmesiam. Ukazuje to na tesnejšie upakované molekuly čistého DMSO v mezopóroch v sklovitom stave ako aj komplikovanejšie prejavy štruktúry pri ohreve. Je otázkou ďalšieho skúmania, aká dynamika sa za tým skrýva,

Intenzity  $I_{Ps}(T)$  pre vodu, 1,8 a 2% DMSO majú veľmi podobné teplotné správanie s konštantným plateau a postupným poklesom zhruba od 180-200 K. 10% DMSO má správanie viac podobné ku čistému DMSO s minimom nad 250 K (čisté DMSO má okolo 240-250K) Absolútne hodnoty  $I_{Ps}(T)$  pravdepodobne závisia aj od koeficientu plnenia. Očakávali by sa nižšie hodnoty u 10% DMSO, avšak nižší koeficient plnenia u tejto vzorky pravdepodobne spôsobil dodatočné voľné objemy na rozhraní matrica-uväznená látka a tak aj vyššiu hodnotu  $I_{Ps}(T)$ .

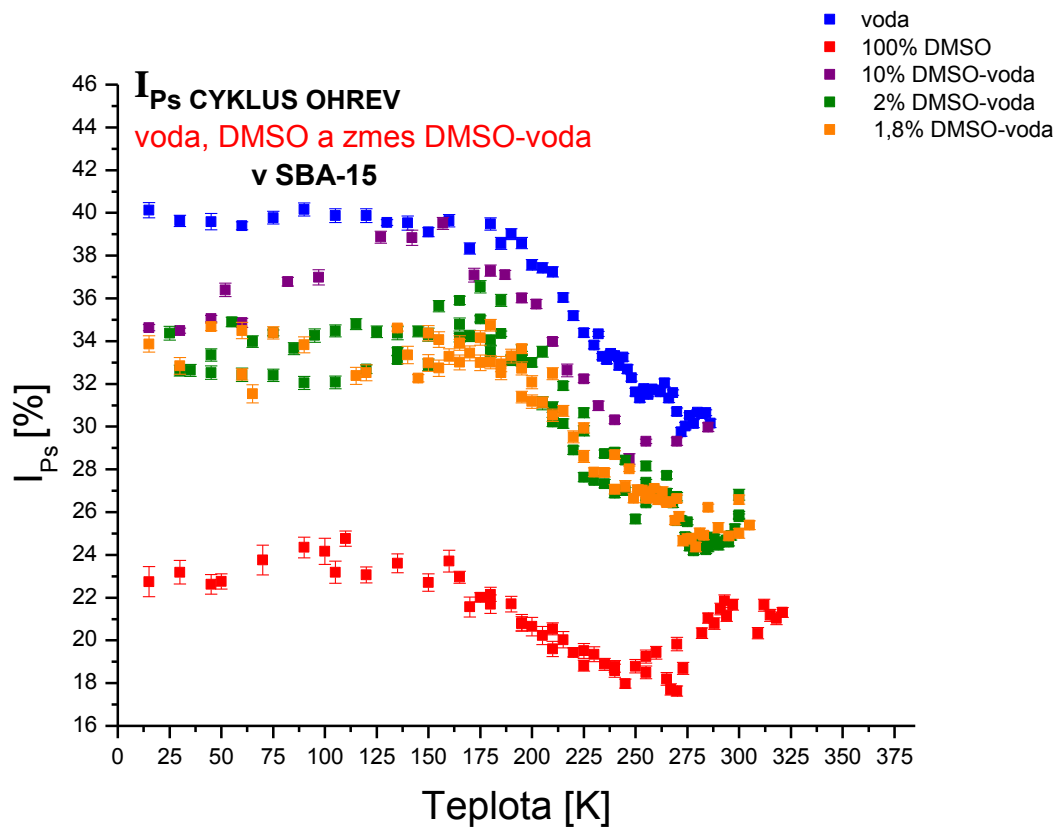
Tieto závery zároveň ukazujú smerovanie výskumu v ďalšom období. Je to porovnávanie výsledkov voľnoobjemových experimentov s výsledkami simulácií molekulovej dynamiky, sledovanie kryštalizácie vo väčších mezopóroch, kde kryštalizácia nie je úplne potlačená apod.



**Obrázok 7.3** Porovnanie teplotnej závislosti dôb života  $\tau_{OPs}$  v cykle ohrevu pre všetky skúmané látky v uväznenom stave v matici SBA-15. Štatistické chyby meraní sú menšie ako značky v grafe v prípade vody a zmesi DMSO-voda.

**Tabuľka 18** Hodnoty teplotných bodov v cykle ohrevu v závislosti na koncentrácii DMSO v zmesi s vodou v uväznenom stave v SBA-15

Koncentrácia	$T_g$	$T_{ss}$
$H_2O$	157 K ( $\pm 5$ )	210 K ( $\pm 21$ )
100 % DMSO	145 K ( $\pm 6$ )	195 K ( $\pm 11$ )
10% DMSO- $H_2O$	159 K ( $\pm 14$ )	208 K ( $\pm 6$ )
2% DMSO- $H_2O$	175 K ( $\pm 11$ )	210 K ( $\pm 23$ )
1,8 % DMSO- $H_2O$	158 K ( $\pm 7$ )	200 K ( $\pm 10$ )



**Obrázok 7.4** Porovnanie teplotnej závislosti intenzity tvorby Ps  $I_{Ps}$  v cykle ohrevu pre všetky skúmané látky v uväznenom stave v matrici SBA-15

## POUŽITÁ LITERATÚRA

- [1] DIRAC P. A. M.: Proc. Roy. Soc. A117, 610 (1928)
- [2] DIRAC P. A. M.: Proc. Roy. Soc. A118, 351 (1928)
- [3] DIRAC P. A. M.: Proc. Roy. Soc. A126, 360 (1930)
- [4] DIRAC P. A. M.: Proc. Cambr. Phil. Soc. 26, 361 (1930)
- [5] DIRAC P. A. M.: Proc. Roy. Soc. A133, 62 (1931)
- [6] ZGARDZIŃSKA B. K.: dizert. práca, Univerzita MCS, Fyzikálny ústav, Lublin, Poľsko (2008)
- [7] SÜVEGH K., MAREK T.: Positron Annihilation Spectroscopies. In: Vértes A., Nagy (2011)
- [8] FERREL R. A.: Phys. Rev. 110 (1958) 1355
- [9] SCHRADER D. M.-JEAN Y. C.: Positron and Positronium Chemistry, New York, Elsevier, (1988)
- [10] HIRADE T.: Material Science Forum, 363-365 248-253 (2001)
- [11] CZARNECKI A.- KARSHENBOIM S. G.: 14<sup>th</sup> International Workshop on High Energy Physics and Quantum Field Theory, Moskva (1999)
- [12] MILLS A. P. Jr.: Physical review letters 41, 1828 (1978)
- [13] VALLERY R. S.- ZITZEWITZ P. W., D. W. Gidley: Physical review letters 90, 203402 (2003)
- [14] MOGENSEN O. E.: The Journal of Chemical Physics 60 998 (1974)
- [15] BYAKOV N.M.- GOLDANSKIJ V.I.: Dokl. AN SSSR 219 663 (1974)
- [16] ORE A.: Univ. Bregen Arbok 1949, Naturv. Rekke No. 9 (1949)
- [17] MOGENSEN O.E.: The Journal of Chemical Physics. Vol. 60 998 (1974)
- [18] T. GOWOREK: Annales Univerzita MCS, Chemia, Vol. 69, Issue 1-2, Lublin, Poľsko 1 110 (2014)
- [19] STEPANOV S.V.-BYAKOV V.M.-ZVEZHINSKIY D.S.-G. Duplatre, et. al. : Positronium in a Liquid Phase: Formation, Bubble State and Chemical Reactions, Institute of Theoretical and Experimental Physics, Moscow 117218, russia (2012)
- [20] GARWIN R. L.: Physical Review 91, 1571 (1953)
- [21] CHUA K.C.Ng, H.T.- CHUNG C.Y.- LOKE C.H., et.al.: Applied Thermal Engineering 21, 16, 1631-1642 (2001)
- [22] TAO S.J.: The Journal of Chemicas Physics 56, 5499 (1972)
- [23] ELDRUP M., D. Lightbody, SHERWOOD J. N.:Chemical Physics 63, 51-58, (1981)
- [24] GOWOREK T., K. CIESIELSKI, JASINSKA B.: et. al., Chem. Phys. 230, 305 (1998)
- [25] CIESIELSKI K.-DAWIDOWICZ A.L.-GOWOREK T.-JASIŃSKA B.: Chem. Phys.Lett. 289 41-45 (1998)
- [26] JASIŃSKA B., A. E. Kozioł, T. Goworek: Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 210, 617 (1996)



- [27] FERRELL R.A.: Phys. Rev. 108, 167 (1957)
- [28] MOGENSEN O.E.-JACOBSEN F.M.. Chem. Phys. 73, 223 (1982)
- [29] STEPANOV S.V.-BYAKOV VM-GANGULY B.N., et.al: A molecular basis of the bubble model of positronium annihilation in liquids, Phys B 322:68–79 (2002)
- [30] BYAKOV V. M.- STEPANOV S. V., Rad. Phys. Chem. 58, 687 (2000)
- [31] LAËRTIUS Diogenes: probably 3rd century AD, Democritus, 9, 44
- [32] BATSCHINSKI A. J. Z.: Physik Chem , 84, 643-706 (1913)
- [33] J. Frenkel, Kinetic theory of liquids, Oxford University Press, London (1943)
- [34] DOOLITTLE J., Journal of Applied Physics 22, 1471-1475 (1951)
- [35] TURNBULL D.- COHEN M. H., Free-Volume Model of the Amorphous Phase: Glass Transition, The Journal of Chemical Physics 34(1):120-125, January (1961)
- [36] PUTA S. - NEMAT-NASSER S., Material Science and Engineering (2001)
- [37] GUPTA V. B.- BRAHATHEESWARAN C., Polymer , 32,1875-1884 (1991)
- [38] KUSMINS C. A. - KWEI T. K.: Diffusion in polymers, Academic London (1968)
- [39] VRENTAS J. S. - DUDA J. L.: Journal of Polymer Science, 15, 403-416 (1977)
- [40] COHEN M. H. - GREEST G. S., Phys Rev B, 20, 1077-1098 (1979)
- [41] ZDRAVKOV B.- Čermák J. J.- JANKU J., et.al: Kategorizace póru v porézních matricích, Chem.Listy 102, 434-438 (2008)
- [42] FISHER Michael E.: Definition of Thermodynamic Phases and Phase Transitions, University of Maryland Charles Radin, University of Texas, December (2006)
- [43] MAJERNÍK V., Anihilácia pozitronov a voľný objem v molekulárnych systémoch, dizertačná práca, FÚ SAV Bratislava (2010)
- [44] EHRENFEST P.: Proc Acad Sci, Amsterdam 36, 153 (1933)
- [45] HELDMAN D. R.- LUND D. B.-SABLIOV C.: Handbook of Food Engineering, Third Edition, CRC Press, pages 1194, ISBN 9781466563124 (2018)
- [46] KOVACS A.J: Journal of Polymer Science, 30, 131–147 (1958)
- [47] ZRUBCOVÁ J.: Štúdium vplyvu fyzikálnych parametrov na anihiláciu pozitronov v amorfných polyméroch, dizertačná práca, FÚ SAV Bratislava (2001)
- [48] ROOS Y. H.: Phase Transitions and Transformations in Food Systems, Handbook of Food Engineering, ISBN: 9780824753313 (2006)
- [49] SPERLING L. H., Introduction to physical polymer science, New York, ISBN 0-471-53035-2 (1992)
- [50] SLADE L.-LEVINE H.: Beyond water activity: recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety, Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 30:115-360 (1991)
- [51] SLADE L.- LEVINE H.: Glass Transitions and Interactions between Water and Food Structures, Adv Food Nutr Res 38, 103-269 (1995)

- [52] ROOS Y. H.: Melting and Glass Transitions of Low Molecular Carbohydrates. *Carbs. Res.* 238: 39-48 (1993)
- [53] ROOS Y. H., Phase transitions in food. San Diego CA: Academic Press, p. 361 (1995)
- [54] WUNDERLICH B. Basis of thermal analysis., Ed. Thermal characterization of polymeric materials. New York: Academic Press, p. 91-234 (1981)
- [55] SPERLING L. H., Introduction to Physical Polymer Science, 2nd ed. New York: Wiley, p. 594 (1992)
- [56] WHITE G. W.- CAKEBREAD S. H., The glassy state in certain sugar-containing food products, *International Journal of Food Science and Technology* 1 (1): 73-82 (2007)
- [57] KAREL M. (1985) Effects of Water Activity and Water Content on Mobility of Food Components, and their Effects on Phase Transitions in Food Systems. In: Simatos D., Multon J.L. (eds) *Properties of Water in Foods*. NATO ASI Series (Series E: Applied Sciences), vol 90. Springer, Dordrecht (1985).
- [58] FOX T.G.-FLORY P.J., *J.Phys. Chem.* 55 211 (1951)
- [59] DOOLITTLE A.K. , *J. Appl. Phys.* 22 1471 (1951)
- [60] SIMHA R.- SOMCYNSKY T.: *Macromolecules* 2, 342 (1969)
- [61] [http://home.zcu.cz/~bebrl/Fmm/uvod\\_do\\_kinetiky.doc](http://home.zcu.cz/~bebrl/Fmm/uvod_do_kinetiky.doc) (accessed: 15. 04. 2019)
- [62] HUBER P.: Soft matter in hard confinement: phase transition thermodynamics, structure, texture, diffusion and flow in nanoporous media, *Journal of physics. condensed matter: an Institute of Physics journal* (2015)
- [63] Findenegg G. H.- JAHNERT S.- AKCAKAYIRAN D,et.al.: Freezing and Melting of Water Confined in Silica Nanopores, *ChemPhysChem*, Vol. 9, Issue 18 (2008)
- [64] SIMIONESCO C. A.-COASNE B.-Dosseh G., et.al.: Effects of confinement on freezing and melting, *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing Ltd, Vol. 18, Number 6 (2006)
- [65] SPEEDY R. J.-ANGELL C. A.: Isothermal compressibility of supercooled water and evidence for a thermodynamic singularity at -45°C, *J. Chem. Phys.*, Vol. 65, Issue 3 (1976)
- [66] UNGER K. K.-F. REINOSO R.- Rouquerol J., et.al: *Characterization of Porous solids II* 1st Edition, Vol. 62, ISBN 9780080887487, Elsevier Science, Page Count 781 (1991)
- [67] ILLEKOVÁ E., KRIŠTIÁK J., MACOVÁ E., MAŤKO I., ŠAUŠA O.: Rearrangement of hexadecane molecules confined into the nanopores of a controlled pore glass using positron annihilation and differential scanning calorimetry, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 113 (3) (2013)
- [68] ISGRO T. A., SOTOMAYOR M., CRUZ-CHU E. R.: *Case Study: Water and Ice*, (2007)
- [69] BUCHAN G.: Ode to Soil, *Journal of soil and water Conservation*, Vol 65, no. 2 48A-54A (2010)

- [70] CHAPLIN M.: Water Structure and Science, <http://www1.lsbu.ac.uk/water/> (accessed : 08. 02. 2019)
- [71] GRANGER J.: The Chemistry of Water - H<sub>2</sub>O The Mystery, Art and Science of Water, <http://witcombe.sbc.edu/water/chemistrystructure.html> (accessed: 21. 01. 2019)
- [72] ALBERTS a kol.: Základy buňčné biologie (Úvod do molekulární biologie buňky), Espero, 740 strán, ISBN: 8090290620 (2005)
- [73] <https://cs.wikipedia.org/wiki/Viskozita> (accessed : 12. 03. 2019)
- [74] DEBENEDETTI P. G.: Supercooled and glassy water, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Volume 15, Number 45 (2003)
- [75] PETRENKO V. E.- GURINA D.L., ANTIPOVA M.L.: Structure of supercritical water: the concept of critical isotherm as a percolation threshold, *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 899-906 (2012)
- [76] ANTIPOVA M. L.-GURINA D.L.-PETRENKO V. E.: Structure of hydrogen-bonded associates in supercritical water under low and high pressures, *Russian Journal of Physical Chemistry* 449-453 (2013)
- [77] GALLI G.-PAN D.: A closer look at supercritical water, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110, 6250-6251 (2013)
- [78] KUHS W. F.- LEHMANN M. S.: The structure of ice-Ih, *Water Science, Reviews 2 Cambridge University Press*, pp. 1-66 (1986)
- [79] KUHS W. F.- LEHMANN M. S.: The structure of ice-Ih by neutron diffraction, *Journal of Physical Chemistry* pp 4312-4313 (1983)
- [80] SUN Ch. Q.- SUN Yi: The Attribute of Water: Single Notion, Multiple Myths, Springer Series in Chemical Physics 113, ISBN: 978-981-10-0178-9 (2016)
- [81] <http://www.enviweb.cz/79367> (accessed: 11. 03. 2019)
- [82] MOORE E. B.-MOLINERO V.: Structural transformation in supercooled water controls the crystallization rate of ice, *Nature* 479, 506-508 (2011)
- [83] KEUTSCH F. N.- FELLERS R. S.- BROWN M. G, et.al: Hydrogen bond breaking dynamics of the water trimer in the aqueous trimer in the liquid and water vibration zone, *Journal Am Chem Soc*, 123 (25): 5938-41 (2001)
- [84] WONG K. M.-MASTENBROEK S.- REPPING S.: Cryopreservation of human embryos and its contribution to in vitro fertilization success rates. *Fertil Steril.*; 102 (1) (2014)
- [85] FAHY G. M.- RALL W. F.: Assisted reproduction vitrification (user manual and troubleshooting guide) Informa Healthcare, London, p 1-20 (2007)

- [86] LAKOTA J.: Autologous stem cell transplantation with stem cells preserved in the presence of 4,5 and 2,2% DMSO (1995)
- [87] FUCHSBERGER P.-LAKOTA J.: High-dose chemotherapy and autologous peripheral stem cell transplantation in patients with relapsing malignant lymphomas - first experience in Slovak Republic, *Ann Oncol* 6, 197-198 (1995)
- [88] JACOB S. W., de la TORRE J. C.: *Dimethyl Sulfoxide (DMSO) in Trauma and Disease 1-st Edition*, CRC Press, ISBN: 9781138894624 (2017)
- [89] GOODSON N.: *The Structure and Use of Dimethyl Sulfoxide*, Honors theses, Ouachita Baptist University, part of the Chemistry Commons (1968)
- [90] MUHR A. H.- BLANSHARD J. M. V.: Effect of polysaccharide stabilizers on ice growth rate. *J Food Technol* 21, 683-710 (1986)
- [91] YAZDANI A.: *Inclusion Compounds of leucyl-alanine*, A Master Thesis, University of Guelph, Ontario, Canada (2011)
- [92] EHRlich L. E.- FEIG J. S. G.- Schiffres S. N., et.al.: Large Thermal Conductivity Differences between the Crystalline and Vitrified States of DMSO with Applications to Cryopreservation, Department of Mechanical Engineering, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, Pennsylvania, USA (2015)
- [93] ZHOU M.-CHENG K.: Investigation of Nonlinear Output-Input Microwave Power of DMSO-Ethanol Mixture by Molecular Dynamics Simulation, *Scientific Reports* 8, Article number: 7186 (2018)
- [94] KIEFER J.- EISEN K.- KIRCHNER B.: ChemInform Abstract: Hydrogen Bonding in Mixtures of Dimethyl Sulfoxide and Cosolvents, *ChemInform* 44 (25) (2013)
- [95] MATOUŠKOVÁ M.: Životaschopnost = viabilita, počet živých buněk, (accessed : 05. 04. 2019)
- [96] Baudot A.- ALGER L., BOUTRON P.: Glass-Forming Tendency in the System Water-Dimethyl Sulfoxide, *Cryobiology*, Volume 40, Issue 2, pages 151-158 (2000)
- [97] De VRIES J.: dizertačná práca, Technische universiteit Delft, Holandsko (1987)
- [98] Operating Instructions, Cryogenerator RW2, Leybold Vakuum GmbH, Cologne, Francúzsko (2001)
- [99] KANSY J., *Nuclear Instruments and Methods in Physics A* 374, 235, (1996)
- [100] ŠAUŠA O.-ISKROVÁ M.-SLÁVIKOVÁ B., et.al.: Positron annihilation in supercooled water and ice, *Materials Science Forum* 666: 115-118 (2010)
- [101] S.N. Bhat; A. Sharma: Vitrification and glass transition of water: insights from spin probe ESR". *Phys Rev Lett.* 95 (23) (2005)

- [102] ELDRUP M.- MOGENSEN O.E. -TRUMPY G., Positron lifetimes in pure and doped ice and water. *J Chem Phys* 57, 495-504 (1972)
- [103] MOGENSEN O.E.- ELDRUP M.: Vacancies in pure ice studied by positron annihilation techniques. *J Glaciology* 21, p. 85-99 (1978)
- [104] KOTERA K.- SAITO T., YAMANAKA T.: *Phys.Lett.A*345, p. 184-190 (2005)
- [105] STEPANOV S.V., V. M. Byakov, G. Duplâtre, D. S. Zvezhinskiy, Y.V.Lomachuk, *Phys. Status Solidi C*6 2476–2481 (2009)
- [106] ZGARDZINSKA B., GOWOREK T.: Search for premelting at the end of positron track in ice, *Physics Letters A*, Volume 378, Issue 11-12, p. 915-917 (2014)
- [107] ZALESKI R.: EELViS, 2009. <http://eelvis.sourceforge.net> (accessed 15. 06. 2011)
- [108] SHUKLA A.- PETER M.- HOFFMANN L.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 335, 310-317 (1993)
- [109] LIMMER D. T., CHANDLER D.: Phase diagram of supercooled water confined to hydrophilic nanopores, *The Journal of Chemical Physics* 137 (2012)
- [110] JELASSI K. J.- GROSZ T.- BAKO I., et al.: Structural studies of water in hydrophilic and hydrophobic mesoporous silicas: An x-ray and neutron diffraction study at 297, *J. Chem. Phys.* 134, 064509 (2011)
- [111] M. Sattig, S. Reutter, F. Fujara, M. Werner, G. Buntkowsky, M. Vogel. NMR studies on the temperature-dependent dynamics of confined water. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 16, 19229-19240 (2014)
- [112] MURTHY S. S. N.: Some Insight into the Physical Basis of the Cryoprotective Action of Dimethyl Sulfoxide and Ethylene Glycol, *Cryobiology*, Volume 36, Issue 2, Pages 84-96 (1998)
- [113] WONG D. B.- SOKOLOWSKY K. P.- EL-BARQHOUTH M. I., et.al: Water Dynamics in Water/DMSO Binary Mixtures, *The Journal of Physical Chemistry*, 116, pages 5479-5490 (2012)

## PUBLIKÁCIE

KAVETSKY, T. - ŠAUŠA, Ondrej - ČECHOVÁ, Katarína - ŠVAJDLENKOVÁ, Helena - MAŤKO, Igor - PETKOVA, T. - BOEV, V. - ILCHEVA, V. - SMUTOK, O. - KUKHAZH, Y. - GONCHAR, M. *Network properties of ureasil-based polymer matrixes for construction of amperometric biosensors as probed by PALS and swelling experiments*. In Acta Physica Polonica A, 2017, vol. 132, no. 5, p. 1515-1518. (0.469 - IF2016). (2017 - Current Contents, WOS, SCOPUS). ISSN 1898-794X. Typ: **ADCA**

MAŤKO, Igor - ŠAUŠA, Ondrej - ČECHOVÁ, Katarína - JESENÁK, Karol. Water in calcium-montmorillonite. In 1st Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference and 6th V4 and Thermoanalytical Conference. - Budapest, Hungary : Akadémiai Kiadó, 2017, p. 199. ISBN 978-963-454-098-4. Typ: **AFK**

KAVETSKYY, T.S. - ŠVAJDLENKOVÁ, Helena - KUKHAZH, Y. - ŠAUŠA, Ondrej - ČECHOVÁ, Katarína - MAŤKO, Igor - HOIVANOVYCH, N. - DYTISO, O. - PETKOVA, T. - BOEV, V. - ILCHEVA, V. *Swelling behavior of organic-inorganic ureasil-based polymers*. In NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics, 2018, p. 333-338. ISSN 1874-6500. Typ: **ADMB**

MAŤKO, Igor - ŠAUŠA, Ondrej - ČECHOVÁ, Katarína - JESENÁK, Karol. *Study of water in Ca-montmorillonite by thermal analysis and positron annihilation lifetime spectroscopy*. In Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, vol. 133, no. 1, p. 247 -254. (2.209 - IF2017). (2018 - Current Contents). ISSN 1388-6150. Typ: **ADCA**

ŠVAJDLENKOVÁ, Helena - ŠAUŠA, Ondrej - ČECHOVÁ, Katarína - BARTOŠ, Josef. *Dynamic free volume aspects of spin probe TEMPO in organic glass formers: polymer cis-1,4-poly(isoprene)*. In AIP Conference Proceedings : 9th International Conference on Times of Polymers and Composites, 2018, vol. 1981, art.no. 020056. ISSN 0094-243X. Typ: **ADMB**

BARTOŠ, Josef - ŠAUŠA, Ondrej - ŠVAJDLENKOVÁ, Helena - MAŤKO, Igor - ČECHOVÁ, Katarína. *Bulk and confined n-alkanes: n-undecane in unmodified vs modified silica gels by positron annihilation lifetime spectroscopy and electron spin resonance techniques*. Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 511, Pages 1-9, May 2019. Typ: **ADCA**