

AKADEMIA im. JANA DŁUGOSZA W CZĘSTOCHOWIE
WYDZIAŁ MATEMATYCZNO – PRZYRODNICZY



AGNIESZKA KOCELA

***Analiza nanostruktury polimerowych soczewek kontaktowych
z wykorzystaniem spektroskopii czasów życia pozytonów PALS***

Praca doktorska

wykonana w Zakładzie Badań Strukturalnych i Fizyki Medycznej

Instytutu Fizyki

Promotor:

dr hab. Jacek Filipecki prof. AJD

Promotor pomocniczy:

dr n. med. Witold Korzekwa

Częstochowa 2015

Składam serdeczne podziękowania:

Promotorowi, Panu dr hab. Jackowi Filipeckiemu prof. AJD

*za cenne uwagi, życzliwość i opiekę naukową
w trakcie powstawania niniejszej pracy,*

promotorowi pomocniczemu, Panu dr n. med. Witoldowi Korzekwie

za wskazówki, życzliwość oraz pomoc w pracy badawczej

oraz

Firmie Coopervision Ltd. Sp. z o.o. Oddział w Polsce

za udostępnienie soczewek kontaktowych do prowadzonych badań.

Dziękuję również

za pomoc w przeprowadzonych pomiarach i dyskusję wyników

na różnych etapach realizacji pracy:

Panu prof. dr hab. inż. Maciejowi Sitarzowi

(Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH);

Panu dr Rafałowi Miedzińskiemu

(Katedra Fizyki Ciała Stałego AJD);

Panu mgr inż. Wojciechowi Prochwiczowi

(Katedra Chemii Fizycznej AJD).

Spis treści

ABSTRACT	5
WSTĘP	6
1. Soczewki kontaktowe	8
1. 1. Rys historyczny	8
1. 2. Podział współczesnych soczewek kontaktowych – typy, rodzaje	11
1. 3. Model przepływu tlenu przez soczewki kontaktowe.....	16
2. Pozyton	21
2. 1. Anihilacja pozytonów	21
2. 2. Procesy, którym podlega pozyton w materii.....	25
2. 3. Atom pozytu.....	29
2. 4. Anihilacja pozytu	32
2. 5. Modele tworzenia pozytu.....	33
2. 5. 1. Model Øre	34
2. 5. 2. Model gniazdowy	35
2. 5. 3. Model kleksowy (kropelkowy)	37
2. 6. Modele anihilacji pick – off	38
2. 6. 1. Model swobodnej objętości.....	41
2. 6. 2. Model Tao-Eldrupa	44
2. 6. 3. Implementacje modelu Tao –Eldrupa	45
2. 6. 4. Model Tokio	46
2. 6. 5. Model ETLA	47
CEL I ZAKRES PRACY	49
3. Spektroskopia czasów życia pozytonów PALS	51
3. 1. Źródło pozytonów	51
3. 2. Charakterystyka spektrometru czasu życia pozytonów ORTEC	53
3. 3. Analiza numeryczna widm PALS	60
3. 4. Parametry modelu	65
4. Materiał badawczy i jego charakterystyka	67
4. 1. Materiały polimerowe jako szczególny rodzaj materiałów biomedycznych.....	67
4. 2. Charakterystyka materiałów hydrożelowych.....	69
4. 3. Charakterystyka materiałów silikonowo – hydrożelowych.....	73

5. Preparowanie próbek.....	76
6. Wyniki pomiarów anihilacyjnych oraz ich interpretacja.....	77
6. 1. Anihilacja ze stanu wolnego	82
6. 1. 1. Anihilacja pozytonów z elektronami w kationowych wakansach	82
6. 1. 2. Anihilacja pozytonów w wolnych objętościach molekularnych.....	84
6. 1. 3. Model pułapkowania pozytonów	85
6. 1. 4. Model dwustanowy	89
6. 2. Anihilacja ze stanu związanego	93
6. 3. Analiza trzeciej składowej życia pozytonów w kontekście tlenotransmisyjności.....	95
6. 4. Analiza trzeciej składowej życia pozytonów w kontekście modułu Younga	97
6. 5. Badania w obrębie dwóch rodzin materiałów hydrożelowych i silikonowo – hydrożelowych	99
7. Dodatkowe badania strukturalne metodami spektroskopowymi.....	104
7. 1. Spektroskopia UV-vis-NIR.....	105
7. 2. Spektroskopia MIR i Ramana	108
8. Badania mikroskopii skaningowej.....	112
9. Podsumowanie	115
10. Spis publikacji i konferencji autora	119
LITERATURA	123

Abstract

The major objective of the project is an attempt at explaining the effect of structural parameters on oxygen as the most important criterion for safe use of lenses. In order to achieve the objective, there was a complete study of methodology of the positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) technique carried out. The technique is designed to examine functional modification of the natural structure of nanogaps in modern polymer materials used in manufacturing hydrogel and silicone-hydrogel contact lenses. Additionally, there were also UV-vis-NIR, MIR and Ramana spectroscopic studies carried out in the project.

The most important results obtained in the project can be summed up as follows:

1. Analysis of the τ_1 component of the spectrum characterising the $p - P_s$ trapping annihilation, positron annihilation with free electrons or loosely attached in cation vacancies did not show any significant division between hydrogel and silicone-hydrogel lenses.
2. On the basis of interpretation of the τ_1 component characterising the annihilation connected with positron trapping in the existing free molecular volumes, a clear division was obtained between hydrogel and silicone-hydrogel lenses, which proves existence of higher molecular volumes in the silicone-hydrogel lenses.
3. An analysis of two-state positron trapping showed that the silicone-hydrogel lenses are distinguished by larger sizes of defects, in which annihilation occurs in relation to the silicone-hydrogel lenses and by higher rate of positron capturing by the defects.
4. Mathematical analysis of the third positron lifetime component, reflecting the “pick – off” trapping of $o - P_s$ by free volumes, provided clear information about geometrical parameters of free volumes. The hydrogel lenses are characterised by significantly smaller dimensions of free volumes in relation to the silicone – hydrogel lenses. A value of the f_v / C , i.e. the quotient of polymer free volume to macroscopic free volume is also higher for the silicone – hydrogel lenses.
5. One of the objectives of this project was examination of the results of physical studies in relation to medical aspects of biopolymers. The consequence of existence of larger free volumes and occurrence of larger numbers of free volumes in the silicone – hydrogel lenses is a higher oxygen-transmission coefficient, very important for correct functioning of the cornea in a human eye.
6. The UV-vis-NIR studies suggest one major conclusion that all the examined hydrogel and silicone – hydrogel contact lenses properly stop the harmful 245 nm ultraviolet radiation.
7. In the spectrum of each lens, MIR and Ramana spectroscopic studies showed a clear, characteristic peak for bending and stretching the O – H vibrations taking place in water particles.

WSTĘP

Poszukiwanie nowych materiałów dla zaawansowanych zastosowań medycznych tzw. biomateriałów, leży obecnie w sferze zainteresowania dużej ilości naukowców: fizyków, chemików, biologów, dla których zbieżne podejście interdyscyplinarne ewoluuje. W obecnych czasach nowoczesne materiały polimerowe stosowane do produkcji soczewek kontaktowych to materiały hydrożelowe i silikonowo-hydrożelowe, a ich właściwości fizyczne, chemiczne i biologiczne muszą być biokompatybilne z organizmem człowieka. Pomimo znacznego postępu, ciągle istnieje problem związany z ograniczeniem poziomu tlenu dostępnego dla rogówki i narażeniem oka na szkodliwe promieniowanie UV. Rogówka naszego oka podobnie jak cały organizm potrzebuje odpowiedniej ilości tlenu dla prawidłowego funkcjonowania. W związku z tym, że nie posiada ona własnych naczyń krwionośnych, pobiera tlen bezpośrednio z atmosfery. Oczywiście więc jest, że w momencie kiedy na rogówkę założymy soczewkę, to będzie ona ograniczać ilość docierającego tlenu. Stąd modyfikacja technologiczna, zarówno na poziomie struktury atomowej jak i struktury luk, jest kluczowym wymogiem do odniesienia sukcesu w produkcji biomateriałów polimerowych najnowszej generacji z przeznaczeniem do zastosowań medycznych. Znaczący postęp w tej dziedzinie ogranicza konieczność zapewnienia różnorodnych nano-mikro-mezomakro-strukturalnych badań naukowych i technik pomiarowych w zakresie odległości międzyatomowych. Powinny one obejmować różne metody doświadczalne, nie zawsze tradycyjne.

Rozdział 1 niniejszej pracy poświęcono teoretycznym aspektom dotyczącym soczewek kontaktowych. Zaprezentowano krótki rys historyczny powstania i ewolucji materiałów wykorzystywanych do produkcji soczewek kontaktowych. Poruszono również bardzo istotne dla prawidłowego funkcjonowania rogówki ludzkiego oka zagadnienie przepływu tlenu przez soczewki kontaktowe.

W rozdziale 2 opisano zjawiska anihilacji pozytonów. Wskazano na różnorodność procesów anihilacji pozytonów w badanej materii, potwierdzających możliwości poznawcze metody ale równocześnie komplikujących interpretacje wyników pomiarów.

Kolejne rozdziały dotyczą części eksperymentalnej. Rozdział 3 zawiera opis spektroskopii czasów życia pozytonów PALS. W celu przeprowadzenia poprawnej interpretacji widm anihilacyjnych, oprócz wykonanej serii pomiarów testująco-kalibrujących przeprowadzono pomiary, które umożliwiły poznanie profilu implatacyjnego pozytonów, dokładnie – określenie jaka część składowych czasowych widma to efekt anihilacji

pozytonów w badanych próbkach, a jaka w źródle. Ponadto, opisano zasadę działania skonstruowanego „automatu źródłowego”.

Badaniom poddano materiały polimerowe dwóch wiodących firm: Cooper Vision oraz Johnson&Johnson. Rozdział 4 poświęcono na charakterystykę materiałów hydrożelowych i silikonowo – hydrożelowych wykorzystanych w badaniach. Natomiast w 5 rozdziale opisano sposób preparowania próbek.

Efektom zastosowania metody pomiaru czasów życia pozytonów do charakteryzacji objętościowych defektów w materiałach polimerowych poświęcono rozdział 6. Metodologiczne podejście pozwoliło zinterpretować uzyskane wyniki parametrów anihilacyjnych w kontekście rezultatów uzyskanych innymi metodami badawczymi. Stwierdzono skuteczność pomiarów PALS w określeniu własności mikrostrukturalnych polimerów biomedycznych oraz udało się wyniki pomiarów powiązać z parametrami przepuszczalności tlenu, bardzo ważnymi dla prawidłowego funkcjonowania oka ludzkiego. Czułość metody pozwoliła wyodrębnić różnice w rozmiarach wolnych objętości i ilości wolnych objętości w materiałach hydrożelowych i silikonowo – hydrożelowych.

W rozdziale 7 zaprezentowano wyniki innych badań spektroskopowych tj. spektroskopii UV-vis- NIR, spektroskopii MIR oraz spektroskopii ramanowskiej.

Dodatkowo w rozdziale 8 zaprezentowano obrazy skaningowej mikroskopii elektronowej SEM w celu zaprezentowania struktury powierzchni soczewek kontaktowych hydrożelowych i silikonowo – hydrożelowych.

Skuteczna realizacja badań przyczyni się do rozwoju fizyki medycznej i będzie miała wpływ na eliminację chorób oczu np. zaćmy, z powodu działania na oko ludzkie szkodliwego promieniowania.

1. Soczewki kontaktowe

1.1. Rys historyczny

Pierwszym projektantem soczewek kontaktowych był jeden z najwybitniejszych umysłów renesansu – Leonardo da Vinci (1452 – 1519). W 1508 roku podał prawidłową koncepcję widzenia i projekt soczewki korekcyjnej mającej kontakt z rogówką. Jego pomysły wyprzedzały jednak możliwości techniczne czasów i pozostały w sferze projektów. Inny wybitny uczyony Kartezjusz (1596 – 1659) opracował w teorii soczewki korygujące, pokrywające rogówkę w postaci szklanego kulistego pojemnika względnie rurki wypełnionej cieczą. Opisane teoretyczne projekty można uznać za pierwsze soczewki nagałkowe. Dopiero angielski fizyk i lekarz Thomas Young (1773 – 1829) skonstruował działający model soczewek kontaktowych w postaci wypukłej soczewki zaopatrzonej w kołnierz z wosku wypełniony wodą. W 1820 roku brytyjski astronom, fizyk i chemik John F. W. Herschel (1792 – 1871) opracował technikę szlifowania szklanych soczewek, by nadać im idealny kształt, odwzorowujący powierzchnię gałki ocznej. Siedem lat później wynalazł soczewki kontaktowe składające się ze szklanych łusek wypełnionych żelatyną. W roku 1886 wybitny polski okulista Ksawery Gałęzowski pracujący w Paryżu zastosował u chorych tarczki żelatynowe nasączone lekiem [1].

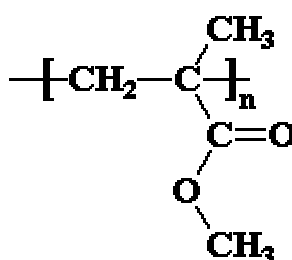
Za prawdziwego ojca soczewek kontaktowych uważany jest niemiecki specjalista od szkła - F. A. Müller (1864 – 1943) (jego ojciec Friedrich Adolf skonstruował szklaną kryolitową protezę gałki ocznej). Na zlecenie lekarza wykonał on w 1887 roku soczewkę, którą zaaplikowano choremu z zaćmą, jako ochronę przed wysuszeniem i utratą oka. Pacjent z powodzeniem korzystał z soczewki aż do śmierci w 1907 roku [2].

Rok po zastosowaniu soczewki wykonanej przez Müllera nastąpił gwałtowny rozwój tej techniki. Kolejno aż trzech wynalazców zaprezentowało swoje wersje szklanych soczewek kontaktowych. Byli to Niemcy Adolf Eugen Fick i Carl Friedrich Zeiss oraz Francuz Eugene Kalt. Tak produkowane soczewki były bardzo niewygodne oraz niebezpieczne, pacjenci mogli korzystać z nich zaledwie kilka godzin w ciągu dnia.

Znaczącego rozwoju szkielek twardówkowych dokonali w latach 1912 – 1948 Rohr, Heine, Csapody, Dallos, Obrig, Sulzer, Pagensteicher i Axenfelder. Zastosowano szkła skleralne szlifowane, często perforowane lub rowkowane, wprowadzono termoplastyczne techniki odlewnicze gałki. W roku 1936 Prof. Teissler z Bratysławy przedstawił na Zjeździe

Lekarzy Słowiańskich w Sofii szkła kontaktowe wykonane z celulozoidu, wyciskane za pomocą odpowiednich form metalowych [3].

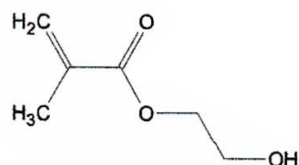
Od początku XX wieku rozpoczęły się intensywne prace nad wynalezieniem lepszego materiału dla soczewek kontaktowych, pozwalającego na ich komfortowe użytkowanie. W 1936 roku nastąpił przełom, gdy amerykański okulista William Feinbloom zastosował soczewki częściowo wykonane z plastiku. Rok później Istvan Gyorffy zwrócił uwagę na właściwości dopiero co wprowadzonego na rynek nowego materiału pleksiglasu, czyli polimetakrylanu metylu (PMMA), którego wzór strukturalny przedstawiono na rysunku 1 [2,3].



Rys. 1. Wzór strukturalny PMMA.

Rok 1947 uznawany jest za narodziny nowoczesnej soczewki kontaktowej. Opracowano wówczas model soczewki, która pokrywała jedynie samą rogówkę. Twórcą projektu okazał się Amerykanin Kevin Tuohy, choć w tym samym czasie niezależne badania prowadził również w Niemczech Heinrich Wöhlk. Na bazie ich doświadczeń powstały pierwsze twarde soczewki kontaktowe. Wytwarzane już na szerszą skalę, miały wiele zalet w porównaniu z soczewkami szklanymi, ale ich podstawowymi wadami była sztywność, obniżająca komfort użytkowania oraz brak przepuszczalności tlenu. Ten ostatni problem został zlikwidowany dopiero w 1975 roku po wynalezieniu gazoprzepuszczalnego materiału Boston. W kolejnych latach wprowadzone nowe, lepsze materiały (Menicon i Polycon), zaowocowały powstaniem sztywnych soczewek gazoprzepuszczalnych (RGP - *rigid gas permeable*) [4].

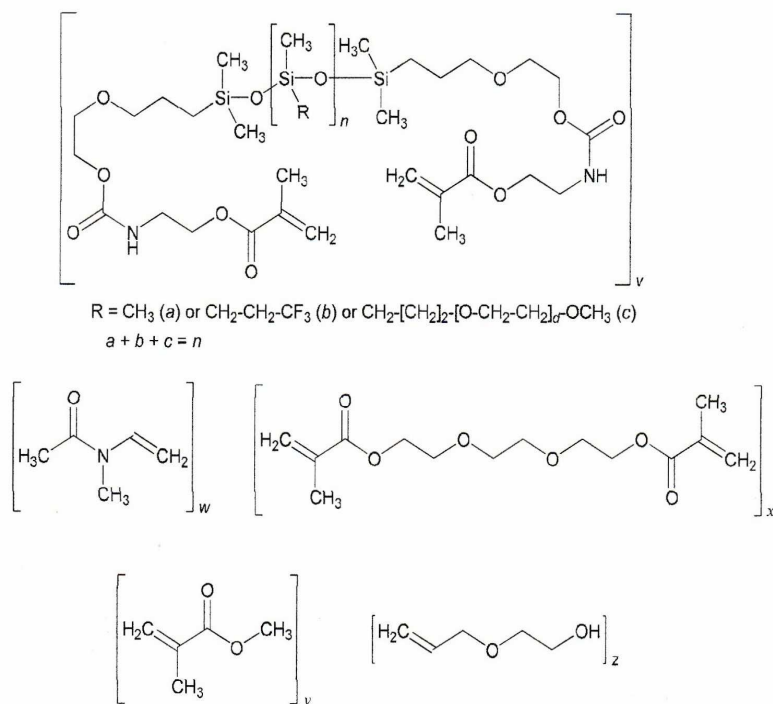
Kolejnym przełomem w historii soczewek kontaktowych było wynalezienie przez czechosłowackiego badacza Otto Wichterle oraz jego asystenta Drahoslava Lima przezroczystego żelu o nazwie hydroksyetylometakrylan (HEMA zsyntezowany przez Lima w 1945 roku) jak również opracowanie przez nich w 1960 roku metody produkcji miękkich soczewek kontaktowych. Rys. 2 prezentuje wzór strukturalny HEMA [4, 5].



Rys. 2. Wzór strukturalny HEMA.

Przy zdecydowanych zaletach związanych z miękkim i elastycznym materiałem, soczewki kontaktowe wykazywały wiele niedoskonałości. Pojawił się kolejny problem – odparowanie wody, a wraz z nim utrata stabilność parametrów optycznych, wysoka adhezyność dla bakterii, grzybów oraz innych zanieczyszczeń środowiskowych. Wprowadzona od 1971 roku, przez firmę Bausch & Lomb, udoskonalona formuła hydrożelowa na bazie polimerów i kopolimerów, szybko zdobyła popularność, wyprzedzając w sprzedaży soczewki RGP [5].

Soczewki hydrożelowe królowały na rynku medycznym i handlowym przez blisko 30 lat, aż do 1999 roku, gdy firmy Bausch & Lomb i CIBA VISION zaprezentowały soczewki PureVision i Night & Day, wykonane z nowoczesnego, materiału silikonowo-hydrożelowego (SiHy) przedstawionego na rysunku 3. Ostatecznie kolejne generacje materiału SiHy charakteryzują się bardzo dużą przepuszczalnością tlenu, oraz dzięki zawartości silikonu ograniczoną hydrofobowością, zachowując jednocześnie moduł sprężystości zbliżony do hydrożeli. Takie rozwiązanie zapewnia wysoki komfort i bezpieczeństwo użytkowania [6, 7].



Rys. 3. Wzór strukturalny Enfilconu materiału silikonowo-hydrożelowego III generacji [6].

1. 2. Podział współczesnych soczewek kontaktowych – typy, rodzaje

Ze względu na materiał, z którego są wykonane soczewki kontaktowe dzielimy na:

Soczewki kontaktowe twarde, nieprzepuszczalne dla gazu, wykonane są z tworzywa sztucznego, polimetakrylanu metylu (PMMA) – rys. 1. Producenci dokonują do podstawowego materiału monomery o większej gazoprzepuszczalności i lepszej zwilżalności powierzchni w celu zwiększenia komfortu noszenia i poprawy biokompatybilności z rogówką oka. Soczewki twarde charakteryzują się wysoką wytrzymałością, stabilnością kształtu, dobrymi własnościami optycznymi, odpornością na zanieczyszczenia powierzchni drobnoustrojami i osadami. Obecnie soczewki te wypierane są przez nowoczesne, wygodniejsze soczewki miękkie. Istnieje jednak grupa wad wzroku, których nie da się wyrównać z użyciem soczewek miękkich (niektóre postacie astygmatyzmu, wady budowy rogówki, krótkowzroczność złożona i inne). Komputerowa precyzja obróbki materiału pozwala na wykonanie soczewek indywidualnie dopasowanych do konkretnego pacjenta.

Soczewki kontaktowe twarde (sztywne), gazoprzepuszczalne (RGP), wykonane są z polimerów: CAB (cellulose acetate butyrate), akrylanu silikonowego lub fluorosilikonowego oraz polimerów fluorowych. Materiały wyróżniają się wysoką przepuszczalnością dla gazów, dużą zwilżalnością. Stosuje się je we wszystkich wadach wzroku.

Soczewki kontaktowe miękkie, które dzielimy na dwie podstawowe grupy:

- **miękkie soczewki hydrożelowe Hy;**
- **miękkie soczewki silikonowo – hydrożelowe SiHy.**

I. Miękkie soczewki hydrożelowe można podzielić jeszcze w zależności od łączenia z innymi polimerami jak również procentowej zawartości wody.

Soczewki hydrożelowe niskouwodnione (30 – 40 %) – materiał HEMA w połączeniu z hydrofilną grupą hydroksylową OH, polimer PHEMA (polimetakrylan 2 – hydroksylowy), często usieciowany z dwumetakrylanem glikolu etylowego EDGMA.

Soczewki hydrożelowe średniouwodnione (40 – 70 %) – kopolimery HEMA z innymi monomerami lub polimerami, np. PVP (poliwinylpirolidyna) lub NVP (N – winylpirolidyna) + MMA (metakrylan metylu).

Soczewki hydrożelowe wysokouwodnione (zawartość wody powyżej 70 %) – hydrożele bez HEMA, usieciowane poprzecznie z kopolimerami np. PVP (poliwinylopirolidyna) lub NVP (N –winylopirolidyna) + MMA (metakrylan metylu), BMA (metakrylan butylu).

II. Miękkie soczewki silikonowo – hydrożelowe

Obecnie na rynku istnieje tak duża grupa soczewek silikonowo – hydrożelowych, że w literaturze dzielone są na trzy grupy [7]:

Pierwsza generacja. Pierwsze soczewki silikonowo – hydrożelowe wykonane są z materiału Lotrafilcon A i Balafilcon A. Technologicznie wykorzystany został tu rozdział faz właściwy monomerom innymi słowy, hydrofilna i silikonowa faza zostały w materiale wyraźnie oddzielone. Lotrafilcon A, który należy do grupy 1 FDA, jest mieszaniną makromeru fluoroeteru i TRIS (trimethylsilyl). TRIS zwykle wykorzystywano do zamiany PMMA w sztywny materiał gazoprzepuszczalny. Producenci modyfikują TRIS przez dodanie do cząsteczki grup polaryzacyjnych, aby umożliwić połączenie z komponentami hydrofilowymi. W ten sposób powstał niskouwodniony i niejonowy materiał o współczynniku Dk 140. Parametr Dk w literaturze definiuje się jako tleno – przepuszczalność lub zamiennie przepuszczalność tlenu, będzie on bardziej szczegółowo opisany w dalszej części pracy. Balafilcon A znajduje się natomiast w III grupie FDA. W tym przypadku została wykorzystana technologia oparta tylko na modyfikowanych strukturach TRIS. Jest to jonowa, uwodniona soczewka o Dk = 99. Soczewki kontaktowe pierwszej generacji mają jednak swoje wady. Materiał jest twardszy od hydrożeli i mniej elastyczny, co może wywoływać powikłania mechaniczne. Silikon jest z natury hydrofobowy i soczewki mają gorszą zwilżalność, co może sprzyjać szybszemu powstawaniu osadów na soczewce.

Druga generacja. W kolejnych soczewkach producenci chcąc przełamać problemy zmniejszają ilość silikonu i zwiększają zawartość wody w celu zmniejszenia sztywności w materiałach. Dodają lubrykanty (preparaty na bazie wody, oleju lub silikonu) do soczewek lub do płynu, w którym soczewki są zanurzone. Zmniejszenie jednak zawartości silikonu skutkuje zazwyczaj zmniejszeniem tlenoprzepuszczalności, natomiast lubrykanty nie zawsze udaje się utrzymać w soczewce przez cały okres noszenia. Materiałami drugiej generacji są Galyfilcon A i Senofilcon A – łączą różne monomery i makrimery razem z wewnętrznym środkiem nawilżającym PVP poliwinylopirolidon). Galyfilcon A ma Dk = 60, natomiast Dk dla Senofilconu A wynosi 103.

Trzecia generacja. Najnowsze technologie nie opierają się ani na TRIS ani na bazie PVP. Materiał składa się z długich łańcuchów silikonu i dzięki temu nie trzeba dodawać dużo silikonu aby uzyskać wysoką transmisyjność tlenu. Mniejsza ilość silikonu w materiale powoduje, że soczewka jest bardziej miękka o niższym module Younga zwiększając komfort noszenia. Wiązania wodorowe łączą silikon z molekułami wody i dzięki temu materiał jest naturalnie zwilżany, woda utrzymuje się w strukturze soczewki. Nie trzeba stosować dodatkowych środków nawilżających, pokryć lub obróbki powierzchni znanych z poprzednich generacji soczewek silikonowo – hydrożelowych. Najnowsze technologie przełamują ograniczenia soczewek silikonowo – hydrożelowych. W poprzednich generacjach soczewek silikonowo – hydrożelowych jeśli zwiększaliśmy ilość wody i jednocześnie zmniejszaliśmy zawartość silikonu, to spadała transmisyjność tlenu materiału. Soczewki trzeciej generacji zawierają dużo wody i jednocześnie przepuszczają dużo tlenu. Materiałem najnowszej generacji jest Comfilcon A z tlenotransmisyjnością 160 Dk/t.

Poza obszernym podziałem soczewek kontaktowych ze względu na materiał z którego zostały wykonane istnieją jeszcze inne.

Podział soczewek kontaktowych ze względu na zastosowanie [1, 2, 3]:

Soczewki korekcyjne stanowią najpopularniejszą i najczęściej stosowaną grupę soczewek, która służy do poprawy jakości widzenia i wyrównywania wad wzroku. Wśród soczewek korekcyjnych wyróżniamy:

- **soczewki sferyczne** – stosowane do korekcji dalekowzroczności lub nadwzroczności. Wcześniej bardzo duża wada wzroku stanowiła przeciwwskazanie do stosowania soczewek kontaktowych. Obecnie soczewki zapewniają wyrównywanie wad wzroku w zakresie od – 25 D dla krótkowidza do + 25 D dla dalekowidza.
- **soczewki asferyczne** - rozróżnienie na soczewki kontaktowe asferyczne i sferyczne odnosi się nie do rodzaju wady wzroku (jak w przypadku szkieł okularowych) ale do rodzaju konstrukcji soczewki, która wpływa na grubość soczewki i jej dopasowanie się do powierzchni oka. Współcześnie większość soczewek kontaktowych miękkiach to soczewki asferyczne. Przedtem częściej produkowane były soczewki sferyczne, ale konstrukcja hydrożelowa pozwoliła na zminimalizowanie grubości soczewki, a dodatkowo wprowadzenie takiego kształtu soczewki, który lepiej odpowiada zapotrzebowaniu oka. Ważną zaletą jaką ma soczewka kontaktowa asferyczna jest

naniesienie na całą soczewkę mocy, co zapewnia lepszą widoczność dla pacjenta. W każdym punkcie, soczewka asferyczna ma jednakową moc, przez co, nawet jeśli przesunie się odrobinę na powierzchni oka, pacjent nie odczuwa dyskomfortu. Soczewka kontaktowa asferyczna dokładniej ogniskuje promienie świetlne, co wpływa na poprawę jakości widzenia, w porównaniu do soczewek sferycznych.

- **soczewki toryczne** – tzw. soczewki cylindryczne używane do korekcji wad wzroku związanych z astygmatyzmem - wada wzroku polegająca na zaburzeniu tzw. symetrii obwodowej oka, co skutkuje nieostрым widzeniem w niektórych obszarach pola widzenia. Osoby, u których stwierdzono astygmatyzm, nosząc zwykle soczewki kontaktowe sferyczne, będą widziały świat w sposób zniekształcony – stąd konieczność przepisania soczewek które mają dwie wartości – zarówno sferyczną, jak i cylindryczną. Jedna występuje w przekroju poziomym soczewki, druga – pionowym. Przy takich wadach jak nadwzroczność czy krótkowzroczność, soczewki cylindryczne wtapiane są w sferyczne, tworząc jedną soczewkę kontaktową toryczną.
- **soczewki progresywne** – znajdujące zastosowanie w korekcji presbiopii (czyli starczowzroczności), która wynika z fizjologicznego, związanego z wiekiem (ok. 50 rż.) zmniejszenia zdolności akomodacji oka i objawia się pogorszeniem widzenia z bliskiej odległości. Soczewki progresywne to soczewki dwuogniskowe, obecnie w sprzedaży są trzy podstawowe rodzaje kontaktowych soczewek progresywnych. Pierwsza ich forma to soczewka kontaktowa podzielona poziomo na dwie części o różnych ogniskowych. Druga to podział centryczny – środkowa część soczewki służy do patrzenia z bliska, dalsza, do dali. Najnowszą formą soczewek progresywnych są soczewki dwuogniskowe, które w obrębie źrenicy mają obie ogniskowe, czyli jednocześnie można patrzeć w dal i czytać.

Soczewki lecznicze to soczewki terapeutyczne stosowane w schorzeniach, urazach, stanach pooperacyjnych stosowane jako opatrunek, są nośnikami leków.

Soczewki kosmetyczne to specyficzny rodzaj soczewek, który może łączyć właściwości korekcyjne z ingerencją w kolor lub wygląd oczu. Istnieją soczewki kosmetyczne protetyczne, które dzięki nadrukowi są w stanie zamaskować brakującą część tęczówki czy odtworzyć wyblakłą, niemal niewidoczną tęczówkę. Użytkownikami soczewek kosmetycznych są więc najczęściej ludzie młodzi, z wadami lub bez, chcący zmienić swój

image lub zwrócić na siebie uwagę oraz pacjenci po urazach lub chorobach, które zniekształciły wygląd ich oczu.

W literaturze można spotkać podziały soczewek kontaktowych według grup FDA (ang. *Food and Drug Administration*) – amerykańska agencja rządowa utworzona w 1906 r. Wchodzi w skład departamentu zdrowia i usług społecznych i jest odpowiedzialna za kontrolę żywności (dla ludzi i zwierząt), suplementów diety, leków (dla ludzi i zwierząt), kosmetyków, urządzeń medycznych i urządzeń emitujących promieniowanie (w tym także niemedyce), materiałów biologicznych i preparatów krwiopochodnych w USA [1 – 7]. W tabeli 1 przedstawiono podział soczewek kontaktowych według światowych grup FDA.

Tabela 1. Podziały soczewek kontaktowych według grup FDA.

Nazwa	Producent	Główne składniki	Zawartość wody (%)	USAN
FDA Grupa I (<50% EWC < 0,2% zawartości jonów)				
AirOptix Night & Day	CIBAVision	DMA, TRIS, siloksane	24	Lotrafilcon A
AirOptix	CIBA Vision	DMA, TRIS, siloksane	33	Lotrafilcon B
Acuvue Oasys	Johnson & Johnson	mPDMS, DMA, HEMA	38	Senofilcon A
Acuvue Advance	Johnson & Johnson	mPDMS, DMA, HEMA	47	Galyfilcon A
Biofinity	CooperVision	Aquaform	48	Comfilcon A
Frequency 38DW	CooperVision	HEMA	38	Polymacon A
Omega 38	UltraVision CLPL	HEMA	38	Polyhema
Optima 38	Bausch & Lomb	HEMA	38	Polymacon
Soflens 38	Bausch & Lomb	HEMA	38	Polymacon
Torisoft	CIBA Vision	HEMA	38	Tefilcon A
Zero 6	CooperVision	HEMA	38	Polymacon
FDA Grupa II (> 50% EWC < 0,2% zawartości jonów)				
Actifresh 400	CooperVision	MMA, VP	73	Lidofilcon
Focus Dailies	CIBA Vision	Alkohol poliwinylowy	69	Nelfilcon A
ES 70 (Lunelle)	CooperVision	AMA, VP	70	Surfilcon A

Igel 67	UltraVision CLPL	MMA, VP, CMA	67	Xylofilcon A
Omniflex	CooperVision	MMA, VP	70	Lidofilcon A
Menisoft	Menicon	HEMA, VA, PMA	72	Mipafilcon A
Precision UV	CIBA Vision	MMA, VP	74	Vasurfilcon A
Proclear	CooperVision	HEMA, PC-HEMA	62	Omafilcon A
Rythmic	CooperVision	MMA, VP	73	Lidofilcon
Soflens Oneday	Bausch & Lomb	HEMA, VP	70	Hilfilcon A
Soflens 66	Bausch & Lomb	HEMA, VP	66	Alphafilcon A
FDA Grupa III (< 50% EWC > 0,2% zawartości jonów)				
PureVision	Bausch & Lomb	NVP, TPVC, NCVE, PBVC	36	Balafilcon A
Durasoft 2	CIBA Vision	HEMA, EEMA, MA	38	Phemefilcon A
FDA Grupa IV (> 50% EWC > 0,2% zawartości jonów)				
Acuvue	Johnson & Johnson	HEMA, MA	58	Etafilcon A
Biomedics 1 day	CooperVision	HEMA, PVP, MA	52	Ocufilecon B
Biomedics 55	CooperVision	HEMA, PVP, MA	55	Ocufilecon D
Durasoft 3	CIBA Vision	HEMA, EEMA, MA	55	Phemefilcon A
Focus Visitint	CIBA Vision	HEMA, PVP, MA	55	Vifilcon A
Frequency 55	CooperVision	HEMA, MA	55	Methafilcon A
Hydrocurve 3	CIBA Vision	HEMA, DAA, MA	55	Bufilecon A
Permalens	CIBA Vision	HEMA, VP, MA	71	Perfilecon A

AMA, alkyl methacrylate; BMA, butyl (probably isobutyl) methacrylate; CMA, cyclohexyl methacrylate; DAA, diacetone, acrylamide; DMA, N, N-dimethyl acrylamide; EEMA, ethoxyethyl methacrylate; GlyMA, glyceryl, methacrylate; GMA, glycidyl, methacrylate; HEMA, 2-hydroxyethyl methacrylate; MA, methacrylic acid; MMA, methyl methacrylate; PVP, polyvinyl pyrrolidone (i.e. graft copolymer); VA, vinyl acetate; VP, N-vinyl pyrrolidone.

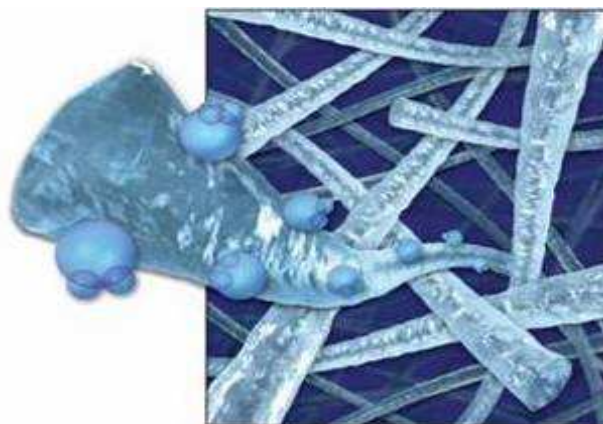
DMA, N,N-dimethylacrylamide; mPDMS, monofunctional polydimethylsiloxane; NVP, N-vinyl pyrrolidone; TRIS, trimethylsiloxy silane; TPVC, tris-trimethylsiloxypropyl vinyl carbamate; NCVE, N-carboxyvinyl ester, PBVC,

USAN: United States Adopted Name Council

1. 3. Model przepływu tlenu przez soczewki kontaktowe

Jedną z podstawowych własności soczewek kontaktowych jest zapewnienie dopływu tlenu do rogówki, nie posiadającej własnej sieci naczyń krwionośnych. W twardych

soczewkach kontaktowych zachowana jest cyrkulacja łez pod soczewką, z których dostarczany jest tlen. W soczewkach miękkich zaopatrywanie rogówki w tlen odbywa się głównie z powietrza drogą dyfuzji przez strukturę soczewki kontaktowej. Dla porównania, przy jednym mrugnięciu pod soczewkami twardymi wymianie podlega 15 % objętości filmu łzowego [8], natomiast pod soczewkami miękkimi tylko 1 % [9]. W ciągu ostatnich lat hydrożelowe soczewki kontaktowe, przepuszczające tlen jedynie dzięki zawartej w nich wodzie, zastępowane są przez soczewki silikonowo – hydrożelowe, w których za przenikanie tlenu odpowiedzialne są zawarte w materiale grupy siloksanowe przepuszczające tlen lepiej niż woda. Jak podaje firma Cooper Vision materiał wykonany w technologii Aquaform składa się z długich łańcuchów silikonu natomiast wiązania wodorowe łączą silikon z molekułami wody rys. 4. Dzięki temu, że wiązania wodorowe łączą silikon z molekułami wody powstaje naturalnie zwilżalna soczewka kontaktowa, która utrzymuje wodę w swojej strukturze na stałe. Wodolubny charakter materiału najnowszej generacji powoduje, że firma nie stosuje żadnych środków nawilżających, pokryć lub obróbki powierzchni znanych w produkcji starszych soczewek [86].



Rys. 4. Materiał wykonany w technologii Aquaform [86].

Przenikalność tlenu przez soczewki kontaktowe opisują współczynniki laboratoryjne takie jak tleno – przepuszczalność (Dk) i tleno – transmisyjność (Dk/t). Bardziej szczegółowo D opisuje dyfuzyjność, k – rozpuszczalność tlenu natomiast t oznacza grubość centralną lub średnią soczewki kontaktowej. Należy pamiętać, że czym innym jest przepuszczalność materiału, z którego wykonana jest soczewka kontaktowa, a czym innym przenikanie tlenu przez gotowe soczewki o różnych kształtach i grubościach. Aby to zrozumieć, należy mieć świadomość, że Dk/t mierzone jest dla soczewki umieszczonej pomiędzy komorą zaopatrzoną w powietrze a komorą pozbawioną tlenu. Dk/t jest wynikiem pomiaru maksymalnej zdolności soczewki do dostarczenia tlenu do oka przez dany jej obszar.

Wartości D_k i D_k/t podawane przez producentów wyliczone są najczęściej na podstawie zdolności zbierającej układu optycznego $-3,00$ D w centrum. Takie podejście do przepuszczalności jest zbyt dużym uproszczeniem i wprowadza w błąd, gdyż pomija zarówno różnice grubości w centrum pomiędzy soczewkami o różnych mocach, a także różnice między soczewkami o różnej geometrii (soczewki wklęsłe, wypukłe). Dlatego też nowa generacja materiałów wydaje się wymuszać nowe podejście do problemu przepuszczalności tlenu. Obecnie rezygnuje się z miar laboratoryjnych D_k i D_k/t na rzecz parametru fizjologicznego, jakim jest strumień przepływu tlenu – oxygen flux. Aby obliczyć, ile tlenu rzeczywiście dociera do rogówki na danym obszarze oraz w danym czasie (strumień przepływu tlenu), oraz ocenić wpływ zużycia tlenu przez rogówkę, Hill i Fatt [10] stworzyli model dystrybucji tlenu w obrębie rogówki wykorzystując prawa dyfuzji Ficka:

$$J = -D \frac{\partial \Phi}{\partial x} \quad (\text{pierwsze prawo Ficka}) \quad (1)$$

stosujemy je np. kiedy stężenie strumienia dyfuzji objętościowej nie zmienia się z czasem
gdzie:

J - jest strumieniem składnika (ilość substancji przepływająca przez jednostkowy przekrój w jednostce czasu) [(ilość substancji) \times długość⁻² \times czas⁻¹];

D - jest współczynnikiem proporcjonalności dyfuzji w jednostce [długość² \times czas⁻¹];

Φ - jest stężeniem [(ilość substancji) \times długość⁻³];

x - jest odległością od źródła dyfundującej substancji [długość].

Ilość substancji może być wyrażona za pomocą różnych wielkości fizycznych, np. masy, liczby moli cząsteczek lub liczby cząsteczek, jednak powinna być wyrażona za pomocą tej samej wielkości w wyrażeniach opisujących strumień i stężenie. Wtedy wymiar współczynnika dyfuzji jest taki sam, niezależnie od wyboru tej wielkości [11]. D (współczynnik dyfuzji) jest proporcjonalny do szybkości dyfundujących cząsteczek, zależy także od temperatury, specyficznej budowy ośrodka, lepkości substancji (w tym przypadku cząsteczki zachowują się zgodnie z prawem Stokesa-Einsteina). Współczynnik ten określa zdolność dyfundowania cząsteczek pod wpływem gradientu stężenia. W dwu lub większej

ilości wymiarów należy użyć operatora nabra ∇ lub operatora gradientu, co prowadzi do wzoru:

$$J = -D\nabla\phi \quad (2)$$

Gdy strumień dyfuzji zmienia się lokalnie w czasie, stosujemy drugie prawo Ficka [12]:

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = D \frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} \quad (3)$$

gdzie:

D jest współczynnikiem proporcjonalności dyfuzji w jednostkach [długość²x czas⁻¹];

ϕ jest stężeniem [ilość substancji x długość⁻³];

x jest odległością od źródła dyfundującej substancji [długość];

t jest czasem [s].

Prawo to może zostać wyprowadzone z pierwszego prawa Ficka oraz prawa zachowania masy [11]:

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} J = \frac{\partial}{\partial x} (D \frac{\partial}{\partial x} \phi) \quad (4)$$

Zakładając że wartość współczynnika dyfuzyjności D jest stała (niezależna od stężenia) można otrzymać drugie prawo Ficka w postaci:

$$\frac{\partial}{\partial x} (D \frac{\partial}{\partial x} \phi) = D \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} \phi = D \frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} \quad (5)$$

W przypadku dyfuzji w przestrzeni dwu lub więcej wymiarowej drugie prawo Ficka przyjmuje postać:

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = D\nabla^2\phi \quad (6)$$

czyli sprowadza się do równania przewodnictwa cieplnego.

Jeśli wartość współczynnika dyfuzyjności D nie jest stała, ale zależy od położenia lub stężenia, drugie prawo Ficka przyjmuje postać [119]:

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = \nabla \cdot (D\nabla\phi) \quad (7)$$

W przypadku, gdy stężenie ϕ nie zmienia się w czasie, wartość po lewej stronie powyższego równania przyjmuje 0. W przypadku jednowymiarowym przy stałym D, rozwiązaniem będzie liniowa zmiana stężenia wzdłuż odległości x . W przypadku przestrzeni dwu- lub więcej wymiarowej prawo Ficka przybierze postać:

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (8)$$

a zatem jest to równanie różniczkowe Laplace'a.

Hill i Fatt [10] w oparciu o prawa Ficka przewidzieli strumień przepływu tlenu w warunkach równowagi:

$$J = Dk/t \times (p_1 - p_0) \quad (9)$$

J – strumień przepływu tlenu,

p_1 – ciśnienie tlenu atmosferycznego,

p_0 – ciśnienie tlenu pod soczewką kontaktową.

Zgodnie z tym modelem strumień przepływu zależy od różnicy ciśnienia tlenu pomiędzy powierzchnią przednią a tylną. Ciśnienie tlenu atmosferycznego p_1 na przedniej powierzchni soczewki kontaktowej nałożonej na rogówkę wynosi w przybliżeniu 160 mmHg dla oka otwartego i 60 mmHg dla zamkniętego.

Problemową i trudną sprawą okazuje się pomiar ciśnienia tlenu p_0 . Hamano [13] dokonał go, wykorzystując cienkoigłową sondę tlenową, Bonanno [14] użył fosforyzujących barwników wrażliwych na tlen, natomiast Hill [10, 15] zmierzył p_0 pośrednio, stosując procentowy ekwiwalent tlenu (EOP). Eksperyment polegał na zsunięciu soczewki z oka i natychmiastowym pomiarze współczynnika zużycia tlenu, a następnie odniesieniu uzyskanych wyników do odpowiedzi rogówki skalibrowanej dla znanych środowisk gazowych.

2. Pozyton

Pozyton (antycząstka elektronu) przewidziany w teorii Diraca [16 - 19] a odkryty w 1932 roku przez Andersona [19, 20] jest dobrym narzędziem badawczym szeroko wykorzystywanym w badaniach, między innymi ośrodków molekularnych. Nowo odkryta cząstka okazała się być pierwszym znanym składnikiem antimaterii – antycząstką elektronu i została nazwana pozytonem (e^+).

Pozyton może powstawać w wyniku następujących procesów:

- zderzenia cząstek naładowanych o dużej energii,
- kreacji par elektron – pozyton w wyniku oddziaływania promieniowania γ o energii nie mniejszej od 1,02 MeV
- rozpadu niektórych cząstek elementarnych ($\mu^+ \rightarrow e^+ + \nu + \nu_{\mu}$)
- rozpadu promieniotwórczego β^+ jąder atomowych (${}^A_ZX \rightarrow {}^A_{Z-1}Y + {}^0_{+1}\beta + \nu + Q$)

2.1. Anihilacja pozytonów

Anihilacja to proces transformacji masy w energię promieniowania będący wynikiem oddziaływania cząstki z antycząstką [21]. Cała masa pary elektron – pozyton oraz ich energia kinetyczna zamienia się w energię fotonów promieniowania elektromagnetycznego

$$2m_e c^2 + E_+ + E_- = \sum h\nu \quad (10)$$

gdzie:

m_e – masa spoczynkowa elektronu (pozytonu),

c – prędkość światła,

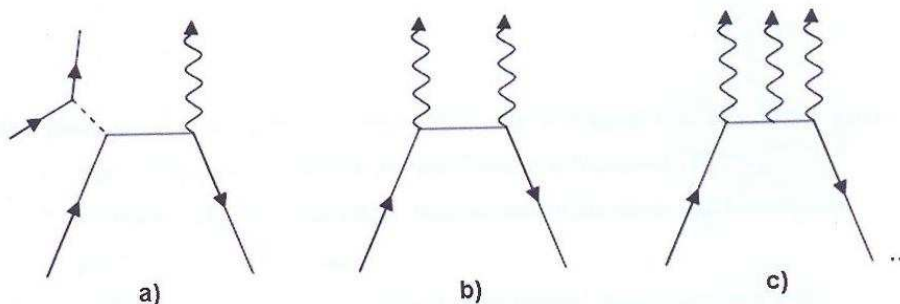
$\sum h\nu$ – energia wszystkich powstających fotonów,

E_+ , E_- - odpowiednio energia kinetyczna pozytonu i elektronu.

W związku z tym badanie fotonów powstałych w procesie anihilacji dostarcza informacji o stanie anihilującej pary elektron – pozyton. Jak w każdym procesie fizycznym tak i tu spełnione są wszystkie prawa zachowania, czyli prawo zachowania energii, pędu, momentu pędu, ładunku i parzystości.

Proces anihilacji swobodnej może przebiegać na kilka sposobów z emisją 0, 1, 2, 3, ... kwantów γ . I tak anihilacja bez emisji kwantów wymaga obecności co najmniej dwu

dodatkowych ciał, jednokwantowa – jednego ciała, dwu – i więcej kwantowa może przebiegać bez obecności ciał trzecich. Jeśli spiny anihilujących cząstek są równoległe nastąpi anihilacja o nieparzystej liczbie kwantów gamma, natomiast jeśli spiny są antyrównoległe nastąpi anihilacja parzystej liczby kwantów gamma (rys. 5).



Rys. 5. Diagramy Feynmana obrazujące anihilację pary elektron – pozyton: a) anihilacja jednofotonowa z udziałem ciała przejmującego pęd cząstek; b) anihilacja dwufotonowa; c) anihilacja trójfotonowa [21].

Jeśli podczas anihilacji dwufotonowej para elektron – pozyton spoczywa względem laboratoryjnego układu odniesienia, to powstające kwanty gamma mają ściśle określoną energię: 510.995 ± 0.0012 keV. W pozostałych przypadkach powstałe kwanty gamma mają ciągłe widma energetyczne w zakresie od 0 do 511 keV.

Prawdopodobieństwo (przekrój czynny σ) wystąpienia procesu anihilacji 1,2,3,4 ... n fotonowej wynosi odpowiednio:

$$\sigma_{1\gamma} = \alpha^4 \cdot \sigma_D, \quad \sigma_{2\gamma} = \sigma_D, \quad \sigma_{3\gamma} = \alpha \cdot \sigma_D, \quad \sigma_{4\gamma} = \alpha^2 \cdot \sigma_D, \quad \sigma_{n\gamma} = \alpha^{n-2} \cdot \sigma_D,$$

gdzie:

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\eta c} = \frac{1}{137} \quad (11)$$

α - stała struktury subtelnej;

$c = 3 \times 10^8$ m/s - prędkość światła;

ϵ_0 - stała dielektryczna próżni;

σ_D - przekrój czynny na anihilację dwufotonową swobodnego pozytonu z nieruchomym elektronem ośrodka według Diraca [18]

$$\sigma_D = \frac{\pi r_e^2}{\gamma+1} \left[\frac{1+4\gamma+\gamma^2}{\gamma-1} \ln(\gamma^2 + \sqrt{\gamma^2-1}) - \frac{3+\gamma}{\sqrt{\gamma^2-1}} \right] \quad (12)$$

γ - stała relatywistyczna :

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v_+^2}{c^2}}} \quad (13)$$

r_e - klasyczny promień elektronu:

$$r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} = 2.8 \cdot 10^{-15} \text{ m} \quad (14)$$

Dla termicznych prędkości pozytonu ($\gamma \rightarrow 1$):

$$\sigma_D = \sigma_{2\gamma} = \pi \cdot r_e^2 \frac{c}{v_+} \quad (15)$$

gdzie:

v_+ - prędkość pozytonu.

Wobec powyższego możemy wyciągnąć dwa wnioski:

1. Prawdopodobieństwo anihilacji z emisją n kwantów jest proporcjonalne do $(1/137)^n$, najbardziej prawdopodobna jest anihilacja dwukwantowa [22].
2. Około 99,7% wszystkich procesów to właśnie anihilacja z udziałem dwu kwantów gamma.

Szybkość anihilacji dwufotonowej pozytonu λ (odwrotność średniego czasu życia τ), niezależna od jego prędkości, jest proporcjonalna do gęstości elektronowej n_e w miejscu anihilacji:

$$\lambda_{2\gamma} = \sigma_D \cdot v \cdot |\psi(0)|^2 = \pi \cdot r_e^2 \cdot c \cdot n_e \quad (16)$$

Uwzględniając równanie na przekroje czynne σ :

$$\sigma_{1\gamma} = \alpha^4 \cdot \sigma_D, \quad \sigma_{2\gamma} = \sigma_D, \quad \sigma_{3\gamma} = \alpha \cdot \sigma_D, \quad \sigma_{4\gamma} = \alpha^2 \cdot \sigma_D, \quad \sigma_{n\gamma} = \alpha^{n-2} \cdot \sigma_D,$$

oraz dwa wcześniejsze wnioski można z dużym przybliżeniem zapisać:

$$\tau_{st} \cong \frac{1}{\lambda_{2\gamma}} = \frac{1}{\pi r c n_e} \quad (17)$$

Dalsze rozważania polegają na uwzględnieniu oddziaływania kulombowskiego pomiędzy pozytonem a elektronami (powodującego zwiększenie gęstości elektronowej w otoczeniu pozytonu) oraz własności ośrodka, w którym następuje anihilacja. W wyniku anihilacji swobodnej pary $e^+ e^-$ z największym prawdopodobieństwem następuje emisja dwóch lub trzech kwantów gamma. Obliczone zostały przekroje czynne anihilacji dwu- i trójkwantowej wynoszące odpowiednio:

$$\delta_{2\gamma} = \frac{\pi r_0^2 c}{v} \quad (18)$$

$$\delta_{3\gamma} = \frac{4}{3} \frac{\pi^2 - 9}{v} r_0^2 c \alpha \quad (19)$$

gdzie:

$r_0 = e^2 / mc^2 = 2.8 \cdot 10^{-15} \text{ m}$ - klasyczny promień elektronu;

$\alpha = 1 / 137$ - stała struktury subtelnej;

v - prędkość elektronu;

Z - liczba atomowa.

Powyższe wzory odnoszą się do pozytonów, których prędkość jest dużo mniejsza od prędkości światła. Stosunek przekrojów czynnych anihilacji 3γ i 2γ wynosi:

$$\frac{\delta_{3\gamma}}{\delta_{2\gamma}} = \frac{4(\pi^2 - 9)}{3\pi} \alpha \cong \frac{1}{372} \quad (20)$$

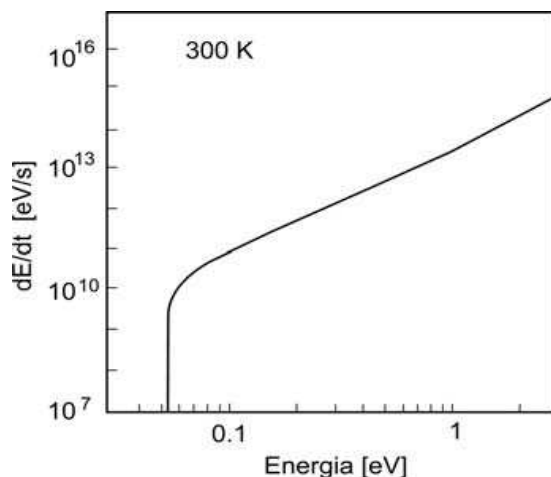
Powyższy wynik wskazuje, że w przypadku anihilacji swobodnej pozytonów poprzez zderzenia z elektronami swobodnymi, spośród 373 pozytonów aż 372 anihiluje dwukwantowo a jeden trójkwantowo. W ośrodkach, w których anihilacja jest swobodna zdecydowanie przeważa proces anihilacji dwukwantowej. Wyznaczono wartości czasów życia pozytonów swobodnych w próżni i tak dla anihilacji dwukwantowej i dla anihilacji trójkwantowej :

$$\tau_{2\gamma} = 4.5 \times 10^{-10} \text{ s}$$

$$\tau_{3\gamma} = 1.7 \times 10^{-7} \text{ s}$$

2. 2. Procesy, którym podlega pozyton w materii

Pozytony emitowane ze źródła promieniotwórczego posiadają ciągłe widmo w szerokim zakresie energii. Dla izotopu ^{22}Na , który jest najczęściej stosowany jako źródło pozytonów, dla głównej gałęzi rozpadu jego maksymalna energia wynosi $E_{\text{max}} = 0.545 \text{ MeV}$. Implantowane do materii pozytony bardzo szybko tracą swoją energię w wyniku procesów nieelastycznych, jonizacji i emisji promieniowania hamowania. Pozyton najszybciej traci swoją energię, gdy $100 \text{ keV} < E_+ < 1 \text{ MeV}$. Wówczas szybkość strat energii wynosi ok. 1 MeV/ps , w zakresie energii $100 \text{ eV} < E_+ < 100 \text{ keV}$ jest ona mniejsza i wynosi ok. 100 keV/ps . Poniżej energii 100 eV przeważają wzbudzenia elektronów walencyjnych. Powstają pary elektron-dziura, wzbudzone są plazmony. Gdy energia pozytonu będzie mniejsza od 1 eV to proces spowalniania zachodzi na skutek rozpraszania na fononach. Rys. 6 przedstawia szybkość strat energii dla tego zakresu energii pozytonów w aluminium. Rozkład pędu pozytonów szybko dąży do rozkładu Maxwella- Boltzmanna. Czas termalizacji wynosi kilka ps i w nieznacznym stopniu zależy od materiału, gdzie implantowany jest pozyton oraz jego temperatury [23].



Rys. 6. Szybkość strat energii dE/dt pozytonów w aluminium jako funkcja energii kinetycznej E pozytonu w temperaturze 300 K [23].

Ogólnie profil implantacji pozytonów $P(z, E)$ ze źródła radioaktywnego można opisać empiryczną formułą :

$$P(z) = P(0) \exp(-\alpha_+ z) \quad (21)$$

gdzie α_+ jest liniowym współczynnikiem absorpcji pozytonów. Jego wartość jest proporcjonalna do gęstości ρ ciała, w którym implantowane są pozytony. Współczynnik proporcjonalności zależy od maksymalnej energii pozytonów. Wzór jest słuszny dla

głębokości większych niż $2/\alpha_+$ a mniejszych niż $5/\alpha$. Pomiaru profilu implantacji pozytonów w różnych materiałach za pomocą detektora germanowego pozwoliły uzyskać poniższą empiryczną formułę:

$$\frac{1}{\alpha_+} [\mu m] = \frac{A}{\rho [g / cm^3]} \quad (22)$$

gdzie $A = 226 \pm 5.2$ dla źródła ^{22}Na i $A = 1269 \pm 23$ dla źródła $^{68}Ge/^{68}Ga$.

Wartość ta może być traktowana jako średnia głębokość implantacji pozytonów.

W przypadku monoenergetycznych pozytonów stosowanych w wiązkach powolnych pozytonów w zakresie energii E do 30 keV profil implantacji opisany jest przez funkcję Makhova. Pierwotnie zaproponowana była do opisu profilu implantacji elektronów:

$$p(z, E) = \frac{mz^{m-1}}{z_0^m} \exp \left[- \left(\frac{z}{z_0} \right)^m \right] \quad (23)$$

gdzie m jest bezwymiarowym parametrem, którego wartość wynosi ok. 1.9,

$z_0 = \frac{A}{\rho \Gamma(1 + 1/m)} E^n$, Γ jest funkcją gamma, np. dla aluminium równe jest 1,69. Średnia

głębokość implantacji określona jest przez:

$$\bar{z} = 0,866 z_0 = AE^n [keV] \quad (24)$$

gdzie:

$$A \approx \frac{4}{\rho} [\mu g \cdot cm^2 \cdot keV^{-n}] \quad (25)$$

Średnia głębokość implantacji niskoenergetycznych pozytonów zmienia się od 1 nm do kilku mikrometrów [23].

Ruch stermalizowanych pozytonów podlega prawom błędzenia przypadkowego. Średnia droga swobodna pozytonu pomiędzy kolejnymi rozproszeniami \bar{l} w wyniku mikroskopowego mechanizmu rozpraszania jest funkcją temperatury T masy efektywnej m^+ i współczynnika dyfuzji D_+ :

$$\bar{l} = D_+ \sqrt{\frac{3m^*}{k_B T}} \quad (26)$$

gdzie, k_B jest stałą Boltzmana. Masa efektywna pozytonu w sieci krystalicznej m^* przyjmuje wartości od 1,3 m_0 do 1,7 m_0 , gdzie m_0 jest masą spoczynkową pozytonu i jest to wynikiem rozpraszania fononów oraz ekranowania przez elektrony.

Wartość średniej drogi swobodnej stermalizowanych pozytonów wynosi od 50 Å do 100 Å w temperaturze pokojowej. Współczynnik dyfuzji pozytonów spełnia następujące równanie:

$$D_+ = \frac{\mu_+}{e} k_B T = \frac{k_B T}{m^*} \tau_{rel} \quad (27)$$

gdzie μ_+ jest ruchliwością, e ładunkiem, τ_{rel} czasem relaksacji dla dominującego mechanizmu rozpraszania. Ponieważ jest nim rozpraszanie na podłużnych fononach akustycznych współczynnik dyfuzji zależy od temperatury:

$$D_+(T) = D_0 \sqrt{\frac{300 K}{T}} \quad (28)$$

Średnia droga dyfuzji pozytonu L definiowana jako średnie przemieszczenie kwadratowe np. w idealnej sieci kubicznej określona jest wzorem:

$$L = \sqrt{6D_+ \tau_f} \quad (29)$$

gdzie τ_f jest czasem życia swobodnego pozytonu charakterystycznym dla danego metalu, np. dla Al 163 ps, dla Cu 117 ps – 121 ps.

Długość dyfuzji pozytonu L_+ jest parametrem w równaniu dyfuzji, a określa go równanie:

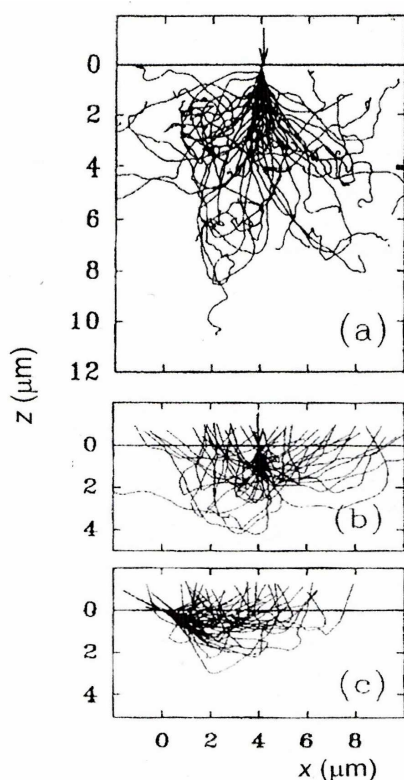
$$L_+ = \sqrt{\tau_{eff} D_+} \quad (30)$$

Ograniczona jest przez efektywny czas życia pozytonu τ_{eff} , który w przypadku wolnego od defektów metalu jest równy τ_f . Występowanie defektów w sieci krystalicznej, w których pozyton może być wychwytywany ma wpływ na współczynnik dyfuzji:

$$D_+^{eff} = D_+ \frac{\tau_f}{\tau_f + \kappa} \quad (31)$$

gdzie κ jest szybkością wychwytu pozytonów, która jest proporcjonalna do koncentracji centrów wychwytyjących. Współczynniki dyfuzji pozytonów wyznaczone dla monokryształów metali z pomiarów pozytu tworzono na powierzchni na skutek dyfuzji wstecznej powolnych pozytonów implantowanych z różną energią w temperaturze 300 K mieszczą się w zakresie 1 -2 cm²/s. [24].

Bardzo istotnym procesem jest tzw. rozproszenie wsteczne implantowanych pozytonów zarówno elastyczne jak i dyfuzyjne, wskutek czego pozytony „odbijają” się od próbki. Rys. 7 pokazuje symulacje Monte Carlo ruchu, implantowanego do Al pozytonu o energii 35 keV.



Rys. 7. Symulacje Monte Carlo [24] ruchu, implantowanego do Al pozytonu o energii 35 keV.

W części (a) znajdują się trajektorie pozytonów, które zatrzymują się w próbce, w części (b) pozytony rozpraszane wstecznie dla kąta padania 0⁰, w części (c) pozytony rozpraszane wstecznie dla kąta padania 60⁰.

Zjawisko rozproszenia wstecznego nie ma charakteru zjawiska powierzchniowego. Profil implantacji jest rozłożony w dużej ilości próbki, rozproszone wstecznie pozytony także penetrują stosunkowo dużą objętość (Rys. 7b, c). Energia rozproszonego wstecznie pozytonu jest tym mniejsza, im z głębszych warstw pozyton dociera na powierzchnię. Współczynnik rozproszenia wstecznego R^+ określa stosunek strumienia wychodzących z próbki pozytonów do wchodzących. Wyniki pomiarów [25] wskazują, że współczynnik ten prawie wcale nie

zależy od energii padających pozytonów, natomiast jest funkcją liczby atomowej Z materiału próbki [26]:

$$R^+ = \exp(-8,59 \cdot Z^{0,5}) \quad (32)$$

W przypadku pozytonów emitowanych ze źródła ^{22}Na warto podać wyrażenie na współczynnik absorpcji masowej pozytonów przechodzących przez warstwę materiału [27]:

$$\mu^+ [\text{cm}^2/\text{g}] = (31,2 \pm 1,1) \cdot Z^{0,088 \pm 0,009}, \text{ ważne dla } 13 \leq Z \leq 82 \quad (33)$$

Zjawisko rozpraszania wstecznego dotyczy nie tylko wysokoenergetycznych pozytonów, ale i już stermalizowanych, które potrafią opuścić próbkę i anihilować w źródle. Pozytony w dużej części dyfundują na powierzchni, przez którą dostały się do próbki. Interesujące jest, że pozyton na powierzchni przestaje być swobodny, tworzy on stan związany – pozyt, z napotkanym przypadkowo elektronem. W wysokich temperaturach można obserwować jego desorpcję z powierzchni [28, 29]. Obserwacja wyżej opisanych zjawisk jest możliwa przy zastosowaniu niskoenergetycznych wiązek pozytonowych i w ostateczności prowadzą do określonego rozkładu pozytonów w materii.

W procesie termalizacji najszybciej następuje spowolnienie pozytonów od energii początkowej E_i nie większej niż 100 keV do energii Fermiego E_F . Czas tego procesu można określić za pomocą wzoru [30, 31]:

$$t_s [\text{ps}] \cong \frac{7,7}{\rho} \sqrt{E_i / m_0 c^2} \quad (34)$$

gdzie:

ρ - gęstość ośrodka wyrażona w g / cm^3

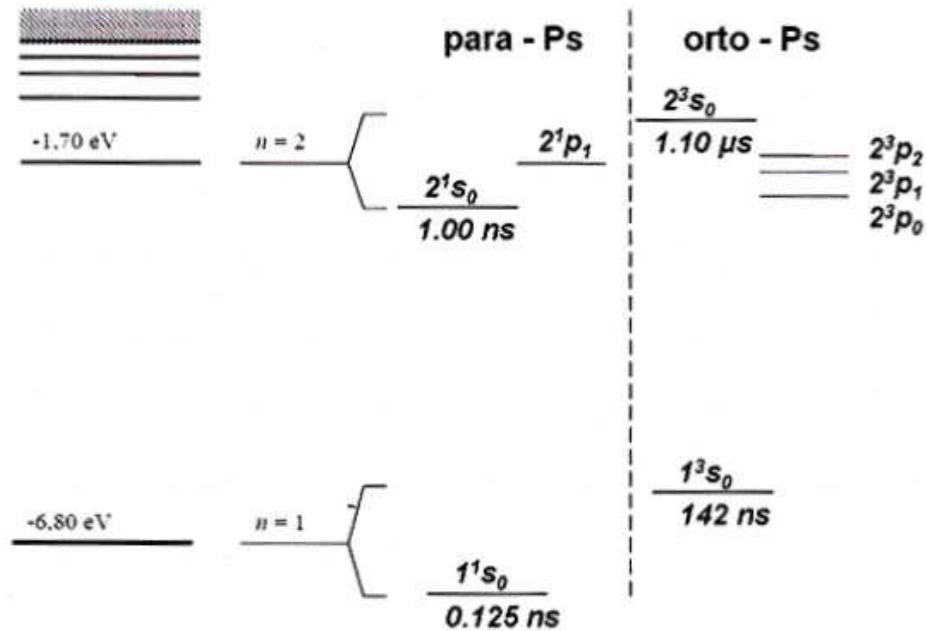
E_i - energia początkowa pozytonu [MeV]

W czasie t_s około 1 ps pozyton traci energię na jonizację, zderza się elastycznie i nieelastycznie głównie z elektronami, tracąc w ostatnim etapie spowalniania informację o początkowym kierunku ruchu.

2. 3. Atom pozytu

Oprócz anihilacji swobodnej może istnieć także anihilacja pozytonu z elektronem w stanie związanym. Następuje ona wtedy, gdy pozyton utworzy z elektronem atom

wodoropodobny zwany pozytem Ps . Istnienie pozytu teoretycznie przewidział w 1934 r. S. Mohorovičić [25], a eksperymentalnie stwierdził istnienie pozytu w 1945 r. M. Deutsh [31]. Z przeprowadzonych badań i obliczeń wynika, że pozyt z punktu widzenia nierelatywistycznej mechaniki kwantowej jest analogiem atomu wodoru według modelu Bohra, w którym rolę protonu odgrywa pozyton (rys. 8):



Rys. 8. Schemat poziomów energetyczny p-Ps i o-Ps [23].

$$E_{Ps}(n) = -\frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} = -6,8 \cdot \frac{1}{n^2} [eV] \quad (35)$$

gdzie: $\mu = \frac{m_e}{2}$, masa zredukowana pary pozyton-elektron;

$n=1,2,3,\dots$, główna liczba kwantowa.

Podobnie jak w przypadku atomu wodoru funkcję falową pozytu w stanie podstawowym można zapisać w przybliżeniu nierelatywistycznym następująco:

$$\Psi_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_{\text{Ps}}^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_{\text{Ps}}}\right) \quad (36)$$

gdzie:

a_{ps} - odległość pozyton - elektron

a_0 - borowski promień atomu wodoru

$$a_{\text{Ps}}(n) = 2 a_0 n^2 \cdot 0.106 \cdot n^2 \text{ [nm]}$$

$$a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_0 e^2} \quad \text{- bohrowski promień atomu wodoru} \quad (37)$$

Ze względu na wzajemną orientację spinów elektronu i pozytonu, stany atomu pozytu można podzielić na singletowe (spiny antyrównoległe: $s = 0$) nazywane para-pozytem (p-Ps) i tripletowe (spiny równoległe: $s = 1$) nazywane orto-pozytem (o-Ps). Ortopozyt ma trzy podstany różniące się magnetyczną liczbą kwantową $m = -1, 0, +1$, natomiast w przypadku para-pozytu m może przybierać jedynie wartość równą 0. Z uwagi na ten fakt względna waga statystyczna orto-pozytu wynosi $\frac{3}{4}$, natomiast para-pozytu $\frac{1}{4}$. Dla oznaczenia stanów pozytu przyjęto tradycyjną notację spektroskopową:

$$n^{2s+1}l_J, \quad (38)$$

gdzie:

n – główna liczba kwantowa,

s – całkowity spin układu,

l – orbitalny moment pędu,

$J = l + s$ – całkowity moment pędu.

Przyczyną silnego oddziaływania spin-spin, które staje się w atomie porównywalne z oddziaływaniem spin-orbita jest moment magnetyczny pozytonu o trzy rzędy wielkości większy od momentu magnetycznego jądra klasycznego atomu. W efekcie znika wyraźne rozróżnienie pomiędzy strukturą subtelną i nadsubtelną pozytu.

Pomimo podobieństwa pozytu i wodór wykazują zupełnie inne własności fizyczne i chemiczne. Jedną z najważniejszych jest to, że pozyt jest niestabilny. W stanie singletowym

p-Ps anihiluje na dwa kwanty gamma o średnim czasie życia ($125,09 \pm 0,17$) ps (pomiar w gazie [39]), a w stanie tripletowym o-Ps na trzy kwanty gamma po średnim czasie życia ($141,880 \pm 0,032$) ns (pomiar w próżni [40]).

2. 4. Anihilacja pozytu

Pozyt złożony z cząstki i antycząstki jest nietrwały. Wchodzący w skład pozytu elektron i pozyton anihilują przekazując energię kilku kwantom gamma. Anihilacja jest możliwa, jeżeli spełnione są zasady zachowania energii, pędu oraz zasada zachowania parzystości:

$$P_c = P_i \cdot P_l \cdot P_\delta \quad (39)$$

gdzie:

P_i - parytet wewnętrzny

P_l - parytet przestrzenny

P_δ - parytet spinowy

Dla układu cząstka- antycząstka:

$$P_i = -1, P_l = (-1)^l, P_\delta = -(-1)^\delta. \quad (40)$$

W związku z tym dla stanu tripletowego będzie:

$$P_c = (-1) \cdot (-1)^0 \cdot [-(-1)^1] = -1 \quad (41)$$

natomiast dla stanu singletowego:

$$P_c = (-1) \cdot (-1)^0 \cdot [-(-1)^0] = +1 \quad (42)$$

Parytet ładunkowy n fotonów wynosi $P_c = (-1)^n$, z zasady zachowania parytetu wynika, że anihilacja ze stanu tripletowego 3S_1 zachodzi na nieparzystą liczbę kwantów gamma (najbardziej prawdopodobna 3γ), natomiast dla stanu singletowego 1S_0 na parzystą liczbę kwantów gamma (najbardziej prawdopodobna 2γ) [40].

Zostały obliczone wartości rozpadów i czasów życia pozytonów związanych o-Ps i p-Ps.

Dla p-Ps stała rozpadu wyraża się wzorem:

$$\lambda_s = \frac{1}{\tau_s} 4\pi r_0^2 c |\Psi(0)|^2, \quad (43)$$

gdzie:

τ_s - średni czas życia p-Ps

$|\Psi(0)|$ - gęstość funkcji falowej elektronu w obszarze zajmowanym przez pozyton w stanie podstawowym ($n=1$)

r_0 - klasyczny, promień elektronu

c - prędkość światła

dla o-Ps:

$$\lambda_t = \frac{1}{\tau_t} = \frac{4}{9\pi} (\pi^2 - 9) \alpha \lambda_s, \quad (44)$$

gdzie:

τ_t - średni czas życia o-Ps

α - stała struktury subtelnej

λ_s - stała rozpadu p-Ps

Doświadczalnie istnienie pozytu zostało dowiedzione w roku 1951 przez Deutscha [31]. Zauważył on obecność dość intensywnej składowej o średnim czasie życia powyżej 100 ns w ośrodkach gazowych (m.in. N_2). Składowa taka może być przypisana trójfotonowej anihilacji orto-pozytu, dla pozytonów anihilujących jako cząstki swobodne (prawdopodobieństwo anihilacji trójfotonowej wynosi tylko 1/372 w stosunku do dwufotonowej). Potwierdzeniem tej tezy stała się obserwacja skrócenia składowej długożyjącej.

2. 5. Modele tworzenia pozytu

Pozyt może powstać w układach molekularnych, gdzie struktura nie jest szczelnie upakowana atomami i istnieją tzw. objętości swobodne, materiałach porowatych lub drobnych proszkach. W związku z tym pozyt nie powstaje w materiałach o dużej gęstości elektronowej takich jak półprzewodniki i metale. Powstanie może nastąpić wówczas, jeśli wolne objętości są na tyle duże, by funkcje falowe elektronów molekuly nie przekrywały funkcji falowej elektronu pozytu w takim stopniu, aby odpychające siły wymiany nie zmniejszyły jego energii wiązania z pozytonem. Luki te powinny być przynajmniej większe od rozmiaru pozytu, a niektóre obliczenia wskazują, że ich średnica musi być większa od 1,941 Å [43].

Mechanizm tworzenia pozytu w układach molekularnych można wyjaśnić w oparciu o trzy zaprezentowane poniżej modele.

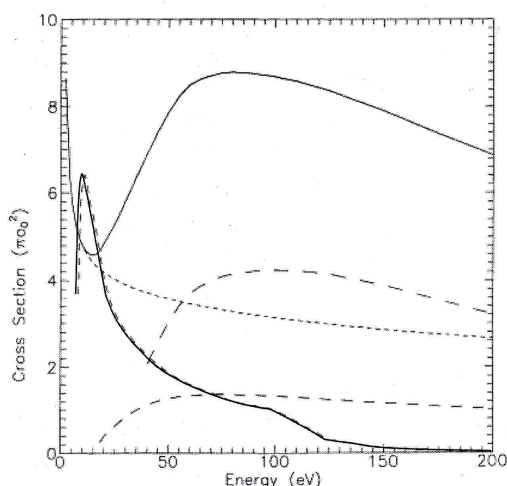
2. 5. 1. Model Øre

W 1949r. A. Øre opracował model, opisujący proces, w którym pozyton odrywa od molekuly elektron z którym tworzy stan związany [44]. Proces ten możemy opisać za pomocą reakcji:



gdzie M oznacza molekulę ośrodka gazowego.

Analiza rysunku 10 pozwala zauważyć, że tworzenie pozytu dominuje tylko w wąskim przedziale energii.



Rys. 9. Zależność energetyczna przekroju czynnego pozytonu w kryptonie: --- wzbudzenia molekul ośrodka, - - - - - zderzenia sprężyste, — — — jonizację molekul ośrodka, - - - - - tworzenie pozytu, ————— suma przekrojów czynnych za wyjątkiem tworzenia pozytu [32].

Wysokoenergetyczne pozytony wnikają do próbki (gazowej) i zaczynają się termalizować do energii 0.025 eV. Pozytony te stermalizują się po czasie $t_t \approx 10^{-12}$ s.

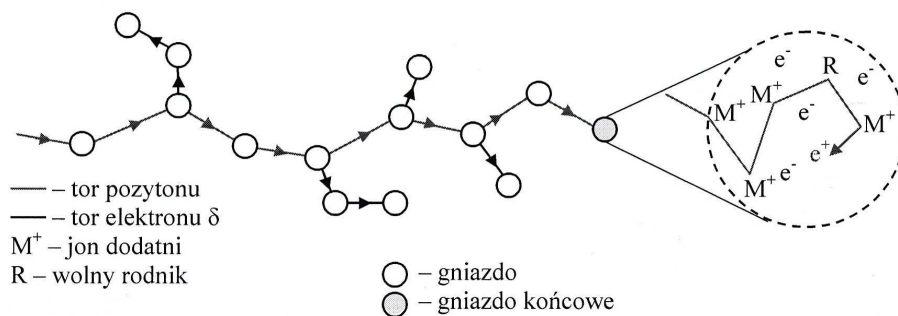
Pozytony wnikające do danej substancji termalizują się poprzez zderzenie z cząsteczkami gazu jonizując je i wzbudzając. Podstawą teorii Øre jest założenie, że pozytony mające energię większą od energii pierwszego stanu wzbudzonego cząsteczek gazu E_1 , będą ją wytrącać poprzez wzbudzenie i jonizację cząsteczek nie tworząc stanów związanych. Minimalna energia jaką musi posiadać pozyton, aby utworzyć pozyt jest równa energii jonizacji cząsteczki gazu E_j pomniejszonej o energię wiązania pozytu równą $\sim 6,8$ eV. Wynika z tego, że realne prawdopodobieństwo utworzenia pozytu przypada na obszar energii pozytonów zawarty w przedziale od $E_j - 6,8$ eV do E_1 . Ten przedział nazywany jest „szczeliną Øre”. Dla gazów warunkiem koniecznym dla tworzenia się pozytu jest:

$$\Delta E = E_1 - (E_j - 6.8 \text{ eV}) > 0 \quad (46)$$

Powyższe rozważania prowadzą do stwierdzenia, że jeżeli pozyton zmniejszy bardziej swoją energię niż szczelina \AA re ΔE , to nie może utworzyć pozytu i wtedy anihiluje swobodnie. Od szerokości szczeliny \AA re zależy prawdopodobieństwo tworzenia się pozytu. Model \AA re oddziaływania pozytonów z gazami nie może być w pełni używany w przypadku oddziaływania pozytonów z ciałami stałymi i cieczami. Dla tych substancji poprawny model przedstawił w 1974 r. O.E Mogensen. Odkrył on, że pozyton wytrąca ostatnie 100-200 eV swojej energii na jonizację atomów ośrodka. Przy czym wytworzone elektrony posiadają energię rzędu 10-50 eV. Elektrony termalizują się przebywając pewną drogę w ośrodku. Mogensen założył, że pozyton przy wytrącaniu ostatnich 10-50 eV swojej energii przebywa drogę tego samego rzędu. Wtedy może nastąpić reakcja tworzenia pozytu poprzez połączenie się pozytonu z jednym z uwolnionych elektronów towarzyszących niejako pozytonowi.

2. 5. 2. Model gniazdowy

Zaproponowany jednocześnie w 1974 roku przez Byakova [34] oraz przez Mogensena [35] model reakcji gniazdowych prezentuje odmienne podejście do problemu tworzenia pozytu. Pozyton po wniknięciu do materii traci swoją energię głównie na skutek wzbudzeń i jonizacji molekuł ośrodka. Część zjonizowanych molekuł rekombinuje, lecz niektóre pozostają w stanie zjonizowanym nie przyłączając elektronów. Grupa jonów, rodników znajdujących się dostatecznie blisko, by istniało znaczne prawdopodobieństwo zajścia reakcji między nimi zanim wydyfundują z obszaru, w którym powstały, tworzy gniazdo jonizacyjne (rys. 10).



Rys. 10. Termalizacja pozytonu w ośrodku. Gniazdo tworzenia na końcu drogi [36].

Po przejściu pozytonu tworzy się ślad cząsteczek naładowanych. Na końcu tego śladu, po spowolnieniu do energii termicznej, pozyton łączy się z wolnym elektronem ostatniego gniazda, w którym traci on ostatnie 100-200 eV swojej energii. Średnia energia kinetyczna elektronów wtórnych waha się w granicach od 10 – 50 eV, ulegają one podobnie jak pozyton termalizacji. W modelu tym pozyton jak i elektron przed utworzeniem pozytu są swobodne i stermalizowane. Tworzenie pozytu jest jedną z możliwych reakcji, w których może uczestniczyć pozyton. Jest ono ograniczone do obszaru ostatniego gniazda. Prawdopodobieństwo tworzenia pozytu wyraża się poprzez frakcję pozytonów, które nie uciekły z gniazda i przez liczbę par elektron-jon obecnych w gnieździe. To prawdopodobieństwo możemy zapisać wyrażeniem:

$$p_{ps} = \frac{n_0}{1 - n_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{r_T}{r_{sr}}\right) \right] \exp(-\lambda_0 \cdot \tau_{ps}) \quad (47)$$

gdzie:

n_0 - początkowa liczba par elektron- jon w ostatnim gnieździe

$r_T = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 kT}$ - promień tzw. strefy Onsagera, czyli odległości dwóch ładunków

elementarnych, w której energia oddziaływania kulombowskiego jest równa średniej energii termicznej kT

r_{sr} – średnia odległość elektron- pozyton

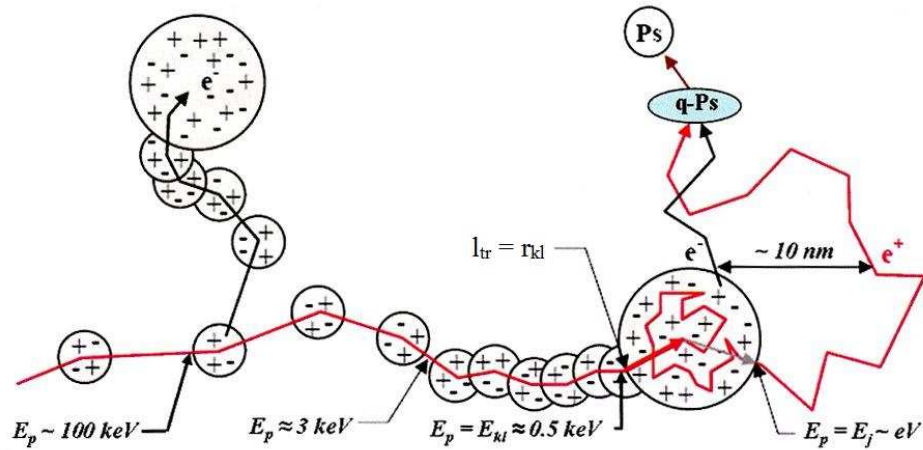
λ_0 - szybkość anihilacji pozytonu ze stanu swobodnego

τ_{ps} - czas tworzenia pozytu

Model gniazdowy ma szerszy zakres zastosowania niż opisany wcześniej model Øre. Dzięki niemu możemy oszacować różne wartości prawdopodobieństwa tworzenia pozytu obserwowane przy tej samej szczelinie, ale także liczne zjawiska z chemii pozytu [49, 50]. Porównanie jednak przewidywań modelu z danymi doświadczalnymi [51, 52] pozwala znaleźć rozbieżności. Model zakłada, że pozyt powstaje w gnieździe zawierającym kilka par elektron-jon. Jednak szacuje się, że w ośrodkach niepolarnych liczba ta jest rzędu kilkudziesięciu par. W związku z tym należało by uwzględnić oddziaływania wielocząsteczkowe oraz ekranowanie ładunków. Te czynniki opisuje model kleksowy.

2. 5. 3. Model kleksowy (kropelkowy)

Model kleksowy tworzenia pozytu zaproponowany przez Stepanova i Byakova [37] opisuje ostatnią fazę termalizacji szybkich pozytonów, implantowanych w ośrodkach stałych (rys.11).



Rys. 11. Model kleksowy tworzenia pozytu. E_{kl} – energia tworzenia kleksa, r_{kl} – promień kleksa, l_{tr} – średnia droga transportu [36].

Model przyjmuje, że początkowo pozyton ma energię rzędu kilkuset keV. Połowę posiadanej energii traci podczas rzadkich czołowych zderzeń. Produktem są elektrony o energiach rzędu kilku keV, które tworzą własne ślady jonizacyjne. Reszta energii pozytonu tracona jest podczas zderzeń niecentralnych z elektronami (średnia strata energii przypadająca na zderzenie to 30 – 50 eV, maksymalnie do 100 eV). Powstają w ten sposób pary elektron - jon, pozostające w sferycznych gniazdach. W skutek ciągłej utraty energii przez pozyton, odległości między zderzeniami stają się coraz mniejsze. Gniazda zaczynają się przenikać i powstaje cylindryczna zjonizowana kolumna ($E < 3$ keV). Średnia droga transportu pozytonu l_{tr} (droga do zmiany kierunku ruchu o $\sim 90^\circ$) gwałtownie maleje wraz ze zmniejszeniem się energii osiągając wartości mniejsze niż średnia droga jonizacji l_j . W ten sposób wzrasta prawdopodobieństwo rozpraszania pozytonu i zaczyna się ruch dyfuzyjny. W efekcie akty jonizacji odbywają się wewnątrz niewielkiej przestrzeni (w przybliżeniu kulistym kleksie).

Aby zdefiniować promień kleksa r_{kl} i jego energię powstawania E_{kl} przyjmujemy następujące założenia:

- pozyton zwalniając do energii E_{kl} zanim zostanie rozproszony pod kątem 90° osiąga środek kleksa

$$l_{tr} = r_{kl},$$

- na odcinku r_{kl} pozyton traci energię z $E_{kl} \rightarrow E_j$,

$$r_{kl} = R_j - r_{kl},$$

można oszacować energię tworzenia kleksa i jego promień. Opisywany wyżej model tworzenia pozytu wprowadza etap funkcjonowania pary pozyton- elektron w stanie przed pozytonowym (kwaziswobodny q-Ps). Składniki przyszłego pozytu muszą się zbliżyć na odległość porównywalną ze średnicą między elementami kleksa:

$$r_{ep} \sim \langle r \rangle_{kl} = \sqrt[3]{\frac{4\pi r_{kl}}{3n_0}} = 2\text{ nm} \quad (48)$$

a energia wiązania takiej pary:

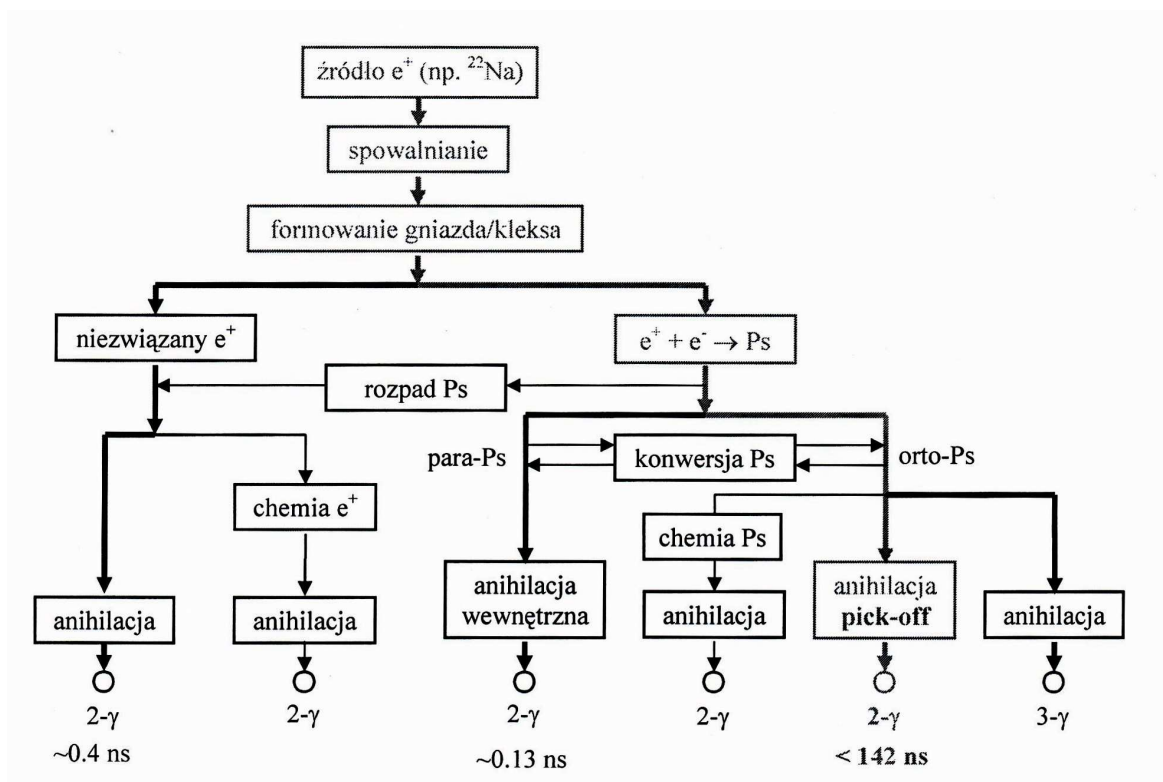
$$E_w = \frac{6,8}{\epsilon_v^2} \cdot \frac{3a_0}{r_{ep}} \approx 0,1\text{ eV} \quad (49)$$

Równanie powyższe dowodzi, że q-Ps wykazywał stabilność, zarówno pozyton jak i elektron muszą być stermalizowane, aby pozyt był cząstką stabilną. W ośrodkach gęstych własności pozytu zmieniają się na skutek dużej koncentracji molekuł. Elektrony molekuł ekranują oddziaływanie kulombowskie pozytonu i elektronu, co powoduje zwiększenie r_{ep} . W wyniku odpychania pozytonu oraz elektronu od rdzeni otaczających je atomów wzrasta energia stanu podstawowego

2. 6. Modele anihilacji pick – off

Z poprzednich obliczeń wynikało, że w przypadku utworzenia pozytu prawdopodobieństwo powstania ortopozytu jest trzykrotnie większe niż prawdopodobieństwo powstania parapozytu. Jednak liczne oddziaływania pozytu z materią powodują, że stosunek liczby atomów o-Ps do liczby atomów p-Ps w momencie anihilacji może być różny od trzech. Procesy prowadzące do zmiany tego stosunku są nazywane procesami gaszenia pozytu [33].

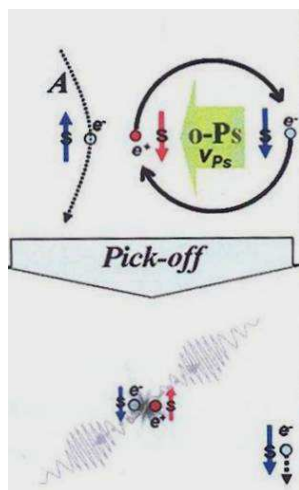
Zanim pozyton ulegnie rozpadowi podczas swego istnienia w ośrodku skondensowanym uczestniczy w różnych procesach (rys. 12).



Rys.12. Schemat ważniejszych procesów prowadzących do anihilacji pozytonu w materii [38].

W każdym procesie kwanty anihilacyjne niosą inną informację o badanym ośrodku. Przedstawione w tym rozdziale modele anihilacji orto-pozytu próbują opisać zależność szybkości gaszenia pick-off pozytu od rozmiarów wolnej objętości. Uzupełniają one przedstawione wcześniej modele tworzenia pozytu i zakładają, że nastąpiło utworzenie, sfałkowanie oraz termalizacja orto-pozytu w wolnej objętości.

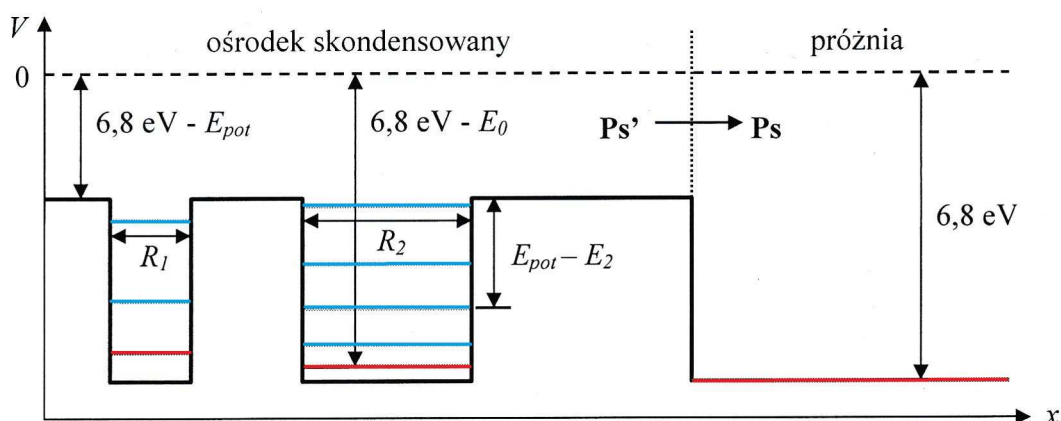
Proces „pick – off” polega na tym, że pozyton wchodzący w skład orto-pozytu może anihilować dwufotonowo z elektronem o przeciwnym spinie pochodzącym z jednego ze znajdujących się w otoczeniu pozytu atomów (rys. 13).



Rys. 13. Proces „pick – off” [36].

Proces gaszenia orto-pozytu powoduje skrócenie średniego czasu życia pozytonów (142 ns) do około 1 – 10 ns. Występuje bezpośrednia korelacja pomiędzy czasem życia orto-pozytu oraz wymiarami wolnej objętości, w której zachodzi anihilacja.

W obszarach o dużej zawartości wolnych objętości, reprezentowanych przez studnie potencjału o głębokości E_{pot} pozyt może być traktowany jako cząstka bez struktury wewnętrznej.



Rys. 14. Schemat zmian potencjału odczuwanego przez pozyt na granicy próżnia – ośrodek skondensowany oraz wewnątrz sferycznych wolnych objętości o promieniu $R_1 < R_2$.

— poziomy pozytu w studni potencjału, — stan podstawowy pozytu [39].

Energia pozytu w studni potencjału przyjmuje skwantowane wartości, uwarunkowane rozmiarami geometrycznymi i wartością głębokości studni potencjału U (rys. 14). Pozyt może znajdować się na jednym z poziomów studni tylko wtedy, gdy na granicy studni w wyniku wzbudzenia fononu lub drgań wewnątrz cząsteczek obniży on swoją energię do energii n -tego poziomu w studni E_n . Aby proces mógł nastąpić konieczne jest istnienie w ośrodku stanów oscylacyjnych o odpowiednich energiach ($\sim 10^{-2} \text{eV}$) [68]. Jeśli nie nastąpi przekazanie energii, wówczas pozyt nie zostanie spułapkowany w studni i będzie się w dalszym ciągu poruszał ruchem dyfuzyjnym. W przypadku spułapkowania pozytu, będącego w jednym ze stanów wzbudzonych, może on w dalszym ciągu, oddziaływując z ośrodkiem i wzbudzając kolejne fonony lub oscylacje, przechodzić na niższe poziomy energetyczne. Gdy w studni jest wiele poziomów energetycznych a energia tracona jest w małych porcjach, proces ten może zająć czas porównywalny z czasem życia pozytu. Prawdopodobieństwo obsadzenia poziomu energetycznego przez stermalizowany pozyt opisać można rozkładem Boltzmanna [69]:

$$P_i = \frac{\exp(-E_i / kT)}{\sum \exp(-E_i / kT)}, \quad (50)$$

\sum - suma liczona po wszystkich możliwych poziomach E_n .

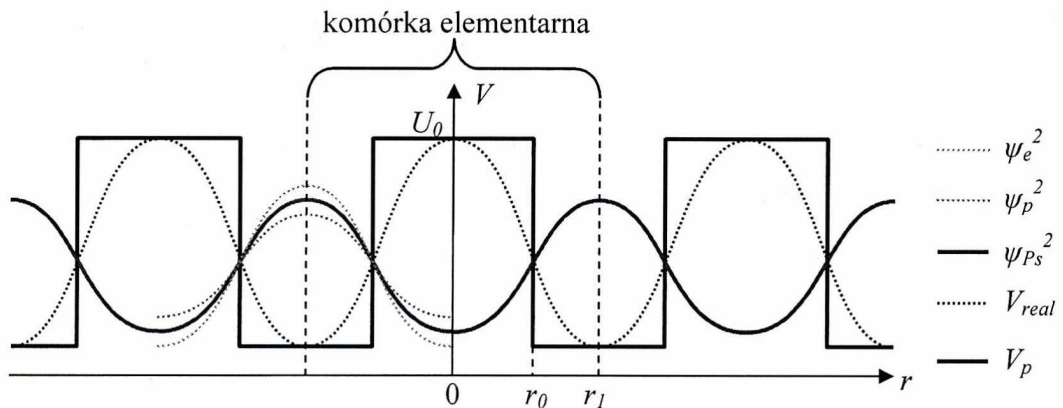
Z równania (50) wynika, że obsadzenia wzbudzonych poziomów energetycznych w studni nie można zaniedbać nawet, gdy jej promień jest mniejszy od jej wartości.

2. 6. 1. Model swobodnej objętości

W 1960 r. Brandt przedstawił model wyjaśniający wzrost średniego czasu życia orto-pozytu wraz ze wzrostem próbki w ośrodkach molekularnych oraz polimerach [40]. Zgodnie z głównym założeniem modelu, jedynym procesem konkurencyjnym do samorzutnego rozpadu orto-pozytu w wyniku anihilacji trójfotonowej jest proces gaszenia pozytu pick-off.

Gdy anihilacja zachodzi w ośrodku o strukturze periodycznej, w którym funkcja falowa pozytu Ψ_{Ps} modyfikowana jest przez potencjał pochodzący od molekuł ośrodka V_{real} (rys.15). Zgodnie z prawami mechaniki kwantowej model przyjmuje szybkość gaszenia pick-off λ_g proporcjonalną do przekrywania się funkcji falowej pozytonu Ψ_p oraz funkcji falowych elektronów molekuł ośrodka Ψ_L w komórce elementarnej o objętości L

$$\lambda_g = \pi r_e c \int_L \Psi_L^*(r) \Psi_p^*(r) \Psi_p(r) \Psi_L(r) dr^3 \quad (51)$$



Rys. 15. Schemat rozkładu gęstości prawdopodobieństwa odnalezienia pozytu Ψ_{Ps}^2 oraz wchodzących w jego skład elektronu Ψ_e^2 i pozytonu Ψ_p^2 w potencjale sieci skondensowanych ośrodków molekularnych V_{real} przybliżonych potencjałem prostokątnym V_p [40].

Dla określenia zależności λ_g od zmian parametrów sieci molekuł ośrodka model przyjmuje następujące uproszczenia:

1. Wzajemna polaryzacja sieci molekuł i pozytu jest zaniechana.
2. Potencjał elementu sieci jest przybliżony przez potencjał prostokątny o wysokości U_0 dla $0 < r < r_0$ i 0 dla $r_0 \leq r \leq r_1$, dzięki temu można określić:
 - a) objętość komórki elementarnej V_1 ,
 - b) objętość V_0 obszaru („wzbronionego” dla pozytu) o wyższym potencjale U_0 i gęstości elektronowej ρ_0 ,
 - c) objętość wolnej objętości $V_1 - V_0$.

Pozyt jest sternalizowany, co pozwala zastosować przybliżenie zerowej prędkości

$$\Psi_p(r_p) = \alpha(r_{pPs}) \Psi_{Ps}(r_{Ps}) \quad (52)$$

gdzie:

α - funkcja polaryzacji, dla której model przyjmuje wartość równą 1. W takim przybliżeniu zaniechane są różnice w kształcie funkcji falowych elektronu Ψ_e oraz pozytonu Ψ_p a pozyt traktowany jest jak cząstka bez struktury wewnętrznej.

$\Psi_{Ps}(r_{Ps})$ - funkcja falowa pozytu w jego środku masy.

Podane założenia upraszczają wyrażenie (51), które przybiera postać zależną od gęstości prawdopodobieństwa znalezienia pozytu w obszarze „wzbronionym”

$$\lambda_g = \pi r_0 c \rho_0 \int_{V_0} \Psi_{Ps}^*(r) \Psi_{Ps}(r) dr^3 . \quad (53)$$

Postać funkcji falowej Ψ_{Ps} odnaleźć można rozwiązując w przybliżeniu rów. Wignera – Seitza

$$\Psi_{Ps} = \Phi_\mu, \quad \begin{cases} \mu = 0 & \text{dla } r \leq r_0 \\ \mu = 1 & \text{dla } r_0 < r \leq r_1 \end{cases} \quad (54)$$

równania Schrödingera pozytu dla obszaru „wzbronionego” i wolnej objętości

$$(\nabla^2 - (4m / \hbar^2)(U_\mu - E))\Phi_\mu = 0, \quad (55)$$

gdzie $m = 2 m_e$ jest masą pozytu, z warunkami brzegowymi

$$\begin{aligned}
\Phi_0(r_0) &= \Phi_1(r_0) \\
\Phi_0'(r_0) &= \Phi_1'(r_0) \\
\Phi_1'(r_1) &= 0
\end{aligned}
\tag{56}$$

Ostatecznie szybkość gaszenia pick-off przyjmuje postać

$$\lambda_g = \frac{\pi r_0 c \rho_0}{1 - F(U_0, r_0, r_1)},
\tag{57}$$

gdzie $F(U_0, r_0, r_1)$ jest skomplikowaną funkcją zależną od geometrii sieci molekuł [57].

Wygodnie jest ją przedstawić w postaci $F(P_0 r_0^2, V_1/V_0)$ jako funkcję parametru rozpraszania

$$P_0 r_0^2 = (4m / \hbar^2) U_0 r_0^2.
\tag{58}$$

Ostatecznie średni czas życia orto-pozytu przy założeniu $\lambda_T \ll \lambda_g$

$$\tau_{o-Ps} = \lambda_{o-Ps}^{-1} = (\lambda_g + \lambda_T)^{-1} \approx \tau_0 [1 + F(P_0 r_0^2, V_1/V_0)]
\tag{59}$$

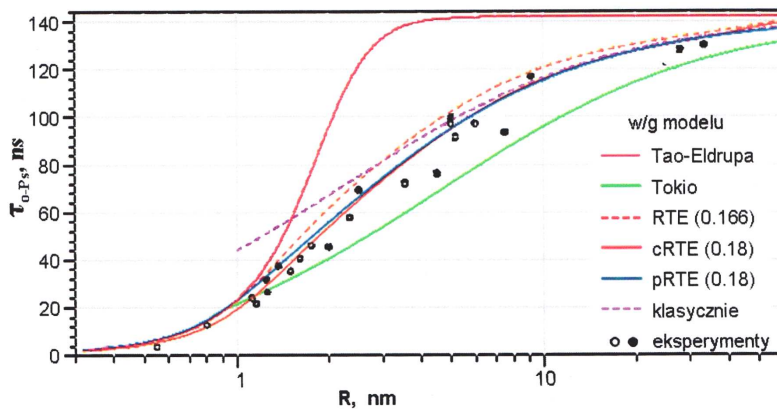
gdzie:

$\lambda_T = 7\mu s^{-1}$ – szybkość anihilacji trójfotonowej o-Ps w próżni,

$\tau_o = (\pi r_0^2 c \rho_0)^{-1}$ może być przybliżone średnim czasem życia ujemnego jonu pozytu Ps^- [44,45]:

$$\tau_o \approx \tau_{Ps^-} = 0,478 \text{ ns}
\tag{60}$$

Wpływ rozmiarów geometrycznych wolnych objętości (rozmiar, kształt) na energetyczny stan pozytu, a w konsekwencji na rejestrowany czas życia pozytu, spowodował zintensyfikowanie badań i opracowań teoretycznych. Pojawiło się wiele modeli opisujących jakościowo i ilościowo te zależności (rys. 16) [46 – 50].

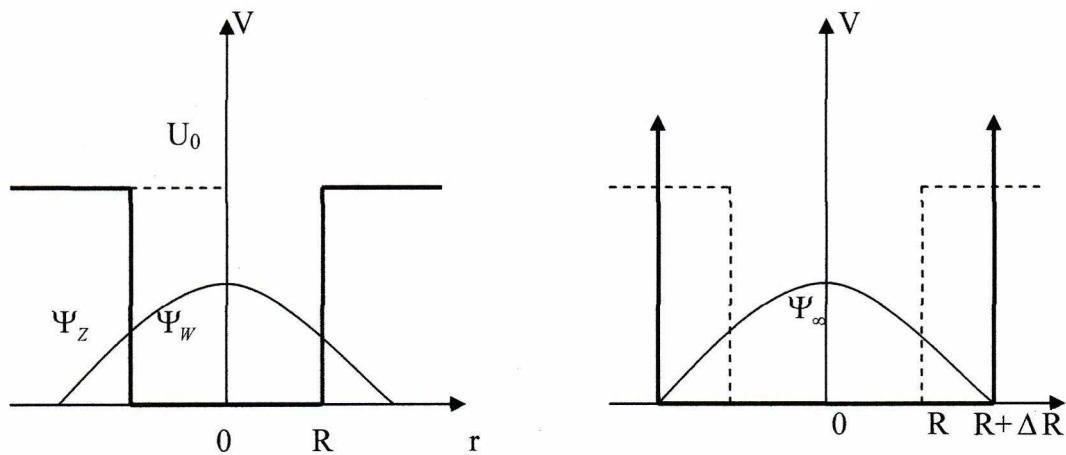


Rys.16. Zależność czasu życia o-Ps τ_{o-Ps} od promienia poru R zgodnie ze stosowanymi modelami.

2. 6. 2. Model Tao-Eldrupa

W 1960 roku podjęto pierwsze próby modelowego przedstawienia procesu anihilacji orto-pozytu w wolnej objętości [51] oraz obliczenia prawdopodobieństwa anihilacji w studni potencjału [52], które nie zostały upowszechnione i zaakceptowane.

Dopiero zastosowanie uproszczenia zaproponowanego przez Tao (1972) [53] i Eldrupa (1981) [54] dało możliwość otrzymania stosunkowo prostej zależności między czasem życia o-Ps a rozmiarami wnęki. Rzeczywistą studnię potencjału o promieniu R i wartości potencjału V zastąpiono studnią o nieskończonej głębokości poszerzoną o warstwę ΔR pozostawiając promień obszaru bez elektronów nadal R (rys. 17).



Rys.17. Schemat przybliżenia skończonej studni potencjału studnią nieskończoną, poszerzoną tak, aby odtworzyć kształt funkcji falowej pozytu [54].

ΔR jest warstwą dobraną tak, aby obszary przekrywania się funkcji falowych w studni skończonej i nieskończonej były jednakowe.

W modelu prawdopodobieństwo znalezienia pozytu na zewnątrz studni zastępujemy prawdopodobieństwem znalezienia pozytu wewnątrz warstwy o grubości ΔR :

$$P = 4\pi \int_R^\infty |\Psi_{zewn}(r)|^2 r^2 dr = \int_R^{R+\Delta R} |\Psi_\infty(r)|^2 r^2 dr \quad (61)$$

gdzie funkcja falowa ma postać:

$$\Psi_\infty(r) = (2\pi R_0)^{-0.5} \frac{\sin(\pi r / R_0)}{r}, \quad \text{dla } r < R_0 \quad (62)$$

$$\Psi_\infty(r) = 0, \quad \text{dla } r > R_0 \quad (63)$$

Czas życia pozytonu dla procesu pick-off w sferycznej studni potencjału wynosi (Eldrup i in., 1981):

$$\left(\frac{1}{\tau_{o-Ps}}\right)_{TE} = \lambda_{TE}(R) = \lambda_A \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R}\right) \right] \quad (64)$$

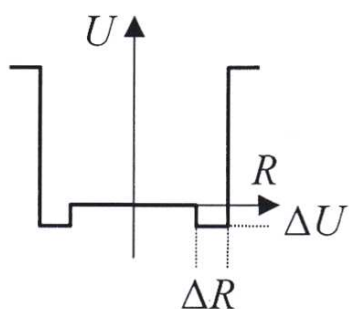
gdzie: $\lambda_A = \frac{1}{4}\lambda_s + \frac{3}{4}\lambda_t = 2\frac{1}{ns}$ - średnia ważona szybkości anihilacji pozytu w próżni.

Innym uproszczeniem w powyższym modelu poza kształtem wnęki, jest szacowanie parametru ΔR . Na podstawie swoich pomiarów Eldrup określił wartość dla $\Delta R = 0,17$ nm. Jest ona zbliżona do najczęściej używanej wartości $\Delta R = 0,1656$ nm [55 - 59].

Model Tao – Eldrupa znalazł zastosowanie w wyznaczaniu rozmiarów pęcherzyków w cieczech oraz małych objętościach wewnątrz ciał stałych: porów, wakansów, wolnych przestrzeni wewnątrz polimerów itp. Prostota modelu przyczyniła się do jego upowszechnienia i popularności.

2. 6. 3. Implementacje modelu Tao -Eldrupa

Doświadczalne zastosowania modelu Tao – Eldrupa ujawniły jego ograniczenia, np. brak zależności temperaturowej średnich czasów życia. Zaobserwowano rozbieżności wartości eksperymentalnych i przewidywań modelu dla wolnych objętości o $R > 1$ nm [60, 61]. W 1996 roku Szantarowicz próbował wyjaśnić ją jako wynik wiązania pozytu na ścianach porów [62]. Swoje rachunki przeprowadził na zmodyfikowanym kształcie skończonej studni potencjału (rys. 18).



Rys. 18. Kształt studni potencjału zaproponowany przez Szantarowicza. Obniżenie potencjału ΔU w odległości ΔR od granic studni ma na celu odtworzenie prawdopodobieństwa tworzenia stanu związanego Ps i molekuł ośrodka na ścianach wolnej objętości.

Inna modyfikacja modelu Tao - Eldrupa uwzględnia zmiany w szybkości gaszenia pick – off o-Ps w wyniku obsadzania przez pozyt stanów wzbudzonych. W 1997 roku

Goworek włączył do modelu Tao – Eldrupa anihilację pozytu obsadzającego poziomy wzbudzone w studni [63]. Wszystkie założenia modelu takie jak: nieskończona wysokość studni potencjału, zostały zachowane. Funkcje falowe cząstki w kulistej nieskończonej głębokiej studni potencjału opisane są kulistymi funkcjami Bessela pierwszego rodzaju

$$j_l(r) = (-r)^l (d / r dr)^l \sin r / r \quad (65)$$

energie poziomów dane są wyrażeniem:

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2}{4m_e} \frac{X_{nl}^2}{(R + \Delta)^2} = 1,90 \cdot 10^{-2} eV \cdot nm^2 (X_{nl} / R + \Delta)^2, \quad (66)$$

gdzie:

X_{nl} jest n-tym punktem zerowania funkcji $j_l(r)$.

Analizując równanie (66) można wyciągnąć wniosek, że zmiana rozkładu prawdopodobieństwa odnalezienia pozytu w studni potencjału, gdy znajduje się on w stanie wzbudzonym, powoduje zwiększenie się przekrywania funkcji falowych pozytu i elektronów ośrodka. Skutkiem tego dla stanów wzbudzonych wzrasta prawdopodobieństwo P_{po} gaszenia pick-off pozytu w stanie opisanym liczbami kwantowymi n, l .

$$P_{po}^{nl} = \lambda_A \int_{X_{nl}R/R+\Delta}^{X_{nl}} j_l^2(r) r^2 dr / \int_0^{X_{nl}} j_l^2(r) r^2 dr \quad (67)$$

Model Tao-Eldrupa czasem odbiega od danych eksperymentalnych. Dla dużych promieni wolnej objętości już w temperaturze pokojowej obsadzone są stany wzbudzone i przestają być słuszne pierwotne założenia modelu [63]. Rozwiązaniem tego problemu jest założenie, że w pustych przestrzeniach o $R > 1$ nm zamiast opisywać pozyt falą stojącą, trzeba go rozpatrywać jako gaussowską paczkę falową. Takie podejście prezentuje model Tokio.

2. 6. 4. Model Tokio

W roku 1999 Kenji Ito zaproponował zastąpić falę stojącą opisującą pozyt w studni potencjału gaussowską paczką falową odbijającą się od ścian studni [60].

Z takim przybliżeniem szybkość rozpadu o-Ps jest różna w różnych obszarach studni i wynosi:

$$\lambda_{o-Ps} = \lambda_t = 7 \mu s^{-1} \quad \text{dla } 0 < r < (R - R_a) \quad (68)$$

$$\lambda_{o-Ps} = \lambda_g p(R_a) + \lambda_t \quad \text{dla } r \geq (R - R_a) \quad (69)$$

Oznacza to, że gaszenie pozytu zachodzi wówczas, gdy znajduje się on w pobliżu ścian wolnej objętości, w pozostałym obszarze może on anihilować wyłącznie swobodnie.

Szerokość obszaru gdzie występuje gaszenie pick-off określona została na podstawie parametru R_{Ps} opisującego rozmiary paczki falowej. Zgodnie z tymi założeniami średni czas życia o-Ps można ustalić z zależności:

$$\left(\frac{1}{\tau_{o-Ps}} \right)_{Tokyo} = \lambda_{Tokyo}(R) = \lambda_{TE}(R_a) \cdot \left[1 - \left(\frac{R - R_a}{R + \Delta R} \right)^b \right] + \lambda_t \quad (70)$$

Krzywa na rys. 15 wymaga zastosowania dwóch dodatkowych parametrów empirycznych R_a i b do zespolenia z krzywą oryginalnej wersji modelu Tao-Eldrupa. Przy założeniu $\Delta R = 0,166$ nm, wartościami dającymi dobrą zgodność z eksperymentem są $R_a = 0,8$ nm i $b = 0,55$ [67].

Dane doświadczalne szczególnie w niskich temperaturach wykazują, że widma czasów życia odbiegają od normalnego kształtu w postaci zaniku eksponencjalnego. Podczas ich analizy należy odrzucić początkowy zniekształcony fragment [63] lub zastosować dopasowanie widma przy użyciu modelu ETLA [65].

2. 6. 5. Model ETLA

Proces anihilacji pozytu podczas termalizacji w przybliżeniu dużych wolnych objętości opisuje model ETLA (ang.: Elastic Thermalisation Lifetime Analysis) zaproponowany przez Dauwe w 1996 roku [66]. Objaśnia on nie-eksponencjalny charakter krzywych zaniku wynikający ze zmiany chwilowej szybkości zaniku pozytu $\lambda(t)$ z czasem. Model ETLA zakłada, że szerokość studni jest większa niż długość fali pozytu. Ps można traktować jak cząstkę klasyczną odbijającą się elastycznie wewnątrz wolnej objętości. Główne założenia proponowanego modelu to:

- pozyt tworzy się wyłącznie jako niezlokalizowana i słabo związana para pozyton-elektron. Początkowa wartość względnej gęstości kontaktowej funkcji falowej elektronu w miejscu pozytu jest bliska zera. Anihilacja pozytonu zachodzi głównie z elektronami w otoczeniu pary (anihilacja pick-off). Toteż średni czas życia pozytonu początkowo nie różni się zbytnio od średniego czasu życia swobodnego pozytu.
- w skutek stopniowej termalizacji i lokalizacji pary, gęstość kontaktowa ciągle wzrasta, toteż coraz bardziej prawdopodobna staje się anihilacja wzajemna. Efekt ten jest szczególnie ważny dla p-Ps.

- wraz ze wzrostem lokalizacji pozytu, czas życia odpowiadający anihilacji pick-off wzrasta dzięki zmniejszeniu się gęstości elektronowej w jego otoczeniu (wysycenie).

Nasycająca się krzywa eksponencjalna zależności natężania składowej pozytonowej I_{Ps} w funkcji czasu pomiaru anihilacyjnego potwierdza efektywność przyjętych założeń modelu [67].

CEL I ZAKRES PRACY

Głównym celem pracy jest wykorzystanie podstaw spektroskopii czasów życia anihilujących pozytonów PALS jako narzędzia w badaniach zmian nanostruktur polimerowych materiałów stosowanych do produkcji soczewek kontaktowych. Siłą napędzającą przeprowadzanie tego typu badań jest ciągle aktualny problem występowania różnych chorób oczu, pomimo znacznego postępu w ewolucji materiałów polimerowych. Dla osiągnięcia głównego celu przeprowadzono pełne, systematyczne i kompleksowe badania metodologii techniki PALS przeznaczonej do badania funkcjonalnej modyfikacji: chemicznej, technologicznej powiązanej z polimeryzacją, naturalnej struktury nanoluk nowoczesnych materiałów polimerowych stosowanych do produkcji soczewek kontaktowych. Funkcjonalność biomateriałów w medycynie jest uwarunkowana nie tylko strukturą atomową, ale także strukturą pustek (luk, wolnych objętości), rozwój współczesnych materiałów polimerowych cechujących się wysoką niezawodnością w użytkowaniu powinien odbywać się na drodze odpowiednich procesów modyfikacji rozumianych jako optymalizacja procesów kurczenia i rozprężania w strukturze nanoluk i atomów.

Dodatkowo w pracy przeprowadzono badania spektroskopowe z zakresu: UV-vis-NIR, MIR oraz Ramana. Idea zastosowania tych metod polega na uzyskaniu widma badanych soczewek kontaktowych zawierającego informacje o własnościach strukturalnych. Ich wyjątkowość i przydatność do badań strukturalnych wynika z „czułości” metod spektroskopowych na najbliższe uporządkowanie. Z tego powodu są one szczególnie przydatne do badań materiałów amorficznych posiadających wyłącznie uporządkowanie średniego i bliskiego zasięgu. Zaletą metod spektroskopowych jest ich nieniszczący charakter i możliwość wykonania pomiarów bezpośrednio na próbce, a także możliwość zastosowania w badaniach różnych aspektów.

Celowość wykorzystania w pracy w/w metod spektroskopowych związana jest z próbą wyjaśnienia wpływu parametrów strukturalnych na przepuszczalność tlenu jako najważniejszego kryterium dla bezpiecznego użytkowania soczewek, a co za tym idzie poprawa biokompatybilności polimeru z rogówką oka. Ważnym aspektem poruszonym w pracy jest również zawartość wody w soczewkach, gdyż woda również jest źródłem tlenu dla rogówki ludzkiego oka.

Przeprowadzone badania naukowe wpłyną pomyślnie na:

- ewolucję materiałów polimerowych wykorzystywanych we współczesnej medycynie we współpracy z wszystkimi zainteresowanymi potencjalnymi użytkownikami;
- aktywną współpracę naukowo-badawczą obejmującą zainteresowane firmy produkujące soczewki kontaktowe;
- aktywne rozpowszechnianie głównych wyników pracy w środowisku naukowym poprzez prace naukowe, prezentacje konferencyjne, wystawy, itp.

Zatem rozpowszechnianie oraz poszerzanie wiedzy dotyczącej zasadniczo nowych trendów we współczesnej fizyce będzie najistotniejszym dla rozwoju cywilizacyjnego efektem pracy dla społeczności naukowo-badawczej. Pomyślnie przeprowadzone badania naukowe będą miały swój wpływ na fizykę stosowaną i fizykę medyczną. Poza tym dzięki nowemu zjawisku oddziaływania pozyton-elektron badanemu w materiałach polimerowych wykorzystywanych do produkcji soczewek kontaktowych, spodziewany jest istotny wkład w nauki podstawowe. Niewątpliwie badania rozszerzą wiedzę na temat struktury materii o rozmiarach nanometrycznych.

3. Spektroskopia czasów życia anihilujących pozytonów PALS (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy)

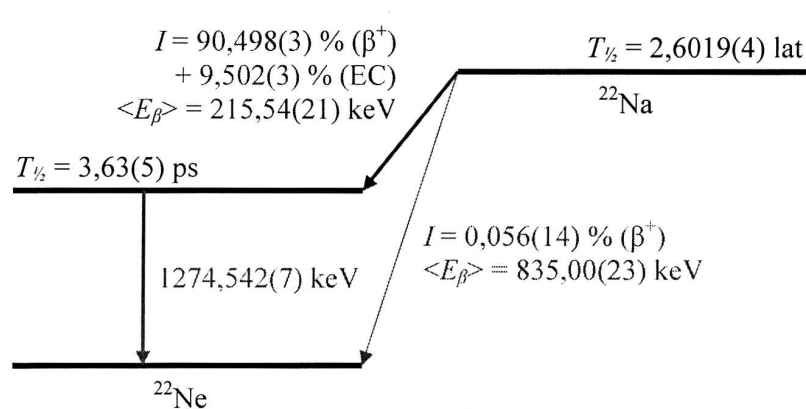
Osiągnięcia spektroskopii jądrowej dały podstawę technikom eksperymentalnym służącym do badania anihilacji pozytonów. Najbardziej intensywny rozwój nastąpił na przełomie lat pięćdziesiątych i sześćdziesiątych XX wieku i trwa do tej pory. W latach 1949–1953 wynaleziono detektor scyntylacyjny niezbędny do detekcji promieniowania γ . Zdecydowana większość badań obecnie jest przeprowadzana przy użyciu aparatury anihilacyjnej najczęściej firmy ORTEC. Istotne układy elektroniczne, wykorzystywane w trakcie pomiarów – układ koincydencyjny oraz konwerter czas/amplituda po raz pierwszy zostały zbudowane przez Bruno Rossi w latach 1930 i 1943 [68].

Na poprawność oraz dokładność przeprowadzonych pomiarów mają wpływ wszystkie wykorzystane elementy toru pomiarowego, począwszy od źródła pozytonów, powielaczy, scyntylatorów, analogowo-cyfrowych podzespołów obróbki sygnałów aż po układ aktywizacji danych pomiarowych. Istotny wpływ również ma sprawność układów chłodzących podzespoły elektroniczne, zwłaszcza układów stabilizacji i zasilania.

W związku z tym analiza ilościowa wymaga solidnej kalibracji całej aparatury. Natomiast przy analizie jakościowej uzyskanych wyników pomiarowych, wystarczające jest utrzymanie stałości parametrów w trakcie pomiarów.

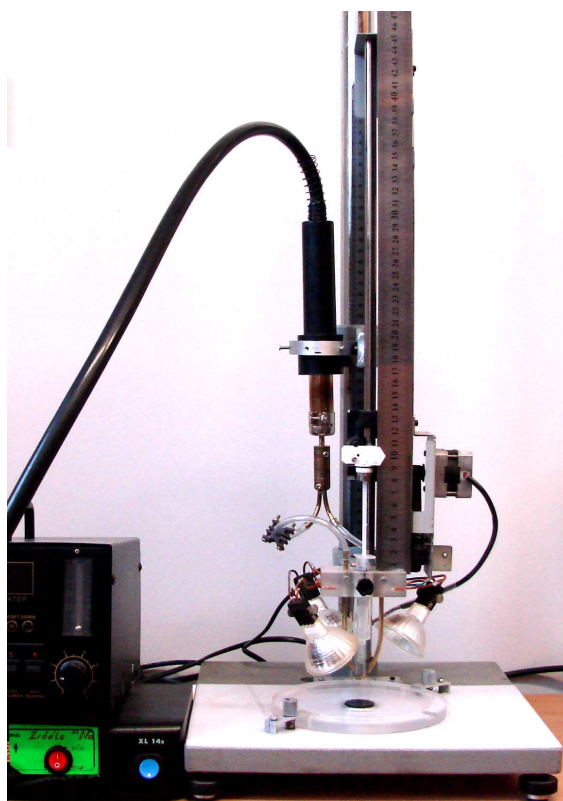
3. 1. Źródło pozytonów

Wśród wielu izotopów β^+ największą popularnością cieszy izotop sodu się ^{22}Na , ponieważ oprócz pozytonu emituje możliwie w krótkim czasie po rozpadzie β^+ kwant γ o energii 1,27 MeV (rys. 19).



Rys. 19. Schemat rozpadu β^+ izotopu ^{22}Na [69].

Wykorzystywany jest w wielu technikach anihilacyjnych, również w spektroskopii czasów życia pozytonów (PALS). Źródło w praktyce otrzymujemy poprzez odparowanie wody z roztworu $^{22}\text{NaCl}$. W eksperymentach PALS wykorzystuje się również rozpad ^{44}Ti ($T_{1/2} = 60,0(11)$ lat) \rightarrow ^{44}Sc ($T_{1/2} = 3,97(40)$ h) \rightarrow ^{44}Ca , podczas którego emitowane są pozytony o $\langle E_{\beta} \rangle = 633$ keV oraz kwanty γ o $E = 1157,030$ keV po $T_{1/2} = 2,61(14)$ ps [70]. Cena tego pierwiastka powoduje jednak, że nie jest on często wykorzystywany. W badaniach opisanych w niniejszej pracy użyto źródła ^{22}Na o aktywności 0,4 Mbq. Proces odparowywania i nakrapiania wykonano za pomocą automatu (rys. 20).



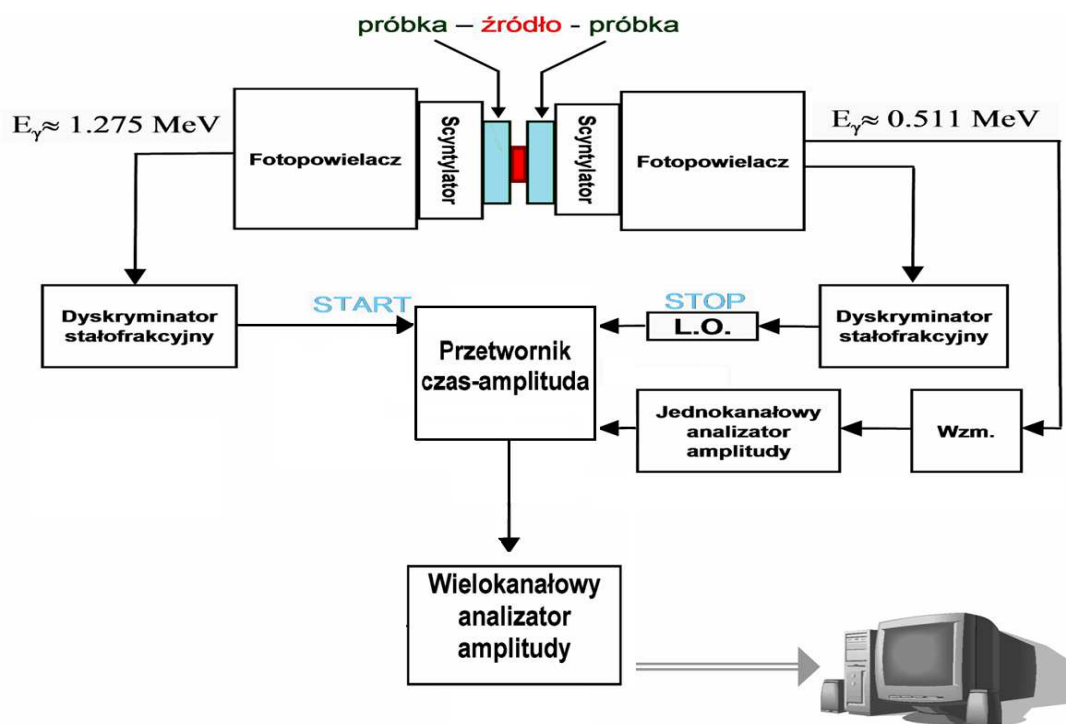
Rys. 20. Automat do procesu nakrapiania i odparowywania roztworu NaCl.

Po dobraniu odpowiednich parametrów: szybkość nakrapiania ~ 1 $\mu\text{l}/\text{min}$, moc zasilania halogenów ~ 25 W, wydajność nadmuchu powietrza oraz wartość podciśnienia, po 17-to godzinnym procesie nakrapiania i odparowywania uzyskano jednolitą warstwę preparatu o regularnym kołowym kształcie (średnica ~ 3 mm, grubość ~ 30 μm), umieszczonego w 8 μm folii hostafanowej. Po nałożeniu drugiej folii zaciśnięto między dopasowane aluminiowe pierścienie, a obcięte końcówki folii zespolono termicznie. Tak wykonana konstrukcja źródła promieniotwórczego sprawia, że część emitowanych pozytonów anihiluje w folii hostafanowej.

Wykorzystywanie izotopów promieniotwórczych jako źródeł pozytonów niesie pewne ograniczenia. Ciągły rozkład energii kinetycznej emitowanych pozytonów powoduje, że pozytony penetrują w niekontrolowany sposób znaczną część ośrodka. W ten sposób niemożliwe jest badanie np. stanów powierzchniowych. Nadal jednak trwają prace naukowe nad rozwojem technik wiązek powolnych pozytonów np. w Brookhaven [70], Monachium [71], San Diego [72]. W literaturze można również uzyskać informacje dotyczące pozytonów o wysokich energiach np. w Sztutgardzie [73].

3. 2. Charakterystyka spektrometru czasu życia pozytonów ORTEC

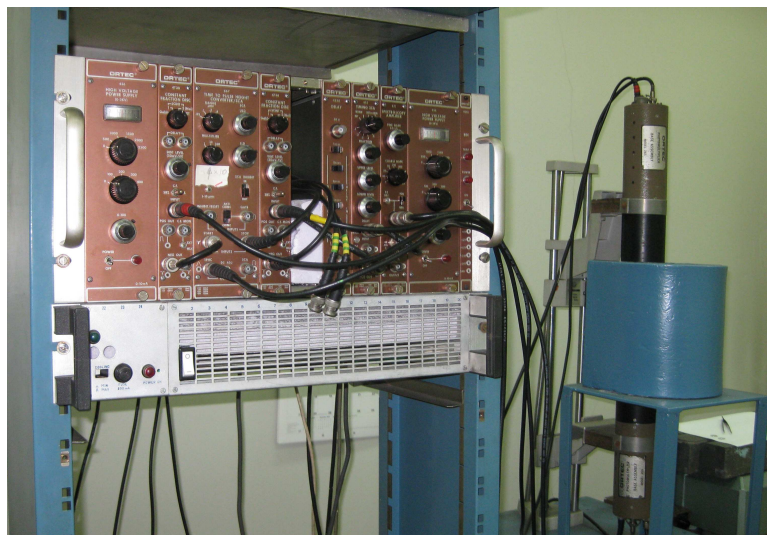
Pomiary czasów życia pozytonów wykonywano za pomocą spektrometru firmy ORTEC, którego działanie oparte jest na zasadzie „start-stop”, schemat blokowy ilustruje rys.21.



Rys. 21. Schemat blokowy spektrometru do badań czasów życia pozytonów firmy ORTEC.

„START” to moment „narodzin” pozytonu, który następuje 3 ps po emisji pozytonu z jądra ^{22}Na . Emitowany kwant γ ma energię 1.274 MeV. Spektroskopia PALS polega na pomiarze różnicy czasu między kwantem γ sygnalizującym powstanie pozytonu w źródle a

kwantem anihilacyjnym o energii 511 keV – sygnał „STOP”. Pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej.



Rys. 22. Widok ogólny spektrometru ORTEC w Zakładzie Badań Strukturalnych i Fizyki Medycznej (Instytut Fizyki, Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie).

Tor sygnałów „STARTU” i „STOPU” przedstawia się w następującej kolejności:

Scyntylator KL - 236,

Fotopowielacze wraz z dzielnikami napięć ORTEC RCA-8575, PM-265,

Dyskryminatory stałofrakcyjne ORTEC-473A,

LO – linia opóźniająca ORTEC-425A,

Przetwornik czas/ampiltuda ORTEC TPHC-467,

Wielokanałowy analizator amplitudy MCA Tukan 8k/USB,

Jednokanałowy analizator amplitudy ORTEC SCA-455,

Wzmacniacz ORTEC 471,

Komputer PC.

Opis działania poszczególnych elementów przedstawionych na rys. 21 i 22.

Scyntylator wraz z fotopowielaczem.

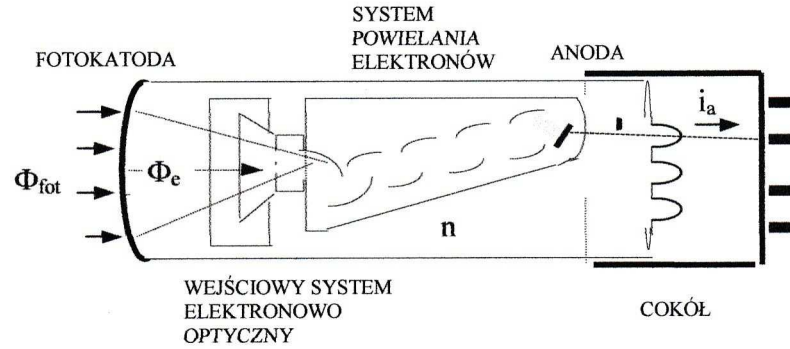
W liczniku scyntylicyjnym dokonuje się proces generacji sygnału elektrycznego a dokładniej w jego drugim w porządku topologicznym podzespole funkcjonalnym, jaki stanowi fotopowielacz. Odpowiedzią scyntylatora na akt detekcji jest impuls fotonowy o przebiegu czasowym $\Phi(t)$ zależnym od mechanizmu wzbudzenia scyntytacji. Według ogólnie uznawanego opisu, zaproponowanego przez Raviarta i Koechlina [74] kształt impulsu świetlnego, emitowanego przez scyntylator, można przedstawić zależnością

$$\Phi(t) = \Phi_0 [\exp(-t / \tau) - \exp(-t / \tau_1)] \quad (71)$$

gdzie τ_1 jest stałą czasową procesu transferu energii do poziomu optycznego, zaś τ stanowi stałą czasową zaniku emisji. W pewnych przypadkach wzajemne proporcje tych stałych czasowych pozwalają zaniedbać człon odpowiedzialny za czoło impulsu świetlnego i wówczas otrzymujemy bardzo rozpowszechnioną w praktyce spektrometrycznej zależność

$$\Phi(t) = \Phi_0 \exp(-t / \tau) \quad (72)$$

W drugim członie funkcjonalnym licznika scyntylicyjnego, to jest w **fotopowielaczu** dokonuje się konwersja sygnału fotonowego w proporcjonalny sygnał elektryczny. W tym przyrządzie fotoelektrycznym, którego uproszczony schemat pokazuje rys. 23, następuje podstawowa konwersja fotoelektryczna sygnału $\Phi_{\text{fot}} \rightarrow \Phi_{\text{el}}$, oraz wzmocnienie wygenerowanego impulsu prądowego w układzie powielania elektronów.



Rys. 23. Uproszczony schemat fotopowielacza.

W przypadku pełnego *izochronizmu* fotoelektronów i elektronów wtórnych układu powielającego odpowiedzią fotopowielacza na wymuszenie impulsem świetlnym scyntylatora byłby impuls prądowy o przebiegu czasowym pokrywającym się wiernie z przebiegiem impulsu fotonowego. Jeśli przyjmiemy kształt impulsu fotonowego według formuły (71), wówczas wyjściowy impuls prądowy fotopowielacza $i_a(t)$ odbierany z jego obwodu anodowego przyjmie formę

$$i_a(t) = i_{amax} \exp(-t/\tau) \quad (73)$$

Całka określona powyższej funkcji, obliczona w przedziale $\langle 0 \div \infty \rangle$, determinuje globalny ładunek Q zawarty w impulsie $i_a(t)$. Korzystając z tej zależności można wyrazić wartość i_{amax} przez parametry globalne impulsu prądowego, tj. Q oraz τ .

$$i_a(t) = (Q/\tau) \exp(-t/\tau) \quad (74)$$

Podstawowe parametry czasowe współczesnych fotopowielaczy, jak *średni czas przelotu* t_p , *dyspersja czasu przelotu* σ_T , oraz *czas narastania odpowiedzi* t_n na wymuszenie quasidirakowskie, przyjmują odpowiednio wartości

$$t_p = (20 \div 40) \text{ ns}$$

$$\sigma_T = (1.5 \div 4.0) \text{ ns}$$

$$t_n = (0.2 \div 0.5) \text{ ns}$$

Rozmycie (*dyspersja*) czasu przelotu elektronów wywiera zasadniczy wpływ na przebieg czoła i czas narastania prądowego impulsu wyjściowego licznika scyntylacyjnego. W granicznym przypadku emisji przez fotokatodę tylko jednego fotoelektronu, na wyjściu fotopowielacza pojawi się rozmyta paczka elektronów wtórnych, której przebieg czasowy można zadowalająco opisać rozkładem normalnym Gaussa. Oznaczając symbolem N_0 całkowitą liczbę elektronów docierających do anody, przez t_p średni czas przelotu

(zdefiniowany jako odległość czasowa współrzędnej punktu ciężkości impulsu wyjściowego od momentu przyłożenia jednoelektronowego wymuszenia), oraz przez σ_T dyspersję czasu przelotu elektronów, prąd anodowy wywołany przez jeden fotoelektron i_{aq} przyjmie formę

$$i_{aq}(t) = \frac{N_0 q}{\sqrt{\pi} \sigma_T} \exp[-(t_p - t / \sigma_T)^2] \quad (75)$$

W warunkach rzeczywistych mamy jednak do czynienia nie z pojedynczym fotoelektronem lecz z ich lawiną o intensywności, zależnej od natężenia strumienia fotonowego $\Phi_{\text{for}}(t)$.

Jeśli zatem przez N oznaczymy całkowitą liczbę fotoelektronów wytworzonych przez indywidualny impuls świetlny scyntylatora, w kontekście formuły (72) możemy napisać

$$n(t) = N/\tau \exp(-t/\tau) \quad (76)$$

gdzie $n(t)$ określa chwilową wartość liczby fotoelektronów emitowanych przez fotokatodę w czasie jednej sekundy.

Prądową odpowiedź licznika scyntylacyjnego na wymuszenie impulsem fotonowym (72) określa całka splotu funkcji (73) i (74). Jej ostatecznym rezultatem jest zależność

$$i_a(t) = \frac{NN_0 q}{2\tau} \exp[-(t - t_p / \tau + \sigma_T^2 / 4\tau^2)] \{ \text{erf}[t - t_p / \sigma_T - \sigma_T / 2\tau] + \text{erf}[t_p / \sigma_T + \sigma_T / 2\tau] \} \quad (77)$$

Po wykonaniu serii pomiarów należało określić właściwe napięcia zasilania fotopowielaczy, tak by charakterystyki sond liczników scyntylacyjnych w gałęzi „STARTU” i „STOPU” były takie same, by nie było zbyt małych ani zbyt dużych różnic pomiędzy amplitudami impulsów. Należało również dobrać odpowiednio wartości pojemności C_i , rezystancji R_0, R_1, R_2, R_3 dzielników oraz wartość ujemnego napięcia zasilania generatora – emulgatora, w taki sposób aby generowane impulsy odpowiadały kształtem impulsom „STARTU” i „STOPU”.

Dyskryminatory stałofrakcyjne

Układy elektroniczne mające na celu określenie czasu przybycia impulsów o różnych amplitudach, lecz takim samym czasie narastania. Realizowane jest to poprzez podział sygnału wejściowego, osłabienie jednej jego części oraz odwrócenie i opóźnienie drugiej. Następnie oba sygnały są sumowane w szybkim komparatorze. W efekcie otrzymywany jest impuls bipolarny, w którym przejście przez zero nie zależy od amplitudy sygnału wejściowego, a jedynie od jego czasu narastania. W rezultacie sygnał czasowy wyzwalany jest przy wartości napięcia proporcjonalnej do amplitudy sygnału wejściowego.

Konwerter czas/amplituda

Wygenerowane sygnały w dyskryminatorach stałofrakcyjnych pochodzące z detektorów „START” (bezpośrednio) i „STOP” (po opóźnieniu o stałą wartość czasu – LO) docierają do odpowiedniego wejścia konwertera czasu na amplitudę KC/A. Układ ten generuje sygnał wyjściowy o amplitudzie proporcjonalnej do czasu, jaki upływa między rejestracją sygnału „START” i „STOP”. Zakres mierzonych czasów uzależniony jest od wyboru tzw. „bazy” TPHC (od 100 ns do 2 μ s).

W przypadku długotrwałych pomiarów bardzo ważne jest, aby konwerter analogowo-cyfrowy posiadał funkcję stabilizacji wierzchołka widma, co zapobiega przesunięciu lub zniekształceniu. Zmiany kształtu widma spowodowane są zmianą napięć zasilających, zmianą temperatury otoczenia itp. W skutek tego mogą nastąpić wzmocnienia fotopowielaczy oraz ogólna niestabilność układów elektronicznych. Obserwowane były efekty:

- zmiany kanału,
- zmiany kształtu krzywej zdolności rozdzielczej,
- przesunięcia zera skali czasu,
- przesunięcia wierzchołka widma

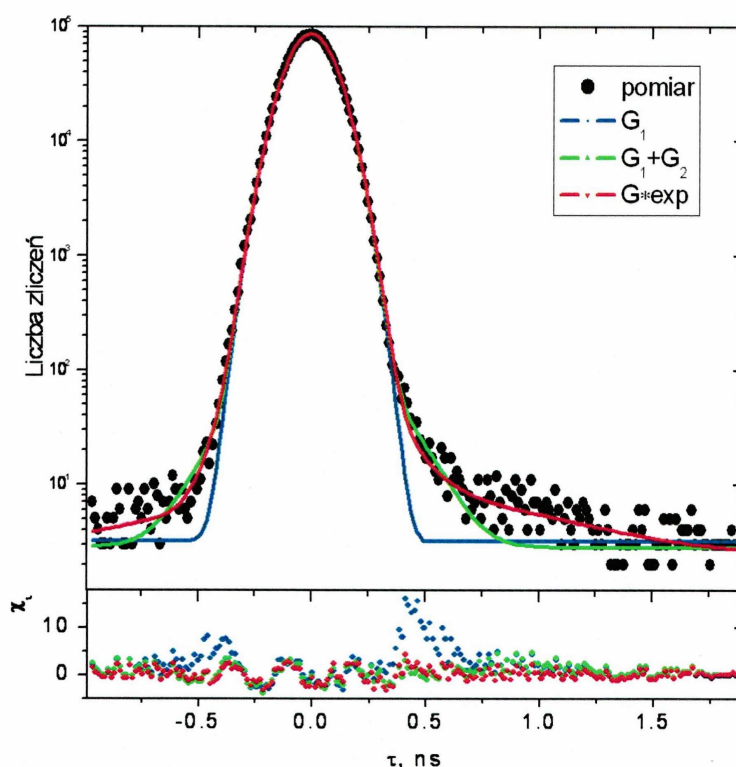
Wielokanałowy analizator amplitudy

Uzyskane wyniki pomiarów czasu życia pozytonów rejestrowane są przez wielokanałowy analizator amplitudy MCA, który zapisuje moment zarejestrowania sygnału w komórce pamięci („kanale”). Zależność liczby zliczeń od numeru kanału nazywamy **widmem czasów życia**.

Kalibracja spektrometru

Średnio raz w miesiącu wykonywano pomiary czasowej zdolności rozdzielczej z wykorzystaniem kobaltowego źródła promieniotwórczego ^{60}Co , którego dwa kwanty γ o energiach 1,17 i 1,33 eV, interpretowane są jako impulsy „STARTU” i „STOPU”. Krzywą czasowej zdolności rozdzielczej spektrometru, wyrysowaną na podstawie jednego z wielu pomiarów wykonanych przy bazie TPHC również 50 ns przedstawia rys. 24. Przeprowadzono próby odtworzenia rozkładu punktów doświadczalnych krzywymi teoretycznymi w postaci sumy funkcji Gaussa. Wyniki dopasowania (tab. 2) pokazują, że zastosowanie funkcji złożonej z dwóch gaussianów pozwala w zadowalający sposób odtworzyć kształt krzywej eksperymentalnej. Kształt prawego zbocza widma ma przybliżony wygląd do funkcji

eksponencjalnej, w związku z tym dokonano dopasowania krzywej „prompt”, funkcjami Gaussa w splotcie z funkcjami eksponencjalnymi (rys. 24).



Rys. 24. Krzywa („prompt” dla ^{60}Co) czasowej zdolności rozdzielczej spektrometru dopasowania: funkcją Gaussa G_1 , sumą $(G_1 + G_2)$ oraz splotu (G_1, G_2) z funkcjami eksponencjalnymi. Dolna część rysunku przedstawia rozkład względnego odchylenia i -tego punktu doświadczalnego od wartości teoretycznych: $\chi_i = (N_i^e - N_i^t) / \sqrt{N_i^e}$.

Tabela 2. Współczynniki funkcji Gaussa wykorzystanych podczas dopasowania krzywej zdolności rozdzielczej spektrometru. Dopasowanie przeprowadzono przy cenie kanału $\Delta t = 13,67$ ps (baza 50 ns, MCA-8k).

Parametr	Funkcje			
	G_1	$G_1 + G_2$	$G \cdot \exp$	
χ^2	4,71	2,15	1,37	
składowa	1	1	2	(1,2)
Δt [ps]	-	-	24(2)	-
FWHM [ps]	240,1(1)	227,9(0,4)	556(3)	232,3(0,5)
I [%]	100	99,44(0,6)	0,56(0.1)	100

W trakcie 3-letnich badań, pomiary czasowej zdolności rozdzielczej wykazywały fluktuacje parametrów dopasowania (tabela 2) w szczególności wartość FWHM (dla G_1) zmieniała się od 240 do 290 ps. Bardzo ważne było również utrzymywanie stałej temperatury w granicach $22\text{ }^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$. Wyższa temperatura pogarszała czasową zdolność rozdzielczą spektrometru. Wraz ze zmieniającą się temperaturą dochodziło do nieregularnego „dryfu” wierzchołka widma. Wyznaczona średnia wartość kanałowej niestabilności termicznej spektrometru $C_{T8k} \approx 1,7(2)\text{ kan}/^\circ\text{C}$ przy stosowanej rozdzielczości 8 k kanałów MCA oraz $C_{T4k} \approx 1,0(3)\text{ kan}/^\circ\text{C}$ dla rozdzielczości 4 k, co wskazuje na konieczność stabilizacji termicznej środowiska pomiarowego.

Poprawka na źródło.

Rys. 25 przedstawia przykładowe widma czasów życia pozytonów w skali półlogarytmicznej, w której składowe, chociaż jest to duże uproszczenie, mogą być poglądowo przedstawione jako złożenie linii prostych. Po odjęciu tła wykonywana jest korekta widma na udział anihilacji w źródle, który zależy nie tylko od budowy samego źródła, tzn. rodzaju i grubości folii zawierającej izotop emitujący pozytony, ale także od materiału próbki. Pewną rolę odgrywa zależne od liczby atomowej próbki zjawisko rozproszenia wstecznego pozytonów, które powoduje, że pozytony rozpraszane są w kierunku folii kaptonowej.

3. 3. Analiza numeryczna widm PALS

Zawarta w widmach informacja fizyczna o frakcjach anihilujących pozytonów w badanych soczewkach kontaktowych może zostać odczytana w wyniku analizy numerycznej. Można ją przeprowadzić za pomocą następujących programów komputerowych: POSITROFIT, CONTIN, MELT oraz LT. Procedura obliczeniowa polega na dopasowaniu sumy funkcji teoretycznych do punktów składających się na widmo czasowe.

Teoretyczne widmo czasu życia pozytonów jest określone wzorem:

$$-\frac{1}{n_0} \frac{dn(t)}{dt} = \sum_{i=1}^{N+1} I_i \lambda_i \exp(-\lambda_i t) \quad (78)$$

gdzie $n_0=n(0)$.

Jednak otrzymane w eksperymencie widmo czasu życia pozytonów zawiera w sobie funkcję zdolności rozdzielczej aparatury $F(t)$. Liczbę zliczeń w poszczególnych kanałach można zapisać jako:

$$N(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' F((t-t_0)-t') \sum_{i=0}^N \frac{I_i}{\tau_i} \left(-\frac{t'}{\tau_i} \right) \quad (79)$$

Funkcja zdolności rozdzielczej w ogólności może być przybliżona przez sumę funkcji Gaussa bądź splot jednej funkcji Gaussa z dwiema funkcjami wykładniczymi. Często wystarczająca jest jedna funkcja Gaussa $G(t)$, której maksimum określone jest przez t_0 :

$$G(t) = \frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}} \exp \left[-\left(\frac{t-t_0}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (80)$$

Czasowa zdolność rozdzielcza zdefiniowana jest jako półszerokość krzywej zdolności rozdzielczej (FWHM- ang. Full Width at the Half Maximum) dana wzorem:

$$FWHM = 2\sigma\sqrt{\ln 4} \quad (81)$$

Jeżeli funkcja $N(t)$ jest prawidłowo dopasowana, wówczas odchylenie punktów doświadczalnych ΔN_i od wyznaczonej krzywej teoretycznej, nie powinno przekraczać odchylenia standardowego każdego punktu $\sigma_i = N_i^{1/2}$, opisanego rozkładem Poissona. Analizując odchylenia eksperymentalnych punktów od funkcji modelowej należy pamiętać, aby poza rozrzutem statystycznym ich rozkład nie wykazywał żadnej nieregularności. Zgodność krzywej modelowej z danymi eksperymentalnymi określona jest parametrem χ^2 (FIT):

$$\chi^2 = \frac{1}{k-p} \sum_{i=1}^k \frac{\Delta N_i^2}{N_i} \quad (82)$$

gdzie:

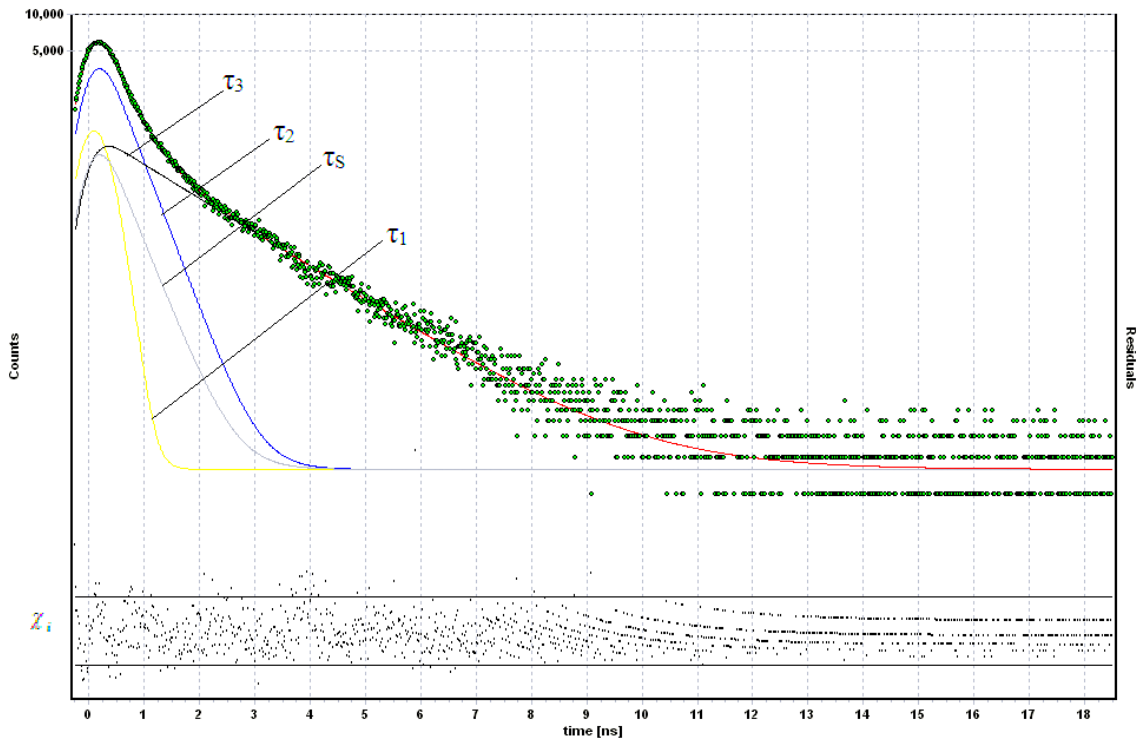
k – liczba punktów w widmie,

p – liczba parametrów dopasowania,

$\Delta N_i = N_i - N(t_i)$ - odchylenie i -tego punktu doświadczalnego od krzywej modelowej.

Zbliżona do 1 wartość χ^2 potwierdza właściwy wybór funkcji teoretycznej a także prawidłowy dobór jej parametrów. Więcej informacji na temat popełnianych błędów podczas analizy danych można znaleźć w literaturze [75].

Zastosowany w tej pracy program LT v.9.0 opracowany przez J. Kansego [76] umożliwił analizę widm czasów życia pozytonów o charakterze dyskretnym i ciągłym, wykonanie seryjnej analizy widm oraz zastosowanie globalnych i lokalnych dowolnych parametrów dopasowania dzięki możliwości fitowania. Ponadto, program zapewnia szybką ocenę procedury dopasowania dzięki graficznemu interfejsowi (rys. 25) oraz rozrzut χ_i .



Rys. 25. Przykładowe widmo czasów życia pozytonów oraz jego podział na składowe określony za pomocą programu LT. W dolnej części rysunku program wykreśla rozrzut $\chi_i = (N_i^e - N_i^t) / \sqrt{N_i^e}$.

Procedura dopasowująca funkcje liniowe MINSQ opublikowana została w CERN Computer Program Library [77]. W trakcie pracy z programem procedurę dopasowania przeprowadzano wielokrotnie, kontrolując by rozkład χ nie wykazywał żadnej nieregularności, natomiast $\chi^2(FIT) \approx 1$.

Dzięki zastosowaniu logarytmiczno - liniowej metody rozkładu widma można wyznaczyć optymalną liczbę składowych dyskretnych wraz z ich parametrami. Program pozwala nakładać pewne ograniczenia na szukane wartości parametrów, ustalić natężenie lub wartości czasów życia wybranych składowych, ustalić rodzaj źródła oraz parametry krzywej czasowej zdolności. Szczególnie ważnym udogodnieniem LT ver. 9.0 jest możliwość

jednoczesnej analizy wielu widm, a także wykorzystanie dwóch różnych metod analizy danych.

Pierwsza z metod przebiega prawie automatycznie, poszukuje parametów modelu, jak również określa optymalną liczbę składowych widma. Metoda ta posiada pewne wady- istnieje tylko ograniczona możliwość kontrolowania procesu obliczeniowego. Metoda ta powinna być traktowana jako przygotowawcza.

Druga metoda- procedura badawcza wymaga założenia liczby składowych i początkowych wartości parametrów modelu. Dzięki możliwości ograniczeń na niektóre wartości parametrów pozwala ona sterować obliczeniami, których wyniki mają sens fizyczny. Metoda ta może być stosowana nie tylko do analizy dyskretnych widm czasów życia ale również do widm o ciągłym rozkładzie czasów życia, widm częściowo dyskretnych i częściowo ciągłych. [76,78].

W programie dostępne są następujące modele widma czasów życia:

1. Suma kilku *dyskretnych składowych* eksponencjalnych. Każda składowa jest wyrażona przez dwa parametry: *intensywność* i średni czas życia pozytonu w procesie anihilacji odpowiadającym danej składowej. Model ten jest wykorzystywany w opcjach A (rozkład widma metodą odcinania prostych) i Run (ikona z biegaczem) służących do analizy pojedynczego widma oraz w opcji Ser do analizy serii widm.

2. Suma *dyskretnych i ciągłych składowych*. *Składowa ciągła* jest splotem funkcji eksponencjalnej z log-normalną funkcją rozkładu czasów życia. Jest ona opisana trzema parametrami: *intensywnością*, *średnim czasem życia* i *dyspersją* czasów życia (tzn. odchyleniem standardowym użytego rozkładu log-normalnego). Arbitralny wybór kształtu funkcji rozkładu wydaje się złożeniem zbyt ostrym. W rzeczywistości, okazuje się jednak, że szczegółowa postać funkcji rozkładu ma znakomity wpływ na kształt widma, liczą się w zasadzie jej dwa pierwsze momenty: wartość średnia i wariancja. Opis *składowej ciągłej* wymaga jednego parametru więcej niż opis *składowej dyskretniej*. Dwustronny model wychwyty pozytonu, bez de-pułapkowania (opcja STM).

3. Prosty, trójstanowy model wychwyty pozytonu (opcja 3STM).

4. Dwustanowy dyfuzyjny model wychwyty pozytonów przez granice ziaren (opcja DTM).

5. Model ETLA powolnego wychwyty pozytonu przez centra objętości swobodnej w polimerach [79].

Widmo składa się z sumy kilku składowych- elementarnych paczek: składowa elementarna wyraża się przez parametr f - wkład oraz τ - czas życia (lub przez jego odwrotność λ - średnia szybkość anihilacji).

$$C_{simp} = \frac{f}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (83)$$

Natomiast, paczka składowych jest obliczana jako wartość średnia krzywych zaniku po wartościach λ opisanych rozkładem logarytmiczno- normalnym. Paczka składowych zależy od trzech parametrów współrzędnej środka gaussianu τ i σ zwanego rozrzutem czasu życia i udziału składowej f :

$$C_{complex} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \int_0^{\infty} \frac{d\lambda}{\lambda} \exp\left\{-\frac{[\ln(\lambda) - \ln(1/\tau)]^2}{2\sigma^2}\right\} f\lambda \exp(-\lambda t) \quad (84)$$

Każda ze składowych jest krzywą rozmytą czasowej zdolności rozdzielczej, która zawiera maksymalnie trzy gaussiany G :

$$R = (1 - J_2 - J_3)G(FWHM, T_0) + J_2G(FWHM_2, \Delta_2) + J_3G(FWHM_3, \Delta_3) \quad (85)$$

FWHM-y są pełne szerokości w połowie maksimum gaussianów, $J_{2,3}$ - są natężeniami drugiego i trzeciego gaussianu, natomiast $\Delta_{2,3}$ - przesunięcia środka drugiego i trzeciego gaussianu w zależności od T_0 - kanału początkowego.

Składowa elementarna C_{simp} po zmodyfikowaniu przez rozkład funkcji krzywej czasowej zdolności rozdzielczej R , może przyjąć postać:

$$M(t_1) = f[(1 - J_2 - J_3)F(\tau, s, t_i) + \sum_{k=2}^3 f(\tau, s_k, t_i + \delta_k)], \quad (86)$$

gdzie:

t_i - średnia wartość czasu odpowiadająca i -temu kanałowi

$\delta_k = \alpha\Delta_k$ (α - współczynnik kalibracji skali)

$$S = \frac{FWHM}{2\sqrt{\ln 2}} \quad (87)$$

$$F(\tau, s, t_i) = \frac{1}{2} \left[Y(\tau, s, t_i) - Y(\tau, s, t_{i+1}) - \Phi\left(\frac{t_i}{s}\right) + \Phi\left(\frac{t_{i+1}}{s}\right) \right] \quad (88)$$

$$Y(\tau, s, t) = \exp\left(\frac{s^2}{4\tau^2}\right) \left(\frac{s}{2\tau} - \frac{t}{s}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) i\Phi(x) = 1 - erf(x) \quad (89)$$

Ostateczny kształt widma czasów życia składający się z n składowych opisany jest wzorem:

$$N(t_i) = N_0 \sum_{j=1}^n M_v(t_j) + B, \quad (90)$$

gdzie:

N_0 - całkowita liczba zliczeń poniżej widma

B - tło widma

M_v - oznacza funkcje M lub M_{comp} wybrane w zależności od kształtu i-tej składowej (elementarnej lub paczki) i kształtu rozkładu (trójgausowej lub EFG).

3. 4. Parametry modelu

Wiarygodny rozkład widma czasów życia pozytonów na składowe jest uzależniony od liczby składowych, jak również od różnic między nimi oraz jak wysoka jest liczba zliczeń w widmie. Dla metali, stopów i większości półprzewodników można oczekiwać dyskretnych składowych widm czasu życia pozytonów. W przypadku polimerów stwierdzono występowanie w przybliżeniu ciągłych rozkładów poszczególnych składowych. Jeśli liczba składowych, którą zawiera widmo jest zbyt duża, aby mogły być one rozróżnione, może być do niego dopasowany ciągły rozkład składowych czasu życia [80].

Funkcja teoretyczna opisująca kształt badanego widma, jest wyrażona przez parametry aparatury, źródła oraz próbki (tabela 3).

Tabela 3. Funkcja teoretyczna opisująca kształt badanego widma, jest wyrażona przez parametry aparatury, źródła oraz próbki.

Parametry	Oznaczenie	Oznaczenie w programie
PARAMETRY APARATURY		
zero w skali czasowej (w kanałach)	T_0	ZERO [channel]
liczba zliczeń w tle widma	B	BKGROUND [counts]
pełna szerokość 1-ego gaussianu	FWHM	FWHM [ns]
pełna szerokość 2-go gaussianu	FWHM2	FWHM [ns]
pełna szerokość 3-go gaussianu	FWHM3	FWHM [ns]
odpowiednie natężenie 1-ego gaussianu	I_1	rel. ints [%]
odpowiednie natężenie 2-ego gaussianu	I_2	rel. ints [%]
odpowiednie natężenie 3-ego gaussianu	I_3	rel. ints [%]
przesunięcie 2-go gaussianu	Δ_2	shift [channels]
przesunięcie 3-go gaussianu	Δ_3	shift [channels]
lewostronna modyfikacja gaussianu	τ_l	tau left [ns]
prawostronna modyfikacja gaussianu	τ_r	tau right [ns]
PARAMETRY ŹRÓDŁA		
składowe wkładu źródła		Contribution [%]
czas życia 1-ej składowej źródła		Lifetime 1 [ns]
czas życia 2-ej składowej źródła		LT 2 [ns]
odp. natężenie 2-ej składowej źródła		rel. ints [%]
czas życia 3-ej składowej źródła		LT 3 [ns]
odp. natężenie 3-ej składowej źródła		rel. ints [%]
PARAMETRY PRÓBKII		
wkład składowej próbki (w stosunku do wkładu próbki= 100%- wkład źródła)	f	INTENSITIES [%]
średnie czasy życia odpowiadające składowym	τ_t	LIFETIMES [ns]
rozrzut czasów życia odpowiadający składowym (tylko dla składowych złożonych)	σ	DISPERSIONS

4. Materiał badawczy i jego charakterystyka

4. 1. Materiały polimerowe jako szczególny rodzaj materiałów biomedycznych.

Polimery, to substancje zbudowane z makrocząsteczek (makromolekuł), składających się z wielokrotnie powtórzonych jednostek strukturalnych (merów), zazwyczaj połączonych wiązaniami kowalencyjnymi. Nanopolimery są zwykle uważane za, w pewnym sensie, polimery nanostrukturalne, przy czym ta definicja podkreśla technologicznie osiągniętą modyfikację ich właściwości [81].

Wieloskalowa nanostrukturyzacja, od rozmiarów atomowych do mezoskopowych i makroskopowych, jest w najbliższych dziesięcioleciach niezbędna w dążeniach do wykorzystania ogromnego potencjału tkwiącego w nanostrukturalnej nauce i technologii.

Pojęcie *polimer* obejmuje, wiele grup różnorodnych substancji, od białek aż po Kevlar, z którego wytwarza się włókna sztuczne o wysokiej wytrzymałości na rozciąganie. Powtarzalność monomerów jest osiągnięta w reakcji polimeryzacji (np. fotopolimeryzacji), w wyniku której wiele małych molekuł łączy się ze sobą w bardzo duże (makrocząsteczki). Ponieważ łańcuchy polimerów, utworzone z różnych elementów monomerów, często nie są równej długości, to siły przyciągania pomiędzy łańcuchami odgrywają istotną rolę we właściwościach polimerów [82].

W chronologii tworzenia biomateriały polimerowe przeszły trzy kolejne etapy odzwierciedlające stały wzrostowy rozwój biomedycyny, z bio-obojętnych (I generacja), poprzez selektywnie bio-aktywnych lub resorbowalnych (II generacja) do jednocześnie bio-aktywnych i resorbowalnych (III generacja). W tym kontekście niezwykle ważne jest zbadanie strukturalne tych materiałów na poziomie atomowym organizacji nanostrukturalnych, które są określone poprzez właściwości fizyko-chemiczne, określające funkcjonalność polimerów w odniesieniu do takich cech, jak bioinertność, bioaktywność i resorbowalność, co z kolei określa wiarygodność stosowania polimerów w zakresie odpowiedniej reakcji ze strony organizmu człowieka. W odniesieniu do stosowanych w medycynie biopolimerów najnowszej generacji, nader ważne jest zgłębianie ich nanostruktury pod kątem rozmieszczenia odpowiednich atomów, co determinuje określone własności fizyko-chemiczne, takie cechy jak: bioinertność (bioobojętność), bioaktywność oraz zdolność resorpcji, tym samym gwarantując funkcjonalność polimerów. Równie istotne jest badanie nanostruktury pod kątem braków (niekompletności) atomów czy luk w strukturze, co z kolei determinuje wzajemne oddziaływanie pomiędzy wytworzonymi soczewkami kontaktowymi a rogówką oka ludzkiego, zapewniając tym samym niezawodność działania polimerów [83-85].

Funkcjonalność biomateriałów w medycynie jest uwarunkowana nie tylko strukturą atomową, ale także strukturą pustek (luk, wolnych objętości), to rozwój współczesnych materiałów polimerowych cechujących się wysoką niezawodnością w użytkowaniu powinien odbywać się na drodze odpowiednich procesów modyfikacji rozumianych jako optymalizacja procesów kurczenia i rozprężania w strukturze nanoluk i atomów.

Jednak najbardziej uzasadnione podjęcie próby rozwiązania problemu opisanych w niniejszej pracy wydaje się być z punktu widzenia zwykłego pacjenta. Zawsze należy pamiętać o tym, że satysfakcja użytkowników soczewek kontaktowych jest uzależniona od komfortu i ostrości widzenia, ale przede wszystkim od ciągłego eliminowania trudnych chorób oczu (rys. 26).



Rys. 26. Miejscowe brodawkowe zapalenie spojówek po ciągłym używaniu soczewek kontaktowych [1].

Tabela 4. Parametry hydrożelowych i silikonowo – hydrożelowych soczewek kontaktowych [86, 87].

Próbka	Nazwa	Materiał	Główne składniki	Zawartość wody (%)	Transmisyjność tlenu: Dk/t
1	BIOMEDICS EVO 55	Ocufilecon D (hydrogel)	HEMA, PVP, MA	55	20
2	FREQUENCY 55 ASPHERIC	Methafilcon A (hydrogel)	HEMA, MA	55	20
3	PROCLEAR SPHERE	Omafilecon A (hydrogel)	HEMA, PC-HEMA	62	42
4	ACUVUE TRUEYE	Narafilcon A (silicone - hydrogel)	HYDRACLEAR	46	117
5	AVAIRA ASPHERIC TRIALS	Enfilecon A (silicone - hydrogel)	AQUAFORM	46	125
6	BIOFINITY TRIAL	Comfilecon A (silicone - hydrogel)	AQUAFORM	48	160

Pełne nazwy głównych składników z tabeli:

HEMA 2-hydroxyethylmethacrylate;

MA methacrylic acid;

PC phosphorylcholine;

PVP polyvinyl pyrrolidone.

Jednostkę tlenotransmisyjności firmy rozpisują w następujący sposób:

$$Dk/t = \dots \times 10^{-11} \left[\frac{cm^2}{sec} \right] \left[\frac{mlO_2}{ml} \times mmHg \right] \text{ w } 35^\circ C [86, 87].$$

4. 2. Charakterystyka materiałów hydrożelowych.

Hydrożele zbudowane są z łańcuchów polimerowych połączonych ze sobą w wybranych punktach, przez co tworzą trójwymiarową usieciowaną strukturę. W stanie suchym łańcuchy polimerów mają postać szczelnie zwiniętych kłębków, lecz pod wpływem wody obecne w łańcuchach grupy funkcyjne ulegają solwatacji i dysocjują. Dodatkowo kationy odłączają się, a ujemne ładunki związane z łańcuchami polimeru odpychają się pod wpływem działania sił elektrostatycznych. Prowadzi to do pewnego rozluźnienia kłębka polimeru, który zyskuje przez to możliwość dalszego wchłaniania cieczy i w konsekwencji utworzenia żelu. Zakończenie procesu następuje wówczas, gdy poszczególne łańcuchy polimeru tworzącego przestrzenną sieć maksymalnie się wydłużą [88]. Chłonność superabsorbentów, zwana również pęcznieniem, wyrażona jest najczęściej w gramach roztworu lub wody pochłoniętego przez 1 g suchego żelu. Może wynosić od kilku do kilkuset $\frac{g_{\text{roztworu}}}{g_{\text{superabsorbenta}}}$ i jest zależna od wielu czynników. Decydujący wpływ na to zjawisko ma charakter grup funkcyjnych i stopień usieciowania polimeru. Istotnym czynnikiem limitującym jest stopień rozdrobnienia produktu, jak również skład pochłanianego roztworu. Obecność elektrolitów oraz związków chemicznych zdolnych do reakcji z grupami funkcyjnymi żelu zazwyczaj pogarsza chłonność superabsorbentów [89]. Pęcznienie jest zjawiskiem dyfuzyjnym kierowanym przez powinowactwo cząstek pęczniejącego materiału do cząstek płynu. Równowaga pęcznienia jonowego żelu jest określana przez bilans trzech głównych sił:

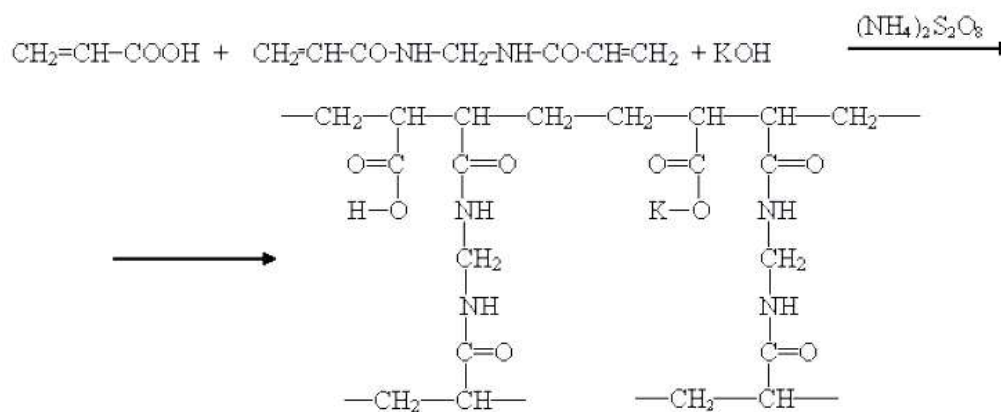
- 1) ciśnienia osmotycznego wewnątrz sieci, wynikającego z ruchliwości przeciwnionów otoczonych grupami stałych ładunków (ciśnienie pęcznienia jonu),

- 2) wolnej energii mieszaniny łańcuchów sieci i rozpuszczalnika,
 - 3) elastycznej odpowiedzi sieci (ciśnienia elastycznego pęcznienia).
- Siły 1 i 2 faworyzują pęcznienie żelu, a siła 3 wprost przeciwnie [90].

Proces polimeryzacji zachodzi zwykle w obecności inicjatorów polimeryzacji, temperatury lub promieniowania wysokiej energii. Wyróżnia się chemiczne i radiacyjne metody otrzymywania hydrożeli [91, 92].

W metodach chemicznych stosuje się jako inicjatory polimeryzacji nadsiarczany. Usieciowane chemicznie hydrozele powstają w wyniku polimeryzacji monomerów lub sieciowania polimerów. W procesie kopolimeryzacji hydrofilowych monomerów jednofunkcyjnych z dwu- lub wielofunkcyjnych otrzymuje się hydrozele, używając akryloamidu, kwasu akrylowego i kwasu metakrylowego.

Sieciowanie polimeru polega na reakcji grup funkcyjnych makrocząsteczki z dwu- lub wielofunkcyjnym małącząsteczkowym reagentem. W metodzie tej stosuje się takie polimery, jak: poli alkohol winylowy (PVAL), poli tlenek etylenu (PEO), poli N – winylopirolidon (PVP), poli akryloamid (PAA) [93, 94, 95].

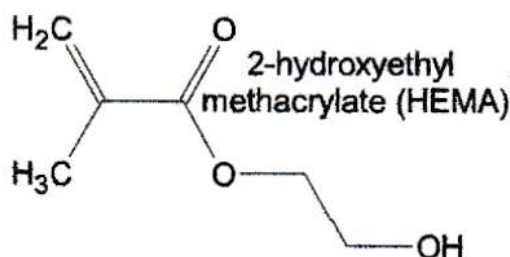


Rys. 27. Reakcja sieciowania kwasu akrylowego za pomocą N, N'- metylenobisakryloamidu.

Sieciowanie radiacyjne hydrożeli polega na połączeniu łańcuchów polimeru za pomocą trwałych wiązań kowalencyjnych, które nie ulegają rozkładowi bez zniszczenia całej makrocząsteczki. Proces sieciowania inicjuje się promieniowaniem gamma pochodzącym z izotopu kobaltu ^{60}Co lub cezu ^{137}Cs , a także strumieniem elektronów z akceleratora. W taki sposób materiały hydrożelowe otrzymuje się przez usieciowanie takich polimerów, jak: poli alkohol winylowy, poli tlenek etylenu, poli N – winylopirolidon, poli kwas akrylowy [96, 97]. Pod wpływem działania promieniowania na wodne roztwory polimerów formowane są

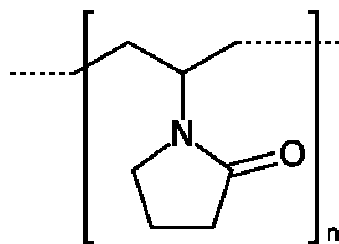
rodniki na łańcuchu polimerowym przez homolityczne rozrywanie wiązań C – H (rys.27). Ponadto w wyniku radiolizy cząsteczek wody tworzą się rodniki hydroksylowe, które mogą atakować łańcuchy polimerowe, generując w rezultacie powstawanie makrorodników. Te z kolei przyczyniają się do formowania wiązań kowalencyjnych na łańcuchach i tworzenia ostatecznie usieciowanej struktury układu [89, 92, 98-100]. Tą metodą uzyskuje się hydrożele z poli (alkoholu winylowego), poli (glikolu etylenowego), poli (kwasu akrylowego) oraz termoczułe hydrożele otrzymywane przez napromieniowanie wodnych roztworów eteru poliwinylometylowego.

Historyczny polimer HEMA – hydrofilowy superabsorben z 2-hydroksyetylometakrylanu (rys. 28) do dziś stosowany jest w produkcji soczewek kontaktowych. Polimer ten ma własności hydrofilowe dzięki obecności – OH, w wyniku czego tlen dociera już bez przeszkód przez fazę wodną hydrożelu do gałki ocznej. HEMA w stanie suchym ma własności twardego szkła organicznego, po uwodnieniu natomiast staje się miękka i elastyczna. Na początku zdolność absorpcji wody wynosiła 80 g/g suchej masy polimerowej, obecnie chłonność jest znacznie większa i wynosi 1600 g/g suchej masy polimerowej. Nadal trwają badania nad własnościami tego hydrożelu i możliwościami jego zastosowań [84, 101, 102].



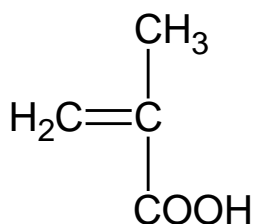
Rys. 28. Wzór strukturalny polimeru HEMA.

Poli (N – winylopirolidon) (PVP) otrzymuje się w wyniku sieciowania poli (N – winylopirolidonu) diwinylosterami dietylenoglikolu (rys. 29). Polimer ten jest rozpuszczalny w wodzie, alkoholach, kwasach organicznych, węglowodorach aromatycznych i fluorowcopochodnych [103, 104], natomiast w wersji usieciowanej (krospowidon) jest nierozpuszczalny. Otrzymane w ten sposób hydrożele znalazły zastosowanie przy produkcji soczewek kontaktowych w materiale Ocufilecon D obok polimerów HEMA i MA.



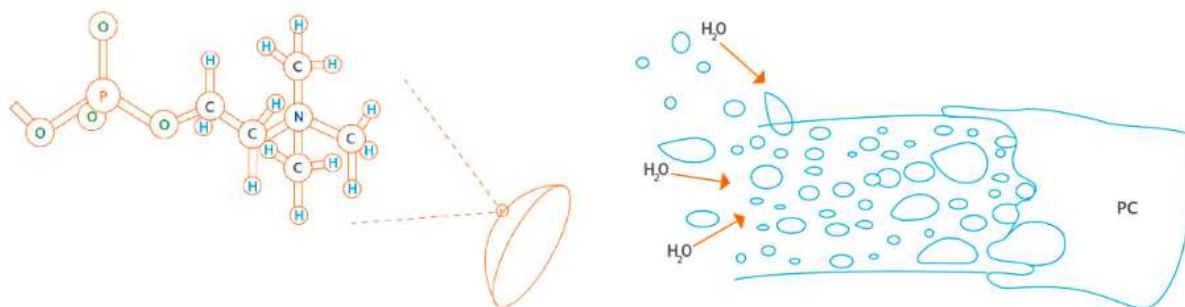
Rys. 29. Wzór strukturalny polimeru PVP.

Kwas metakrylowy (MA) jest lotną cieczą rozpuszczającą się w wodzie i w wodnych roztworach soli nieorganicznych. Otrzymuje się go z cyjanohydryny acetonowej przez zmydlenie i odciągnięcie wody (rys. 30). Kwas metakrylowy należy do grupy kwasów karboksylowych dysocjujących z tymi atomami H, które powiązane są z tlenem. Metakrylan 2-hydroksyetylu (HEMA) jest pochodną kwasu metakrylowego [83, 86, 105, 106].



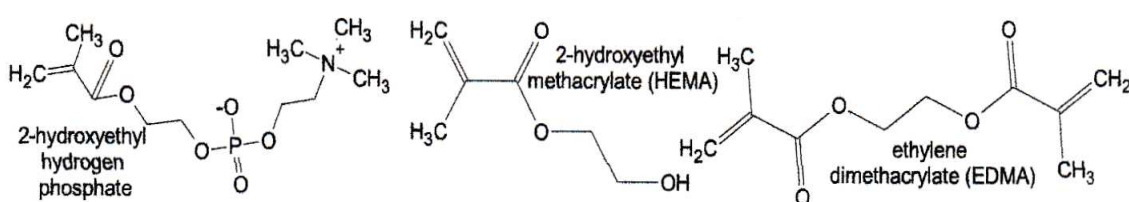
Rys. 30. Wzór strukturalny polimeru MA.

Soczewki hydrożelowe z rodziny Proclear wykonane są w technologii PC. PC jest skrótem od słowa "Phosphorylcholine" (fosforylocholina) [86]. Równomierna powłoka PC na powierzchni soczewek kontaktowych naśladuje bipolarny charakter błon fizjologicznych oraz zwiększa bio – i hemokompatybilność.



Rys. 31. Wizualizacja technologii PC przez firmę CooperVision [86].

Molekuły wody również wykazują bipolarną strukturę, stąd wiele z nich wiąże się luźno na powierzchni fosforylocholinę zawartej w soczewkach kontaktowych (rys.31). W efekcie molekuły wody związane na powierzchni PC hamują wiązanie się innych molekuł, a tym samym redukują współczynnik tarcia, co minimalizuje podrażnienia gałki ocznej. Technologia PC pozwala soczewce wiązać wodę i czyni ją naturalnie odporną na odparowywanie wody (rys.32). Jak podaje firma Cooper Vision soczewki z rodziny Proclear utrzymują 98 % zawartości wody nawet po 12 godzinach noszenia.



Rys. 32. Wzór strukturalny Omafilconu materiału hydrożelowego z powłoką PC [86].

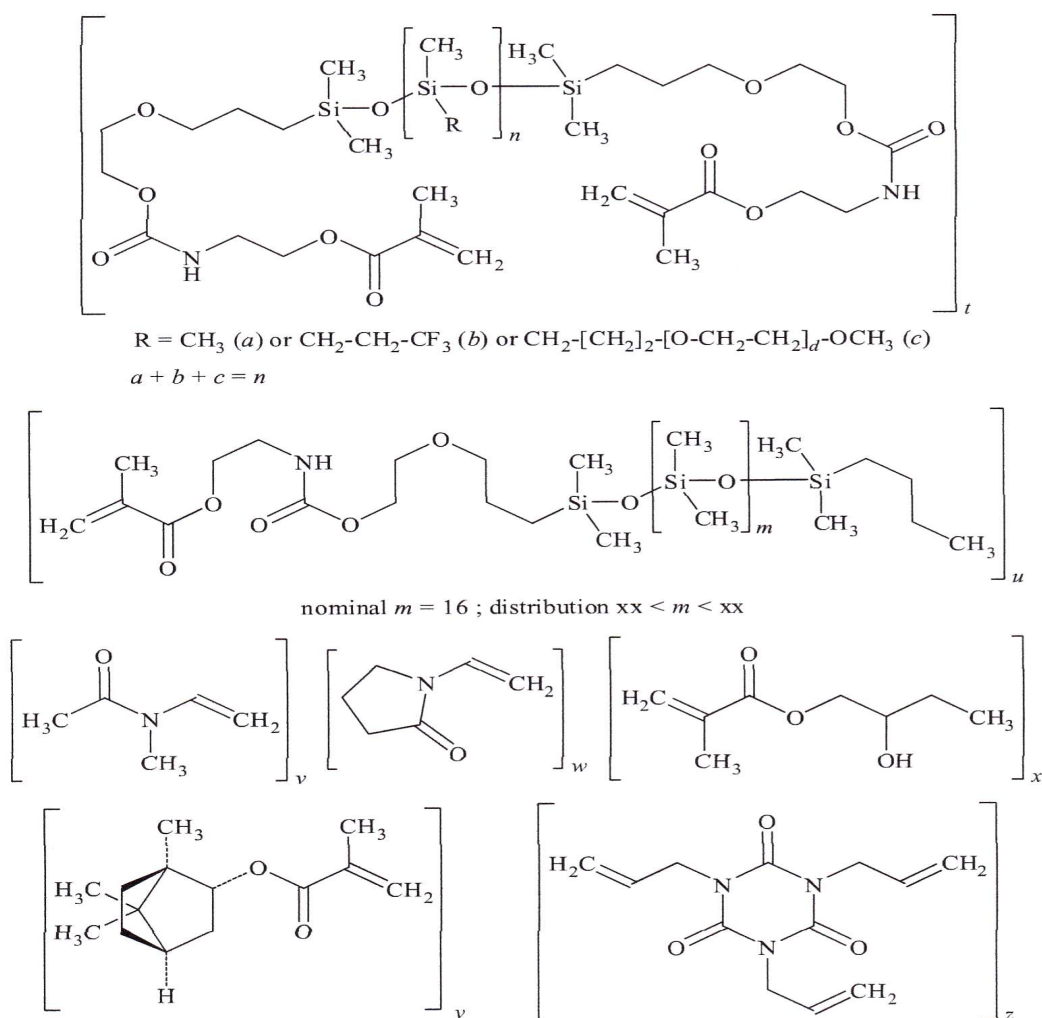
4. 3. Charakterystyka materiałów silikonowo - hydrożelowych

Polimery silikonowo – hydrożelowe łączą najlepsze właściwości hydrożeli i sztywnych gazoprzepuszczalnych materiałów dzięki polimeryzowaniu mieszanki monomerów hydrofilowych z monomerami silikonowymi. Soczewki kontaktowe wykonane z takich materiałów mają własności podobne do standardowych soczewek hydrożelowych, posiadając dodatkowo możliwość zwiększonej przepuszczalności tlenu. Przepuszczalność tlenu oraz zawartość wody w soczewce jest kontrolowana głównie przez ilość monomerów silikonu w materiale. Zawartość wody i jej rozmieszczenie jest ograniczane przez zmniejszenie proporcji monomerów hydrofilowych do gęstości wiązań krzyżowych. Dlatego polimer nie może absorbować wody do wewnętrznej części macierzy, natomiast powierzchnia uwadnia się jak soczewka hydrożelowa [88].

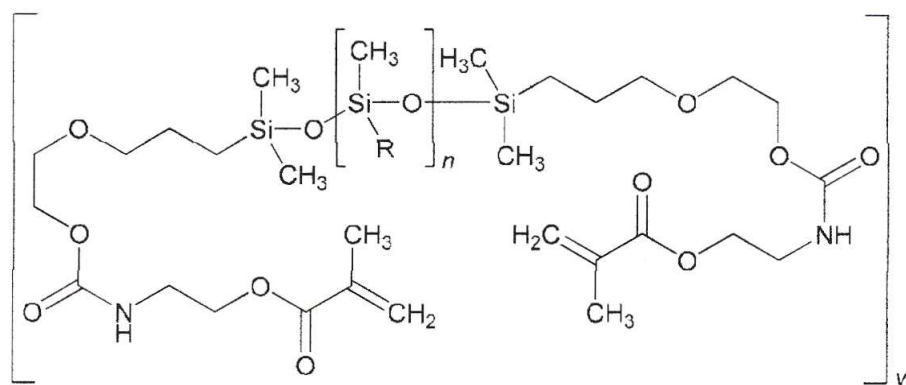
Firmy produkujące soczewki stosują różne technologie produkcji. Cooper Vision do produkcji soczewek kontaktowych zastosowanych w badaniach wykorzystuje technologię Aguaform [86]. Polega ona na użyciu dłuższych łańcuchów silikatowych, co oznacza mniejszą zawartość silikonu w materiale soczewki. Mniej silikonu w materiale powoduje, że jest on bardziej miękki, elastyczny i lepiej zwilżany. Wiązania wodorowe molekuł wody

tworzą naturalnie wodolubną soczewkę kontaktową, która utrzymując wodę w swoim wnętrzu, minimalizując wysychanie. Mniejsza ilość silikonu w materiale jest przyczyną osiągnięcia przez te soczewki wysokiej przepuszczalności tlenu. Soczewki wykonane z Comfilconu (rys. 33) i Enfilconu (rys. 34) jednocześnie zawierają dużo wody i przepuszczają dużo tlenu.

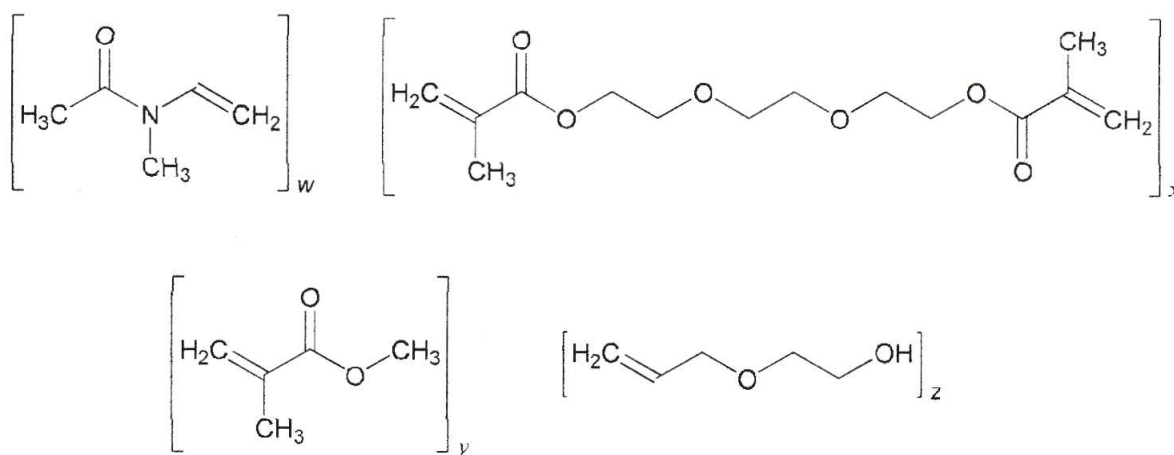
Soczewki firmy Johnson & Johnson wykonane są w technologii Hydraclear, która pozwala na wbudowanie w strukturę soczewki dużej ilości poliwinylpirolidonu (PVP), składnika o właściwościach nawilżających i zwilżających (rys. 35). Soczewka charakteryzuje się także wysoką tlenoprzepuszczalnością [87].



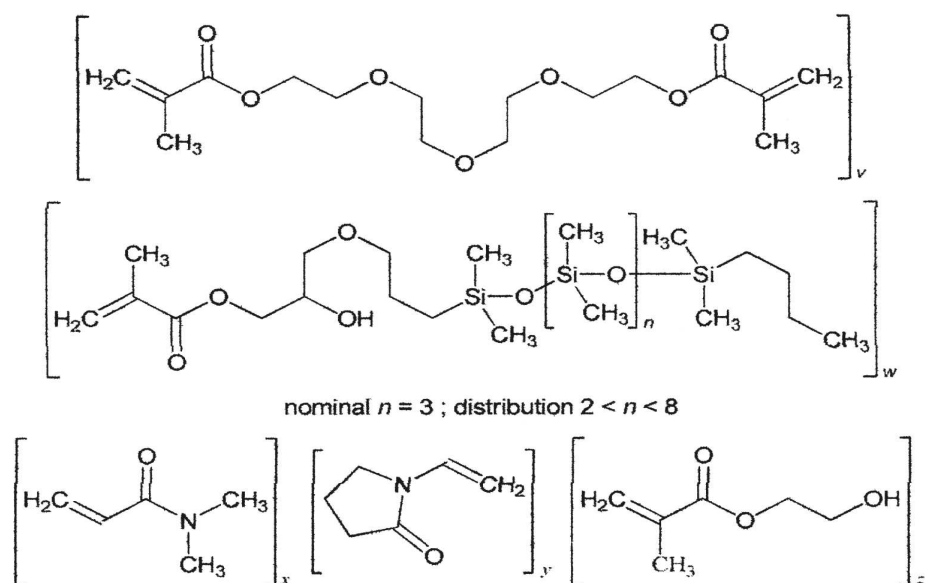
Rys. 33. Wzór strukturalny Comfilconu A materiału silikonowo- hydrożelowego.



R = CH₃ (a) or CH₂-CH₂-CF₃ (b) or CH₂-[CH₂]₂-[O-CH₂-CH₂]_c-OCH₃ (c)
 a + b + c = n



Rys. 34. Wzór strukturalny Enfilconu A materiału silikonowo-hydrożelowego.



Rys. 35. Wzór strukturalny Narafilconu A materiału silikonowo – hydrożelowego.

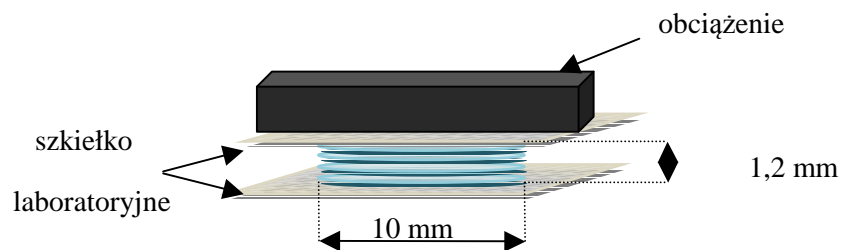
5. Preparowanie próbek

Wszystkie soczewki kontaktowe wykorzystane w badaniach były fabrycznie nowe. Układ badawczy tworzyły dwie próbki, natomiast w środku znajdowało się źródło tzw. „sandwich” (rys. 36).



Rys. 36. Układ „sandwich” (próbka – źródło – próbka).

Próbki wcześniej były odpowiednio preparowane. Każdą próbkę tworzyły 4 warstwy soczewek kontaktowych o średnicy 10 mm i grubości 1,2 mm. Soczewki kontaktowe w naturalnej formie mają większą średnicę ok. 14 mm, zatem za pomocą ostrego metalowego narzędzia lub skalpela ich średnica była zmniejszana. Następnie soczewki po ułożeniu jedna na drugiej były wysuszane w temperaturze pokojowej przez kilka dni. Cały układ musiał być jeszcze obciążony ciężkim przedmiotem, gdyż soczewki odkształcały się w wyniku wysuszania (rys. 37).



Rys. 37. Sposób suszenia próbki składającej się z 4 soczewek kontaktowych.

W ten sposób przygotowane próbki wraz ze źródłem pozytonów, którym był izotop sodu Na^{22} o aktywności $4 \times 10^5 \text{Bq}$, umieszczany był w spektrometrze *ORTEC*.

6. Wyniki pomiarów anihilacyjnych oraz ich interpretacja

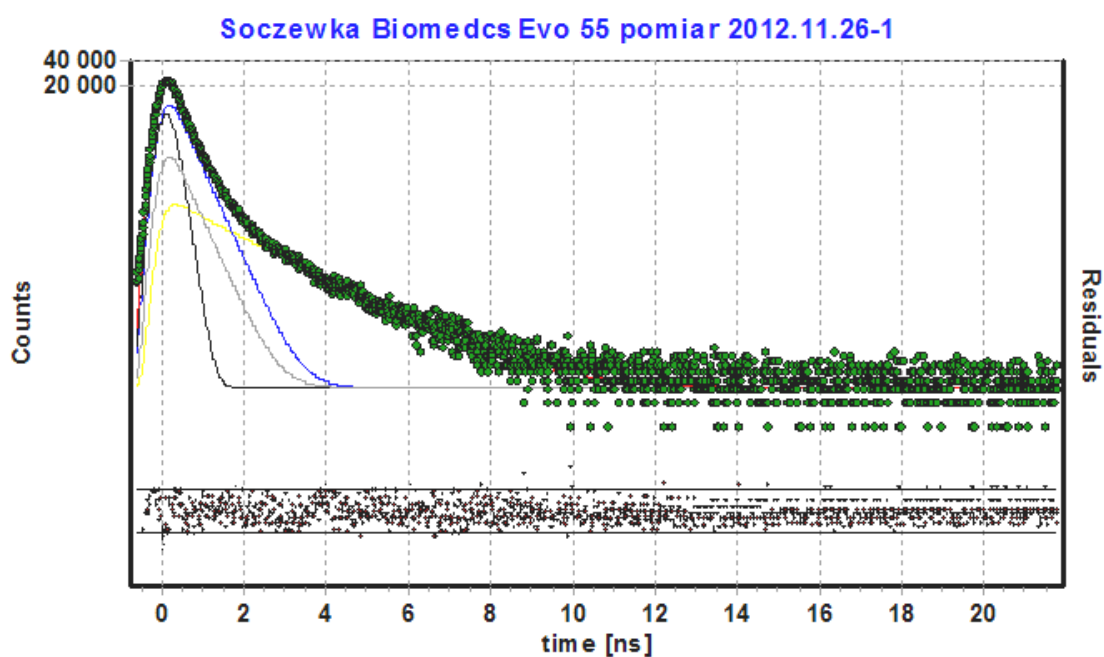
Wykorzystany program LT v.9.0 umożliwił analizę widm czasów życia pozytonów o charakterze dyskretnym i ciągłym dla wszystkich przebadanych soczewek kontaktowych:

Soczewki hydrożelowe (Hy):

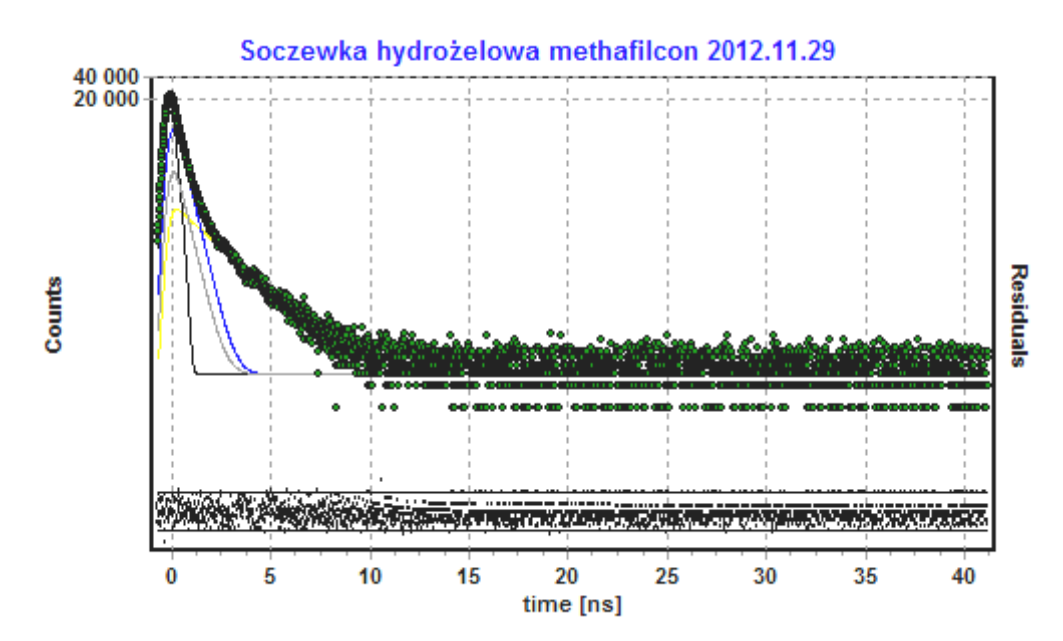
- 1) *BIOMEDICS EVO 55 - Ocufileon D* (rys. 38);
- 2) *FREQUENCY 55 ASPHERIC - Methafilcon A* (rys. 39);
- 3) *PROCLEAR SPHERE - Omafilecon A* (rys. 40);

Soczewki silikonowo – hydrożelowe (SiHy):

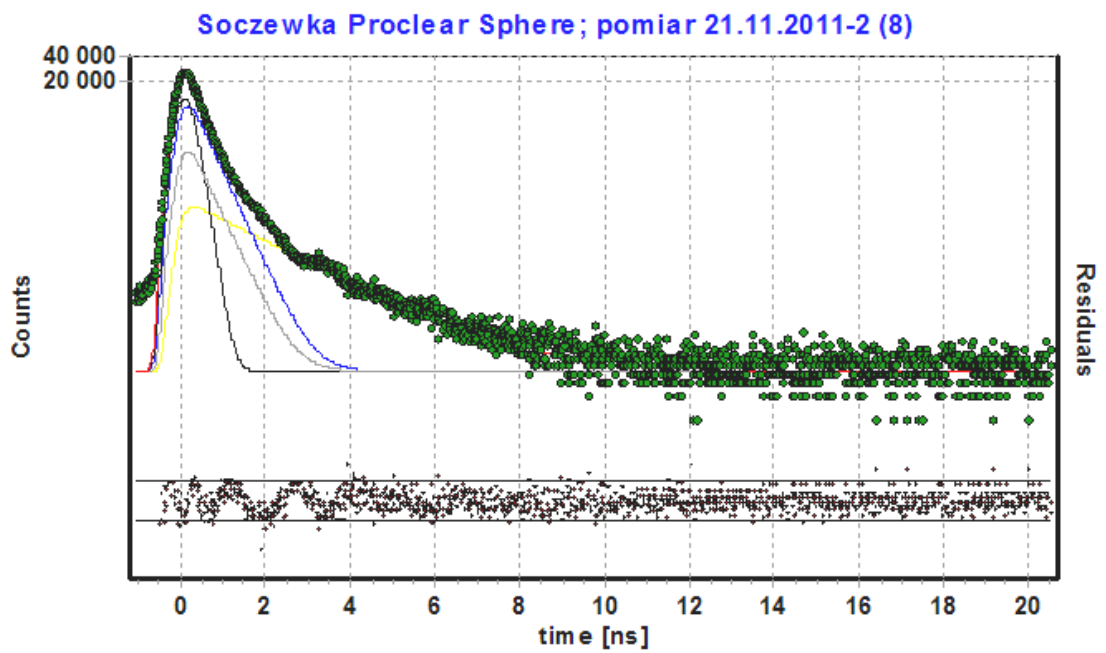
- 4) *ACUVUE TRUEYE - Narafilcon A* (rys.41);
- 5) *AVAIRA ASPHERIC TRIALS - Enfilecon A* (rys. 42);
- 6) *BIOFINITY TRIALS - Comfilecon A* (rys. 43).



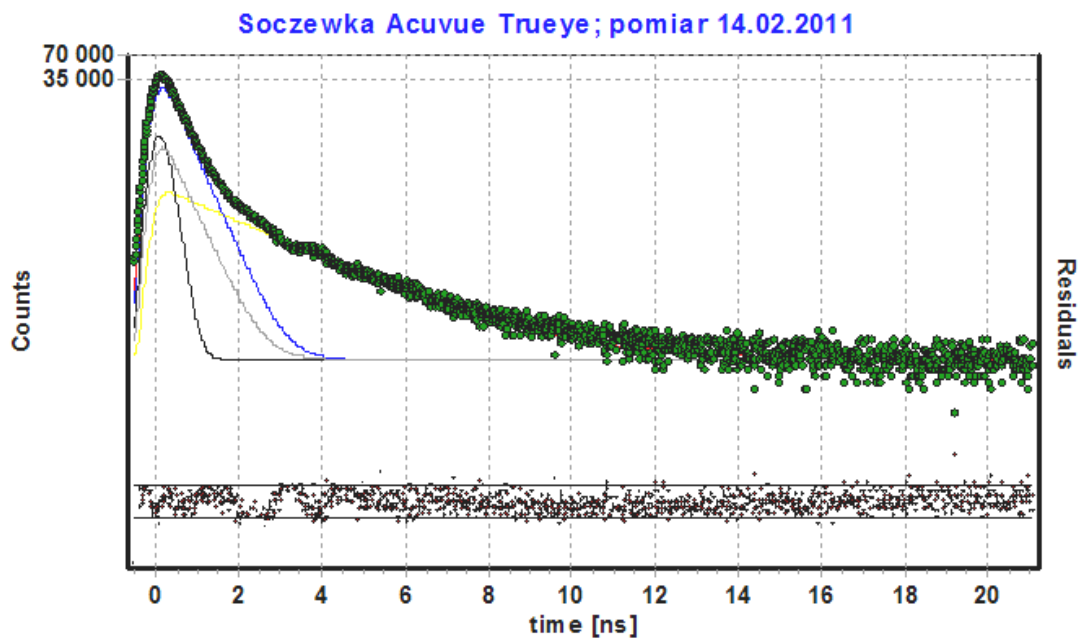
Rys. 38. Widmo soczewki kontaktowej *BIOMEDICS EVO 55 - Ocufilecon D*.



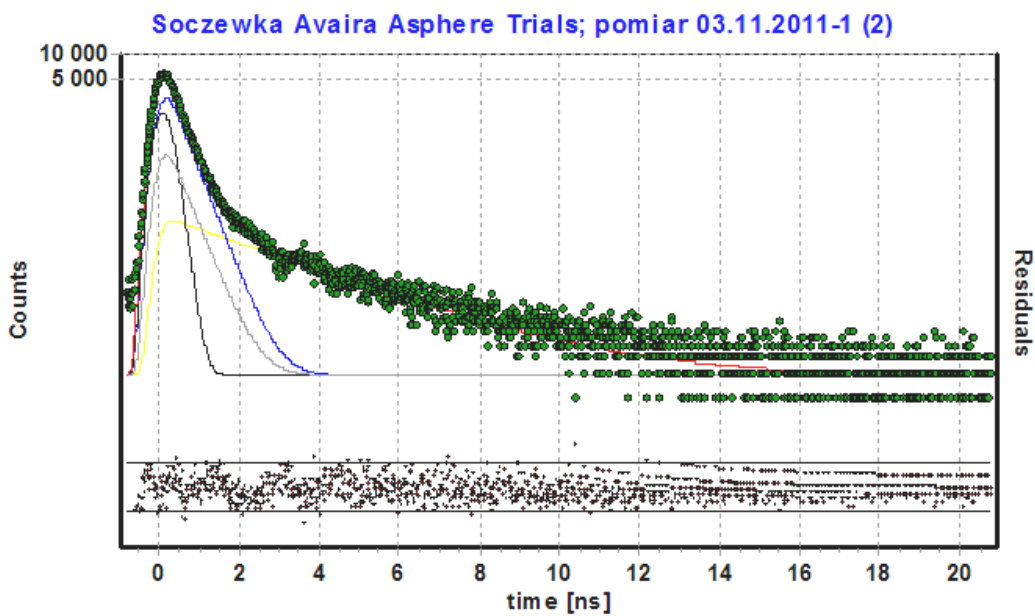
Rys. 39. Widmo soczewki kontaktowej *FREQUENCY 55 ASPHERIC - Methafilcon A.*



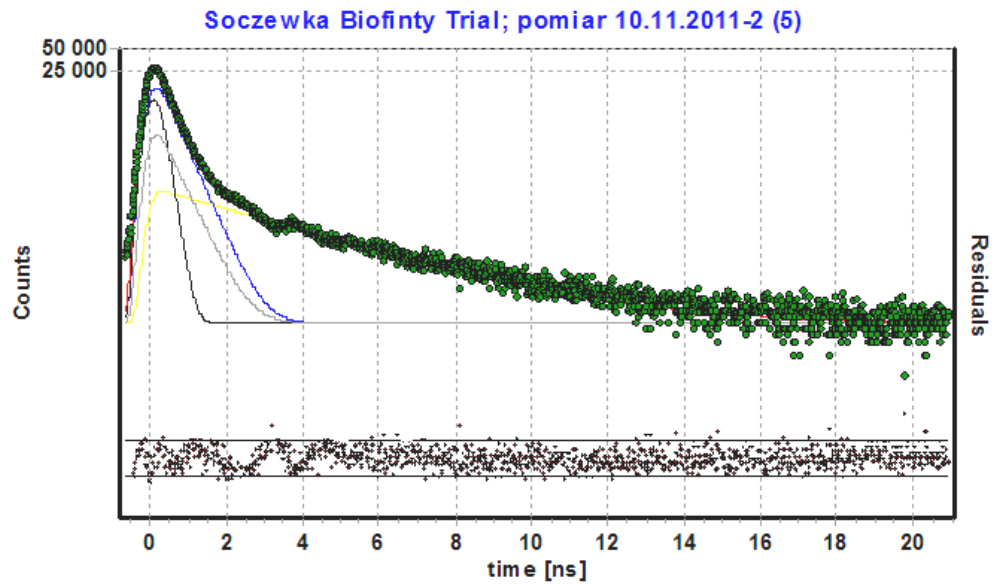
Rys. 40. Widmo soczewki kontaktowej *PROCLEAR SPHERE - Omaficon A.*



Rys. 41. Widmo soczewki kontaktowej ACUVUE TRUEYE - Narafilcon A.

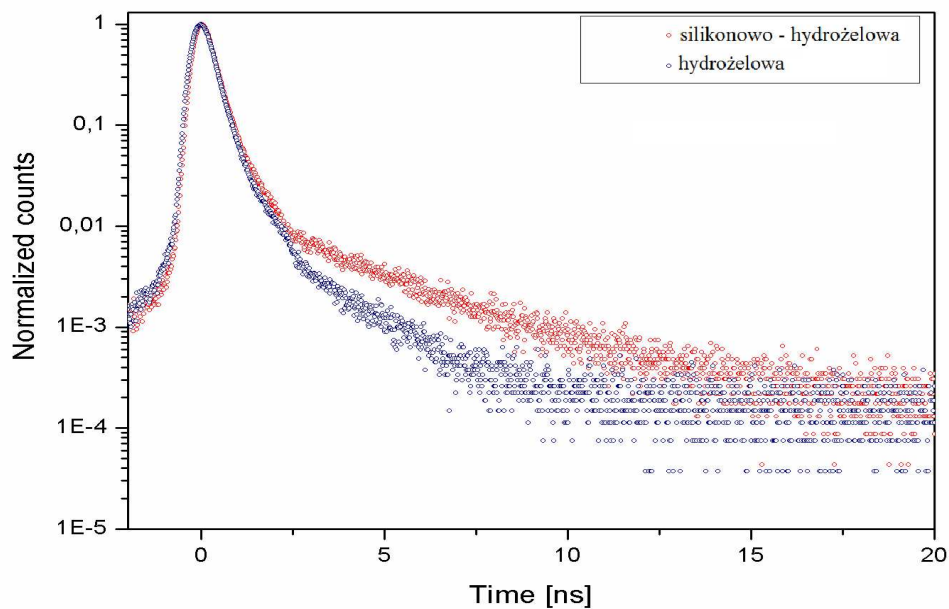


Rys. 42. Widmo soczewki kontaktowej AVAIRA ASPHERIC TRIALS - Enfilcon A.



Rys. 43. Widmo soczewki kontaktowej BIOFINITY TRIALS - Comfilcon A.

Dla zaprezentowania różnicy pomiędzy soczewkami hydrożelowymi i silikonowo – hydrożelowymi poniżej przedstawiono widma przykładowych soczewek na jednym rysunku rys.44.



Rys. 44. Widmo przykładowych soczewek: hydrożelowej i silikonowo - hydrożelowej.

Analiza widm oraz wyniki obliczeń średnich wartości czasów życia pozytonów badanych próbek wykazały istnienie trzech składowych:

- τ_1 – charakteryzująca anihilację pułapkowania $p - P_s$, anihilację pozytonów z elektronami swobodnymi lub słabo związanymi w kationowych wakansach;
- τ_2 – charakteryzująca anihilację związaną z pułapkowaniem pozytonów w istniejących wolnych objętościach molekularnych;
- τ_3 – odzwierciedlająca anihilację „pick – off” pułapkowania $o - P_s$ przez wolne objętości i dająca informację o geometrycznych parametrach wolnych objętości.

W tabeli 5 przedstawiono wyniki obliczeń średnich wartości czasów życia pozytonów τ oraz składowych ich natężeń I dla następujących próbek materiałów:

Materiały hydrożelowe (Hy):

Próbka 1) BIOMEDICS EVO 55 - Ocuofilcon D;

Próbka 2) FREQUENCY 55 ASPHERIC - Methafilcon A;

Próbka 3) PROCLEAR SPHERE - Omafilcon A;

Materiały silikonowo – hydrożelowe (SiHy):

Próbka 4) ACUVUE TRUEYE - Narafilcon A;

Próbka 5) AVAIRA ASPHERIC TRIALS - Enfilcon A;

Próbka 6) BIOFINITY TRIALS - Comfilcon A.

Tabela 5. Średnie wartości czasów życia pozytonów oraz ich natężeń bez fiksowania.

Próbka	τ_1 [ns]	I_1 [%]	τ_2 [ns]	I_2 [%]	τ_3 [ns]	I_3 [%]
/1/	0.266±0.008	62.45±0.77	0.478±0.024	28.94±0.85	1.668±0.027	8.51±0.51
/2/	0.196±0.016	63.55±0.52	0.389±0.009	26.47±0.93	1.632±0.017	9.98±0.49
/3/	0.209±0.004	63.62±0.76	0.488±0.011	30.56±0.58	1.803 ±0.024	5.82±0.16
/4/	0.232±0.006	80.68±0.56	0.708±0.380	12.39±0.42	2.743±0.062	6.93±0.36
/5/	0.231±0.007	76.20±0.85	0.658±0.028	16.21±0.93	3.244 ±0.041	7.59±0.19
/6/	0.234±0.008	80.94±0.89	0.691±0.041	11.81±0.94	3.289 ±0.046	7.25±0.19

W tabeli 6 przedstawiono wyniki obliczeń średnich wartości czasów życia pozytonów oraz ich natężeń dla tych samych materiałów przy zafiksowanej wartości składowej czasu życia τ_1 do wartości 0,125 ns (składowa p – P_s).

Tabela 6. Średnie wartości czasów życia pozytonów oraz ich natężeń z fiksowaniem τ_1 do wartości 0,125 ns.

Próbka	τ_2 [ns]	I ₂ [%]	τ_3 [ns]	I ₃ [%]
/1/	0.368±0.001	66.81±0.54	1.620±0.011	9.18±0.14
/2/	0.354±0.001	73.65±0.50	1.586±0.012	13.81±0.23
/3/	0.363±0.002	55.28±0.24	1.610±0.013	7.45±0.11
/4/	0.362±0.002	79.96±0.55	1.966±0.013	11.40±0.11
/5/	0.366±0.002	64.94±0.61	2.778±0.014	9.51±0.12
/6/	0.348±0.002	67.35±0.58	2.869±0.016	8.84±0.09

Analizę i interpretację wyznaczonych parametrów dopasowania zawartych w tabeli 5 i 6 postanowiono przedstawić w dwóch zasadniczych grupach, dotyczących anihilacji ze stanu wolnego i związanego.

6. 1. Anihilacja ze stanu wolnego

6. 1. 1. Anihilacja pozytonów z elektronami w kationowych wakansach

Składową τ_1 należy interpretować jako „uśredniony” czas życia pułapkowania p – P_s oraz odnoszącą się do procesów anihilacji pozytonów z elektronami swobodnymi lub słabo związanymi w kationowych wakansach. Interpretując wyniki z tabeli 5 nie można dostrzec wyraźnego podziału pomiędzy soczewkami hydrożelowymi i silikonowo – hydrożelowymi. Dla soczewek hydrożelowych (*BIOMEDICS EVO 55 - Ocufilecon D, FREQUENCY 55 ASPHERIC - Methafilcon A, PROCLEAR SPHERE - Omafilcon A*) τ_1 przyjmuje wartości od 0.196 ns do 0.266 ns, natomiast dla soczewek silikonowo – hydrożelowych (*ACUVUE TRUEYE - Narafilcon A, AVAIRA ASPHERIC TRIALS - Enfilcon A, BIOFINITY TRIALS - Comfilcon A*) τ_1

plasuje się od 0.231 ns do 0.234 ns. Wynika z tego, że wartości τ_1 dla soczewek silikonowo – hydrożelowych zawierają się w wartościach τ_1 dla soczewek hydrożelowych.

Większy zakres τ_1 dla soczewek hydrożelowych świadczy o znacznym zróżnicowaniu defektów w tych soczewkach. Natomiast bardziej ograniczony zakres wartości τ_1 dla soczewek silikonowo – hydrożelowych świadczy o mniejszej różnorodności defektów w stosunku do soczewek hydrożelowych. Nie mniej jednak rozmiary defektów w przypadku soczewek silikonowo - hydrożelowych zawierają się w rozmiarach defektów soczewek hydrożelowych.

Wykorzystując założenia modelu Tao – Eldrupa [54, 55] oraz analizując dane z tabeli 5, można wyliczyć szybkość anihilacji w kationowych wakansach z wzoru (17) $\lambda_{2\gamma}$ (tabela 7).

$$\tau_{sr} \cong \frac{1}{\lambda_{2\gamma}} = \frac{1}{\pi r c n_e}$$

Tabela 7. Średnie wartości czasów życia pozytonów w kationowych wakansach oraz szybkość anihilacji w tych defektach.

Próbka	τ_1 [ns]	$\lambda_{2\gamma-1}$ [ns ⁻¹]
/1/	0.266	3,76
/2/	0.196	5,10
/3/	0.209	4,78
/4/	0.232	4,31
/5/	0.231	4,33
/6/	0.234	4,27

Analizując wyniki z tabeli 7 należy zauważyć, że szybkość anihilacji pozytonów w defektach kształtuje się podobnie jak τ_1 tj. wartości $\lambda_{2\gamma}$ dla soczewek silikonowo – hydrożelowych (próbki: 4, 5, 6) zawierają się w wartościach soczewek hydrożelowych (próbki: 1, 2, 3).

Należy zaznaczyć, że wartości I_1 , I_2 , I_3 należy interpretować jako wartości względne ($I_1 + I_2 + I_3 = I=100\%$). Z tego powodu ich analiza musi być przeprowadzona łącznie. Różnice w otrzymanych wartościach I_1 , I_2 , I_3 świadczą jedynie o względnej zmianie intensywności poszczególnych procesów anihilacji.

6. 1. 2. Anihilacja pozytonów w wolnych objętościach molekularnych

Składowa τ_2 charakteryzuje anihilację związaną z pułapkowaniem pozytonów w istniejących wolnych objętościach molekularnych i daje informację o geometrycznych wymiarach tych objętości. Interpretując wyniki z tabeli 5 można dostrzec wyraźny podział na soczewki hydrożelowe i silikonowo – hydrożelowe. Dla soczewek hydrożelowych (*BIOMEDICS EVO 55 - Ocufilecon D*, *FREQUENCY 55 ASPHERIC - Methafilcon A*, *PROCLEAR SPHERE - Omafilecon A*) τ_2 przyjmuje wartości 0.389 ns i 0.488 ns, natomiast dla soczewek silikonowo – hydrożelowych (*ACUVUE TRUEYE - Narafilcon A*, *AVAIRA ASPHERIC TRIALS - Enfilecon A*, *BIOFINITY TRIALS - Comfilecon A*) τ_2 plasuje się od 0.658 ns do 0.708 ns.

W wyniku interpretacji wartości τ_2 z tabeli 5 można stwierdzić, że soczewki silikonowo – hydrożelowe charakteryzują się większymi średnimi czasami życia w wolnych objętościach molekularnych niż soczewki hydrożelowe, co świadczy o istnieniu większych rozmiarów objętości molekularnych w soczewkach silikonowo – hydrożelowych.

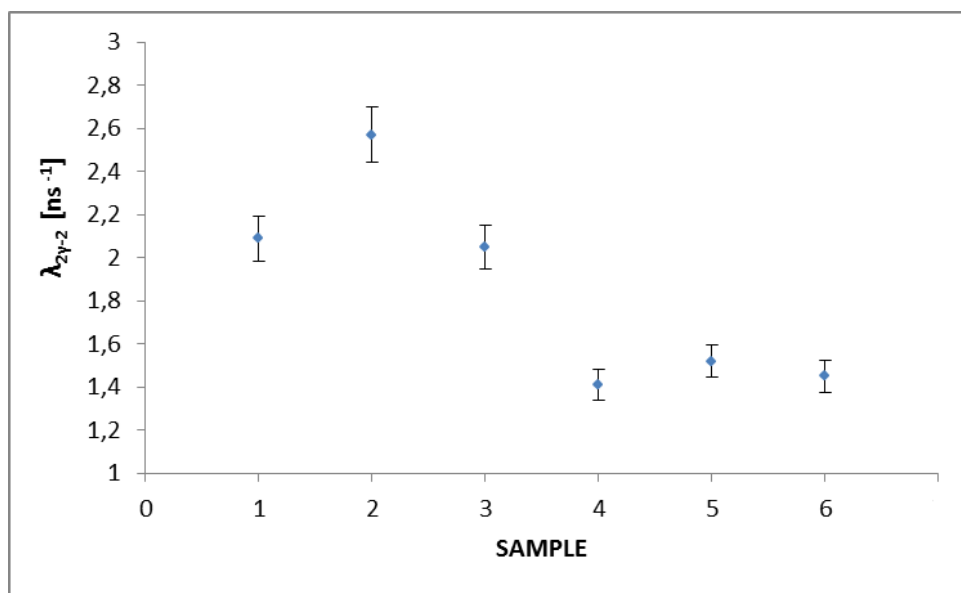
W tabeli 8 zamieszczono podobnie jak dla τ_1 szybkość anihilacji dla τ_2 .

Tabela 8. Średnie wartości czasów życia pozytonów w wolnych objętościach molekularnych oraz szybkość anihilacji w tych defektach.

Próbka	τ_2 [ns]	$\lambda_{2\gamma-2}$ [ns ⁻¹]
/1/	0.478	2.09
/2/	0.389	2.57
/3/	0.488	2.05
/4/	0.708	1.41
/5/	0.658	1.52
/6/	0.691	1.45

Rysunek 45 przedstawia wartości szybkości anihilacji w wolnych objętościach molekularnych dla poszczególnych soczewek hydrożelowych: /1/ BIOMEDICS EVO 55 - Ocufilecon D, /2/ FREQUENCY 55 ASPHERIC - Methafilcon A, /3/ PROCLEAR SPHERE - Omafilecon A oraz soczewek silikonowo – hydrożelowych /4/ ACUVUE TRUEYE -

Narafilcon A, /5/ AVAIRA ASPHERIC TRIALS - Enfilcon A, /6/ BIOFINITY TRIALS - Comfilcon A.



Rys. 45. Wartości szybkości anihilacji w wolnych objętościach molekularnych dla poszczególnych soczewek hydrożelowych: /1/ Ocufilecon D, /2/ Methafilcon A, /3/ Omafilecon A oraz soczewek silikonowo – hydrożelowych: /4/ Narafilcon A, /5/ Enfilecon A, /6/ Comfilecon A.

Analizując wyniki z tabeli 8 i rys. 45 należy zauważyć, że soczewki hydrożelowe (/1/ Ocufilecon D, /2/ Methafilcon A, /3/ Omafilecon A) charakteryzują się wyższymi wartościami szybkości anihilacji w wolnych objętościach molekularnych niż soczewki silikonowo – hydrożelowe (/4/ Narafilcon A, /5/ Enfilecon A, /6/ Comfilecon A).

Jeśli chodzi natomiast o wartości τ_2 przy założonej wartości dla $\tau_1 = 0,125$ ns (tabela 6) nie można zauważyć znaczących różnic pomiędzy soczewkami hydrożelowymi i silikonowo – hydrożelowymi.

6. 1. 3. Model pułapkowania pozytonów.

Hydrożele mogą przyjmować wiele różnych struktur tworzonych z usieciowanych, czy splecionych liniowych homopolimerów, liniowych kopolimerów, blokowych i szczepionych kopolimerów. Sieć może być stabilizowana w wyniku reakcji polijonu i wielowartościowych jonów, dwóch polijonów, w wyniku otrzymania kompleksów zawierających wiązania wodorowe i innych [112 -115]. Wewnętrzna struktura polimerów wykorzystywanych do produkcji soczewek kontaktowych może zawierać wolne objętości różnych rozmiarów. Z

uwagi na ten fakt analiza przeprowadzonych pomiarów daje możliwość wyliczenia rozmiarów wolnych objętości. Równanie (64) oparte na modelu nieskończonego potencjału sferycznego, można napisać w ogólnej postaci [116, 117]:

$$\tau_2 = C \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right]^{-1} \quad (91)$$

Parametry C i ΔR dla wszystkich polimerów, zeolitów, sit molekularnych ze sferyczną wnęką o promieniu $0.5 - 5 \text{ \AA}$ zostały wykalibrowane dla składowych czasów życia τ_2 następująco [116, 118]:

$$\tau_2 = 0.260 \left[1 - \frac{R}{R + 3.823} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R + 3.823} \right) \right]^{-1} \quad (92)$$

Po empirycznym rozwiązaniu powyższego równania i wyznaczeniu R , obliczono rozmiary wolnych objętości molekularnych V_f zgodnie z następującym wzorem:

$$V_f = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (93)$$

Stosunek objętości swobodnej polimeru do objętości makroskopowej, czyli objętość swobodna, jest wyznaczona z półempirycznego wzoru:

$$f_v/C = V_f I_2 \quad (94)$$

gdzie:

V_f – rozmiar wolnej objętości molekularnej,

I_2 – natężenie składowej czasów życia pozytonów w objętościowych defektach molekularnych wyrażone w [%].

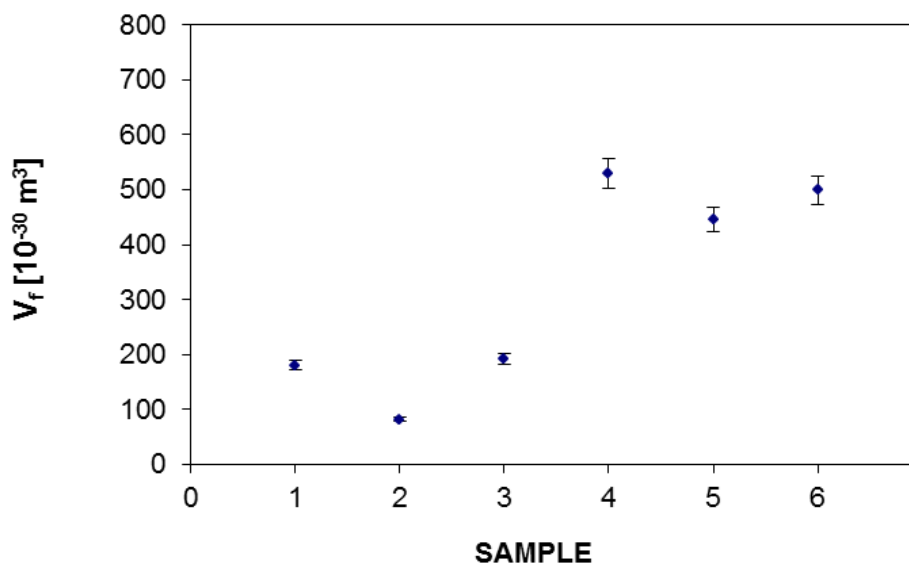
Stosunek objętości swobodnej polimeru do objętości makroskopowej, czyli objętość swobodna f_v jest proporcjonalna do $V_f \times I_2$, ponieważ C w równaniu (93) jest stałą. W literaturze [140] szacuje się dla C wartość 0,00018.

W tabeli 9 zamieszczono wartości τ_2 z tabeli 5. Tabela zawiera ponadto wyliczone wartości R , V_f , oraz f_v .

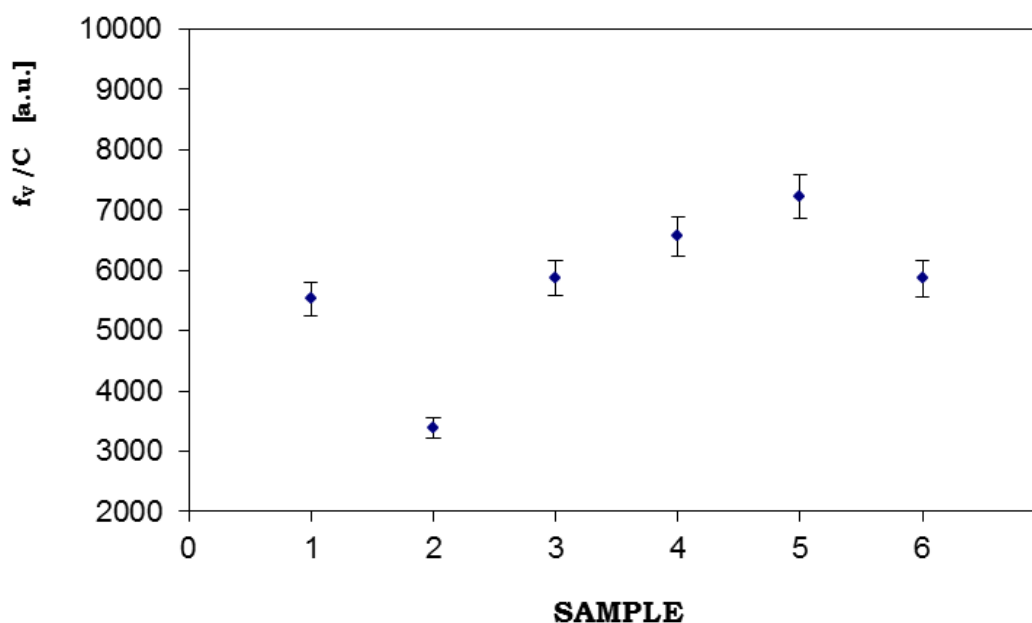
Tabela 9. Średnie wartości czasów życia τ_2 , ich natężenia I_2 oraz rozmiary objętości molekularnych R .

Próbka	τ_2 [ns]	I_2 [%]	R [nm]	V_f [10^{-30} m ³]	f_v [a.u.]
/1/ BIOMEDICS EVO 55	0,478	30,52	0,351	181	5524
/2/ FREQUENCY 55 ASPHERIC	0,389	26,47	0,270	82	3381
/3/ PROCLEAR SPHERE	0,488	30,56	0,358	192	5873
/4/ ACUVUE TRUEYE	0,708	12,39	0,502	530	6566
/5/ AVAIRA ASPHERIC TRIALS	0,658	16,21	0,474	446	7231
/6/ BIOFINITY TRIALS	0,691	11,75	0,492	499	5862

Na rysunkach 46 i 47 przedstawiono wyliczone wartości objętości molekularnych V_f oraz stosunek objętości swobodnej polimeru do objętości makroskopowej f_v/C dla poszczególnych próbek soczewek hydrożelowych i silikonowo – hydrożelowych.



Rys.46. Średnie rozmiary objętości molekularnych V_f dla badanych próbek soczewek kontaktowych hydrożelowych: /1/ Ocufilecon D, /2/ Methafilcon A, /3/ Omafilecon A oraz soczewek silikonowo – hydrożelowych: /4/ Narafilcon A, /5/ Enfilecon A, /6/ Comfilecon A.



Rys. 47. Stosunek objętości swobodnej polimeru do objętości makroskopowej f_v/C dla badanych próbek soczewek kontaktowych hydrożelowych: /1/ Ocufilecon D, /2/ Methafilcon A, /3/ Omafilecon A oraz soczewek silikonowo – hydrożelowych: /4/ Narafilcon A, /5/ Enfilecon A, /6/ Comfilecon A.

Analizując rys. 46 można zauważyć dużą różnicę pomiędzy wartościami średnich rozmiarów objętości molekularnych V_f dla soczewek kontaktowych hydrożelowych: /1/ Ocufilecon D, /2/ Methafilcon A, /3/ Omafilecon A oraz soczewek silikonowo – hydrożelowych: /4/ Narafilcon A, /5/ Enfilecon A, /6/ Comfilecon A. Można dostrzec ewidentny podział na soczewki hydrożelowe i silikonowo – hydrożelowe. Soczewki silikonowo – hydrożelowe charakteryzują się znacznie większymi rozmiarami objętościowych defektów molekularnych. W przypadku soczewek hydrożelowych wartość parametru V_f plasuje się od 82 do 192 [10^{-30} m^3], natomiast w przypadku soczewek silikonowo – hydrożelowych V_f wynosi 446 – 530 [10^{-30} m^3].

W przypadku stosunku objętości swobodnej polimeru do objętości makroskopowej f_v/C (rys. 47) podział na soczewki hydrożelowe i silikonowo – hydrożelowe już nie jest taki wyraźny. Można zauważyć, że soczewka hydrożelowa /2/ z Methafilconu A ma najmniejszą wartość parametru f_v/C , natomiast pozostałe wartości plasują się w granicach błędu.

6. 1. 4. Model dwustanowy

Analizując wartości τ_1 i τ_2 w dalszej części pracy rozpatrzono dwustanowy model pozytonowej anihilacji, zgodnie z którym pozyton anihiluje ze stanu swobodnego i z jednego stanu zlokalizowanego w defekcie przy braku procesu depułpkowania [120-121]. Mając obliczone przy zastosowaniu programu LT główne parametry anihilacyjne – średnie czasy życia pozytonów τ_1 , τ_2 i ich natężenia, możemy dodatkowo obliczyć:

- Średni czas życia pozytonów τ_{av} odzwierciedlający defektywność środowiska dominującego w badanych soczewkach:

$$\tau_{av} = \frac{\tau_1 I_1 + \tau_2 I_2}{I_1 + I_2} \quad (95)$$

- Średni czas życia pozytonów w niezdefektowanej strukturze τ_b :

$$\tau_b = \frac{I_1 + I_2}{\frac{I_1}{\tau_1} + \frac{I_2}{\tau_2}} \quad (96)$$

- Szybkość wychwytu pozytonów przez pułapki (defekty) κ_d :

$$\kappa_d = \frac{I_2}{I_1} \left(\frac{1}{\tau_b} - \frac{1}{\tau_2} \right) \quad (97)$$

- $\tau_2 - \tau_b$ - wielkość związana ze średnim rozmiarem defektów, w których następuje anihilacja (98)

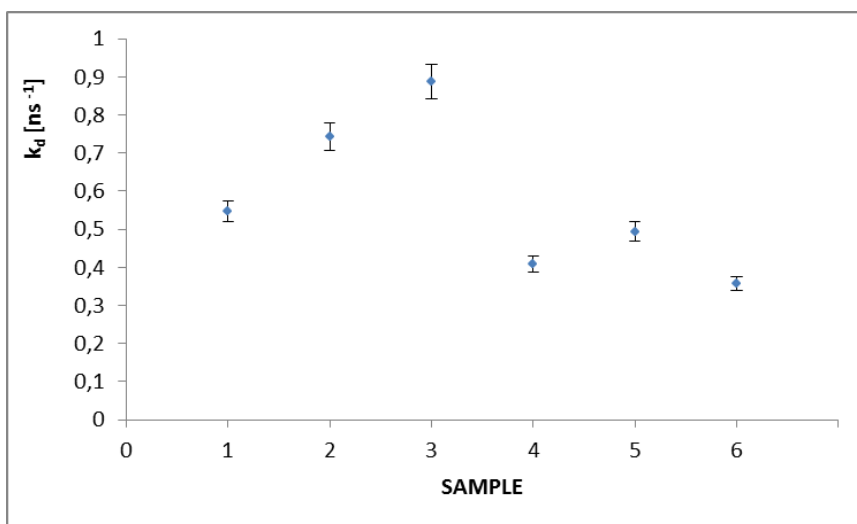
- τ_2 / τ_b - parametr odzwierciedlający naturę objętościowych defektów. (99)

W tabeli 10 zostały przedstawione parametry dopasowania widm anihilacyjnych oraz wyznaczone parametry wychwytu pozytonów dla badanych próbek soczewek kontaktowych.

Tabela 10. Obliczone wartości czasów życia pozytonów i parametry wychwytu pozytonów w badanych soczewkach kontaktowych.

Próbka	Parametry dopasowania				Parametry wychwytu pozytonów				
	τ_1 [ns]	I_1 [%]	τ_2 [ns]	I_2 [%]	τ_{av} [ns]	τ_b [ns]	κ_d [ns ⁻¹]	$\tau_2 - \tau_b$ [ns]	τ_2 / τ_b
1	0,266	62,45	0,478	30,52	0,336	0,311	0,547	0,167	1,535
2	0,196	63,75	0,389	26,47	0,253	0,229	0,743	0,160	1,696
3	0,209	63,62	0,488	30,56	0,300	0,257	0,888	0,231	1,902
4	0,232	80,68	0,708	12,39	0,309	0,256	0,409	0,552	3,152
5	0,231	75,96	0,658	16,21	0,306	0,261	0,494	0,397	2,523
6	0,234	80,94	0,691	11,75	0,292	0,255	0,358	0,436	2,705

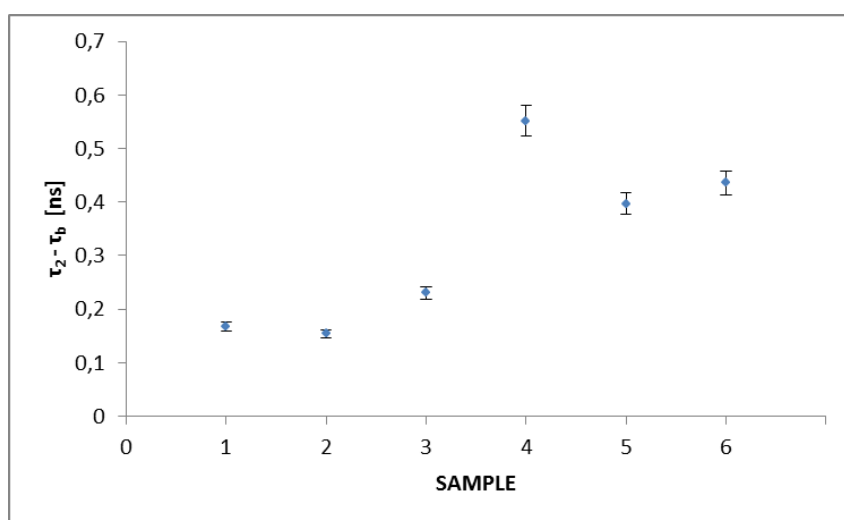
Analizując wyniki zawarte w tabeli 10 nie można wyodrębnić znaczących różnic pomiędzy soczewkami hydrożelowymi i silikonowo – hydrożelowymi w przypadku parametrów τ_{av} (średni czas życia pozytonów odzwierciedlający defektywność środowiska) i τ_b (średni czas życia pozytonów w niezdefektowanej strukturze). Natomiast już w przypadku κ_d (szybkość wychwytu pozytonów przez defekty) różnice są znaczne, co prezentuje rys. 48.



Rys. 48. Szybkość wychwytu pozytonów przez pułapki (defekty) κ_d w badanych soczewkach kontaktowych hydrożelowych: /1/ Ocufilecon D, /2/ Methafilcon A, /3/ Omafilecon A oraz silikonowo – hydrożelowych: /4/ Narafilcon A, /5/ Enfilecon A, /6/ Comfilecon A.

Analizując rys. 48 należy dostrzec pewną rozbieżność pomiędzy wartościami parametru κ_d dla soczewek hydrożelowych: /1/ Ocufilecon D, /2/ Methafilcon A, /3/ Omafilecon A oraz silikonowo – hydrożelowych: /4/ Narafilcon A, /5/ Enfilecon A, /6/ Comfilecon A. Szybkość wychwytu pozytonów przez pułapki (defekty) w badanych soczewkach kontaktowych hydrożelowych przyjmuje wartości od 0,547 do 0,888 [ns^{-1}], natomiast w soczewkach silikonowo – hydrożelowych od 0,358 do 0,494 [ns^{-1}].

Rys. 49 prezentuje parametr $(\tau_2 - \tau_b)$ związany ze średnim rozmiarem defektów, w których następuje anihilacja dla poszczególnych soczewek kontaktowych wyprodukowanych na bazie polimerów hydrożelowych: (/1/ Ocufilecon D, /2/ Methafilcon A, /3/ Omafilecon A) oraz silikonowo – hydrożelowych: (/4/ Narafilcon A, /5/ Enfilecon A, /6/ Comfilecon A).

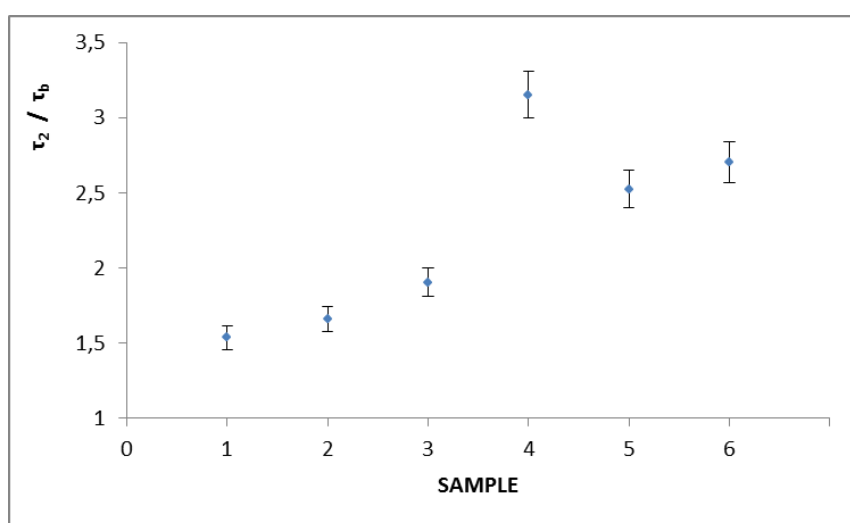


Rys. 49. Średnie rozmiary defektów $(\tau_2 - \tau_b)$, w których następuje anihilacja dla poszczególnych soczewek kontaktowych hydrożelowych: /1/ Ocufilecon D, /2/ Methafilcon A, /3/ Omafilecon A oraz silikonowo – hydrożelowych: /4/ Narafilcon A, /5/ Enfilecon A, /6/ Comfilecon A.

W przypadku wielkości związanej ze średnim rozmiarem defektów, w których następuje anihilacja $(\tau_2 - \tau_b)$ widzimy znaczący podział na soczewki hydrożelowe i silikonowo – hydrożelowe. Soczewki: /4/ ACUVUE TRUEYE, /5/ AVAIRA ASPHERIC TRIALS, /6/ BIOFINITY TRIALS wyróżniają się większymi rozmiarami defektów, w których następuje anihilacja. Potwierdza się zależność, którą otrzymano na rys. 45 prezentującym średnie rozmiary wolnych objętości V_f dla badanych próbek soczewek kontaktowych hydrożelowych: /1/ Ocufilecon D, /2/ Methafilcon A, /3/ Omafilecon A oraz soczewek silikonowo – hydrożelowych: /4/ Narafilcon A, /5/ Enfilecon A, /6/ Comfilecon A.

Również w tym przypadku soczewki silikonowo – hydrożelowe charakteryzowały się większymi wartościami parametru V_f .

Na rys. 50 przedstawiono parametr (τ_2/τ_b) odzwierciedlający naturę objętościowych defektów dla poszczególnych soczewek kontaktowych hydrożelowych: (/1/ BIOMEDICS EVO 55 - Ocufilecon D, /2/ FREQUENCY 55 ASPHERIC - Methafilecon A, /3/ PROCLEAR SPHERE - Omafilecon A) oraz silikonowo – hydrożelowych: (/4/ ACUVUE TRUEYE - Narafilcon A, /5/ AVAIRA ASPHERIC TRIALS - Enfilecon A, /6/ BIOFINITY TRIALS - Comfilecon A).



Rys. 50. Parametr (τ_2/τ_b) odzwierciedlający naturę objętościowych defektów dla poszczególnych soczewek kontaktowych hydrożelowych: /1/ Ocufilecon D, /2/ Methafilecon A, /3/ Omafilecon A oraz silikonowo – hydrożelowych: /4/ Narafilcon A, /5/ Enfilecon A, /6/ Comfilecon A.

Podział na soczewki hydrożelowe i silikonowo – hydrożelowe dla ostatniego parametru odzwierciedlającego typ objętościowych defektów (τ_2 / τ_b) został zachowany. Parametr przyjmuje różne wartości również w obrębie grupy hydrożelowej i silikonowo – hydrożelowej, co świadczy o różnorodności geometrii defektów objętościowych. Potwierdzeniem tej zależności jest zależność prezentowana na rys. 45. Średnie rozmiary wolnych objętości V_f dla badanych próbek soczewek kontaktowych są zróżnicowane również w obrębie grupy soczewek hydrożelowych i silikonowo – hydrożelowych.

Reasumując, analiza według modelu dwustanowego wykazała istnienie dla parametrów: κ_d , $(\tau_2-\tau_b)$ oraz (τ_2 / τ_b) podziału badanych soczewek na dwie grupy: hydrożelową i silikonowo – hydrożelową. Natomiast dwa parametry τ_{av} , τ_b takiego podziału nie wykazują.

6. 2. Anihilacja ze stanu związanego

W pracy została przeprowadzona analiza również trzeciej składowej czasu życia pozytonów τ_3 odzwierciedlająca anihilację „pick – off” pułapkowania o – P_s przez wolne objętości i dająca informację o geometrycznych parametrach wolnych objętości. Wartości czasów życia pozytonów τ_3 o-P_s (proces „pick-off”) i ich natężenia I₃ oraz rozmiary wolnych objętości R podane są w tabeli 11.

Tabela 11. Średnie wartości czasów życia τ_3 , ich natężenia I₃ oraz rozmiary wolnych objętości R.

Próbka	τ_3 [ns]	I ₃ [%]	R [nm]	V _f [10 ⁻³⁰ m ³]	f _v [a.u.]
/1/ <i>BIOMEDICS EVO 55</i>	1,668	8,512	0,252	67	571
/2/ <i>FREQUENCY 55 ASPHERIC</i>	1,632	9,980	0,249	65	645
/3/ <i>PROCLEAR SPHERE</i>	1,803	5,800	0,266	79	457
/4/ <i>ACUVUE TRUEYE</i>	2,743	6,930	0,345	172	1192
/5/ <i>AVAIRA ASPHERIC TRIALS</i>	3,244	7,592	0,378	226	1718
/6/ <i>BIOFINITY TRIALS</i>	3,289	7,250	0,382	233	1692

W obliczeniach wykorzystano wzory z modelu Tao-Eldrupa [33, 55] gdzie czas życia τ_3 wyrażony jest jako funkcja objętości swobodnej promienia R:

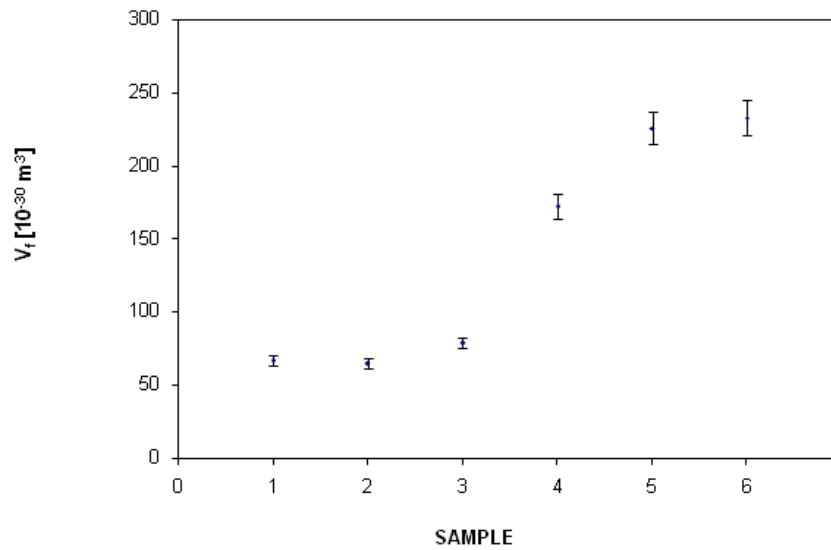
$$\tau_3 = 0.5 \times \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R}\right) \right]^{-1} \quad (100)$$

gdzie:

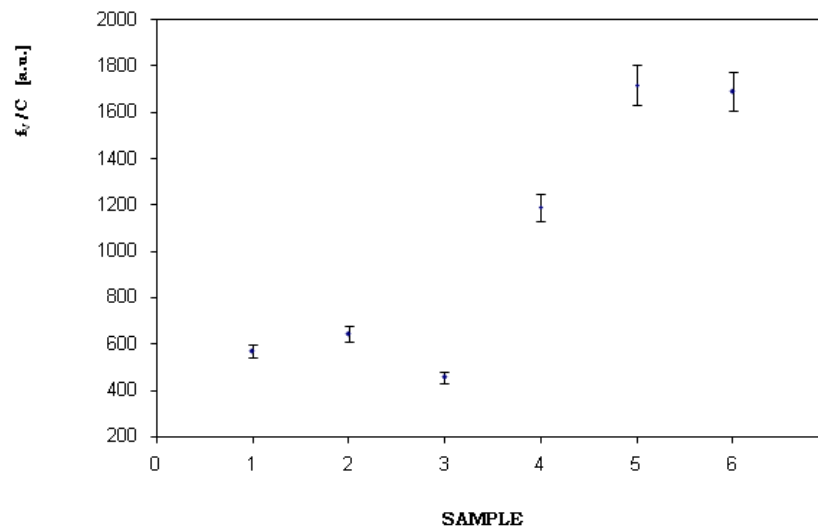
$\Delta R = 0.166$ nm jest empirycznym określeniem grubości warstwy elektronowej.

Po empirycznym rozwiązaniu powyższego równania i wyznaczeniu R, obliczono rozmiar wolnej objętości V_f, w której pułapkowany jest pozyton oraz stosunek objętości swobodnej polimeru do objętości makroskopowej, f_v/C zgodnie z wzorami (93) i (94).

Rozmiar wolnych objętości V_f oraz stosunek objętości swobodnej polimeru do objętości makroskopowej V_f × I₃ = f_v/C dla wszystkich przebadanych próbek przedstawiają odpowiednio rysunki 51 i 52.



Rys. 51. Średnie rozmiary wolnych objętości V_f dla poszczególnych soczewek kontaktowych hydrożelowych: /1/ Ocufilecon D, /2/ Methafilcon A, /3/ Omafilecon A oraz silikonowo – hydrożelowych: /4/ Narafilcon A, /5/ Enfilecon A, /6/ Comfilecon A.



Rys. 52. Stosunek objętości swobodnej polimeru do objętości makroskopowej f_v/C dla poszczególnych soczewek kontaktowych hydrożelowych: /1/ Ocufilecon D, /2/ Methafilcon A, /3/ Omafilecon A oraz silikonowo – hydrożelowych: /4/ Narafilcon A, /5/ Enfilecon A, /6/ Comfilecon A.

Interpretując rys. 51 i 52 w tym przypadku widzimy ewidentny podział na dwie grupy materiałów wykorzystywanych do produkcji soczewek kontaktowych – na materiały hydrożelowe i silikonowo – hydrożelowe. Przeprowadzona analiza matematyczna trzeciej

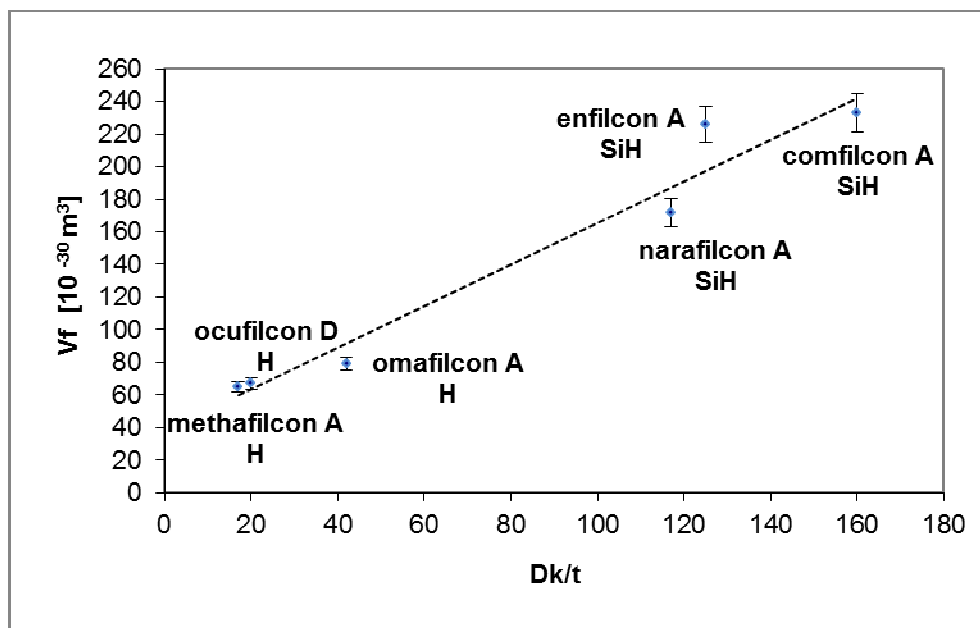
składowej życia pozytonów τ_3 odzwierciedlająca anihilację „pick – off” pułapkowania o – P_s przez wolne objętości dała wyraźną informację o geometrycznych parametrach wolnych objętości. Soczewki hydrożelowe charakteryzują się znacznie mniejszymi rozmiarami wolnych objętości (rys. 50), wartość parametru V_f plasuje się od 65 do 79 [10^{-30} m³], natomiast w przypadku soczewek silikonowo – hydrożelowych V_f wynosi 172 – 233 [10^{-30} m³]. W przypadku parametru f_v / C (rys. 52) podział na soczewki hydrożelowe i silikonowo – hydrożelowe nadal jest wyraźny. Wartość parametru f_v / C waha się od 457 do 645 [a.u.], natomiast w przypadku soczewek silikonowo – hydrożelowych f_v / C wynosi 1192 – 1718 [a.u.].

Ogólnie można stwierdzić, że soczewki silikonowo – hydrożelowe wykonane z materiałów polimerowych: /4/ Narafilcon A, /5/ Enfilcon A, /6/ Comfilcon A charakteryzują się większymi rozmiarami wolnych objętości w odniesieniu do materiałów hydrożelowych (/1/ Ocufilecon D, /2/ Methafilcon A, /3/ Omafilecon A).

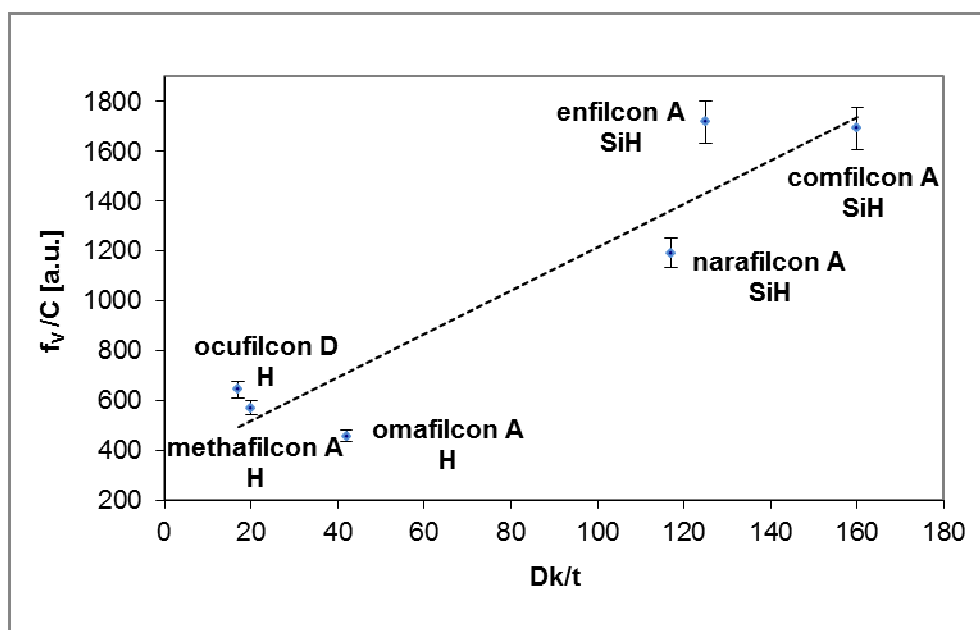
6. 3. Analiza trzeciej składowej czasów życia pozytonów τ_3 w kontekście tlenotransmisyjności Dk/t .

Przepuszczalność tlenu w przypadku soczewek hydrożelowych jest głównie związana z zawartością wody. Zwiększenie Dk/t jest związane ze wzrostem procentowej zawartości wody, ponieważ to woda transportuje tlen. Odwrotna relacja występuje w soczewkach silikonowo - hydrożelowych: Dk/t zwykle zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości wody. [136, 137].

Z uwagi na istotny wpływ parametru przepuszczalności tlenu na prawidłowe funkcjonowanie rogówki ludzkiego oka dokonano porównania średnich rozmiarów wolnych objętości V_f w zależności od tlenotransmisyjności Dk/t (rys. 53) oraz wartości parametru f_v / C od tlenotransmisyjności Dk/t (rys. 54).



Rys. 53. Średnie rozmiary wolnych objętości V_f w zależności od tlenotransmisyjności Dk/t .



Rys. 54. Stosunek objętości swobodnej polimeru do objętości makroskopowej f_v/C w zależności od tlenotransmisyjności Dk/t .

Zmiany wartości czasów życia τ_3 i ich natężeń I_3 są reprezentowane jako zmiany wolnych objętości V_f oraz stosunek objętości swobodnej polimeru do objętości makroskopowej f_v/C (rysunki 53 i 54). Z rysunków tych wynika, że wartości V_f w badanych soczewkach kontaktowych różnią się pomiędzy próbkami znacznie. Fakt ten można połączyć

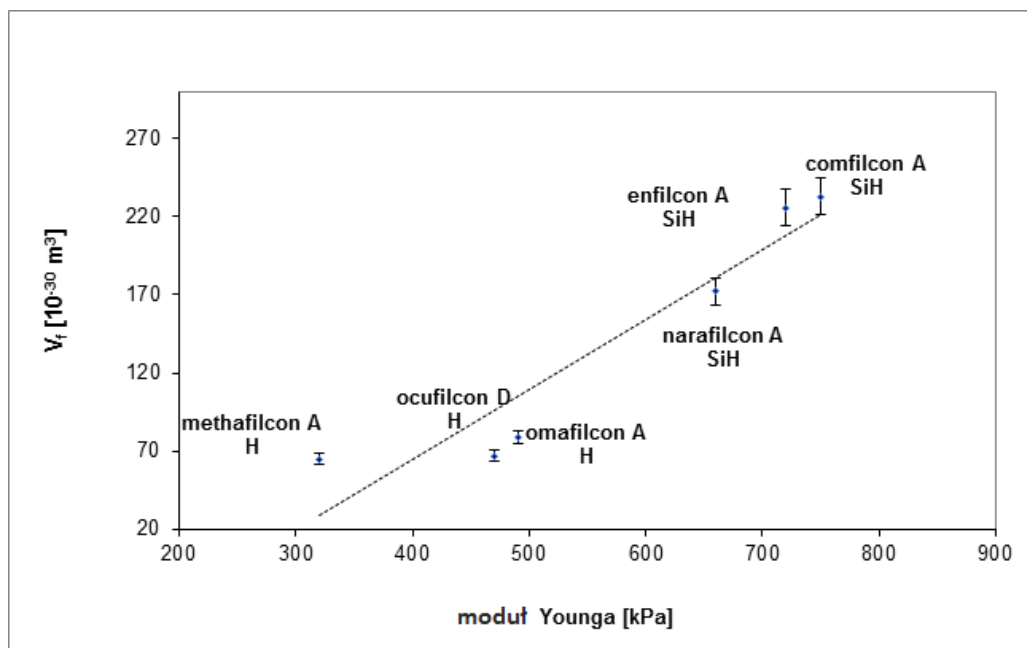
z przepuszczalnością tlenu, która dla soczewek silikonowo - hydrożelowych również jest znacznie wyższa. Biorąc pod uwagę zdefiniowane wartości V_f i f_v/C możemy stwierdzić, że różnice V_f odpowiadają za zmiany rozmiarów wolnych objętości, natomiast różnice f_v/C odpowiadają za zmiany stosunku objętości swobodnej polimeru do objętości makroskopowej. Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że wartości obu parametrów: V_f i f_v/C są większe dla soczewek silikonowo-hydrożelowych. Zatem uzasadnionym wydaje się przyjąć, że właśnie z tego powodu soczewki silikonowo – hydrożelowe przepuszczają więcej tlenu do rogówki ludzkiego oka i tym samym mają wyższy współczynnik tlenotransmisyjności. Z punktu widzenia fizjologii oka współczynnik przepuszczalności tlenu jest najistotniejszym parametrem charakteryzującym soczewkę kontaktową. Im więcej tlenu dotrze do oka, tym oko będzie zdrowsze. Soczewki przepuszczające więcej tlenu do rogówki znacznie zmniejszają ryzyko zakażenia, są bezpieczniejsze dla użytkownika soczewek i dają większy komfort użytkowania.

6. 4. Analiza trzeciej składowej czasów życia pozytonów τ_3 w kontekście modułu Younga.

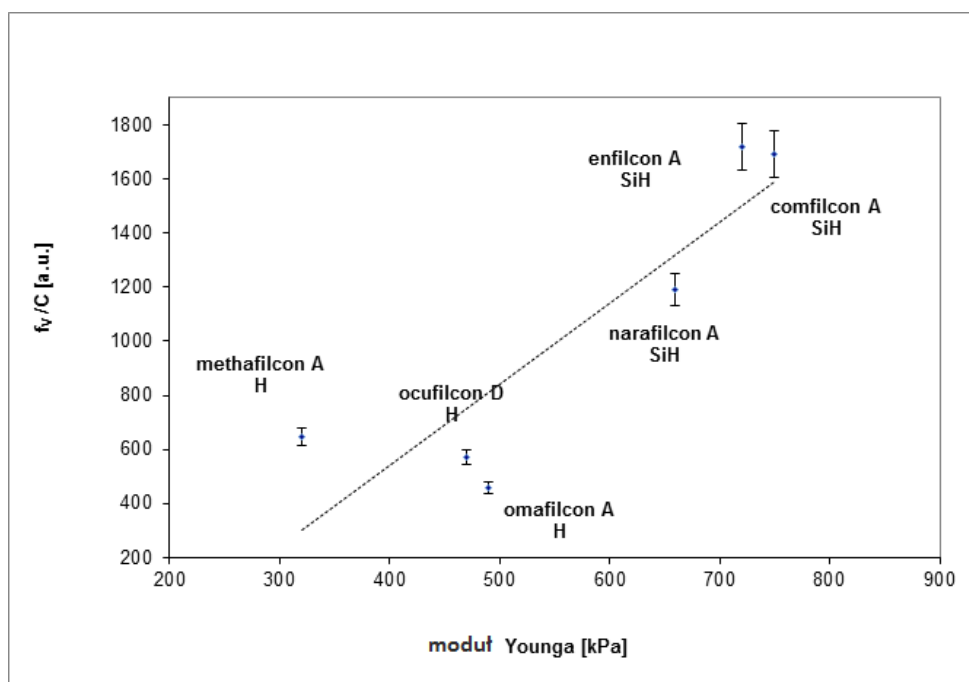
Wykorzystując podane przez producentów wartości modułu Younga dokonano analizy porównawczej z wynikami przeprowadzonych badań.

Soczewki kontaktowe charakteryzujące się wyższym modułem Younga są bardziej sztywne. Mniejszy moduł Younga posiadają soczewki hydrożelowe w granicach 320 - 490 kPa, natomiast moduł Younga dla soczewek silikonowo – hydrożelowych wynosi 660 - 750 kPa. W soczewkach silikonowo – hydrożelowych generalnie wraz ze wzrostem modułu Younga wzrasta tlenotransmisyjność. Materiał o najwyższym Dk/t jest najsztywniejszy, a o najniższym Dk/t jest najbardziej miękki [138, 139].

Na poniższych rysunkach dokonano porównania średnich rozmiarów wolnych objętości V_f w zależności od modułu Younga (rys. 55) oraz wartości parametru f_v/C w zależności od modułu Younga (rys. 56).



Rys. 55. Średnie rozmiary wolnych objętości V_f w zależności od modułu Younga.



Rys. 56. Stosunek objętości swobodnej polimeru do objętości makroskopowej f_v/C w zależności od modułu Younga.

Analizując rys. 55 i 56 można wyciągnąć ogólny wniosek: soczewki hydrożelowe charakteryzujące się mniejszymi wartościami parametrów V_f (średnie rozmiary wolnych

objętości) oraz f_v/C (stosunek objętości swobodnej polimeru do objętości makroskopowej) posiadają również mniejszy moduł Younga. Oznacza to, że soczewki, które mają mniejsze luki są mniej sztywne. Natomiast soczewki silikonowo – hydrożelowe charakteryzujące się większymi lukami są bardziej sztywne. Na pozór wydaje się to paradoksalny wniosek, ale taka jest własność materiałów silikonowo – hydrożelowych wyższy moduł Younga w tych materiałach związany jest z obecnością sztywnych gazoprzepuszczalnych materiałów dzięki polimeryzowaniu mieszanki monomerów hydrofilowych z monomerami silikonowymi.

6. 5. Badania w obrębie dwóch rodzin materiałów hydrożelowych i silikonowo – hydrożelowych

Czułość metody PALS pozwala wyodrębnić różnice strukturalne nawet w obrębie jednego materiału, z którego zbudowane są soczewki o różnych własnościach optycznych. Z uwagi na ten fakt zaprezentowano w pracy wyniki pomiarów przeprowadzonych w obrębie dwóch materiałów: omafilconu i comfilconu.

Szczegółowe parametry badanych soczewek przedstawia tabela 12.

Tabela 12. Parametry hydrożelowych i silikonowo – hydrożelowych soczewek kontaktowych [86, 87].

Próbka	Nazwa	Materiał	Główne składniki	Zawartość wody (%)	Transmisyjność tlenu: Dk/t
1	PROCLEAR MULTIFOCAL TORIC D	Omafilcon A (hydrogel)	HEMA, PC-HEMA	59	28
2	PROCLEAR MULTIFOCAL TORIC N	Omafilcon A (hydrogel)	HEMA, PC-HEMA	59	28
3	PROCLEAR TORIC	Omafilcon A (hydrogel)	HEMA, PC-HEMA	62	25
4	BIOFINITY MULTIFOCAL D	Comfilcon A (silicone - hydrogel)	AQUAFORM	48	128
5	BIOFINITY MULTIFOCAL N	Comfilcon A (silicone - hydrogel)	AQUAFORM	48	128
6	BIOFINITY TORIC	Comfilcon A (silicone - hydrogel)	AQUAFORM	48	116

W tabeli 13 przedstawiono wyniki obliczeń średnich wartości czasów życia pozytonów τ_3 oraz ich natężeń I_3 .

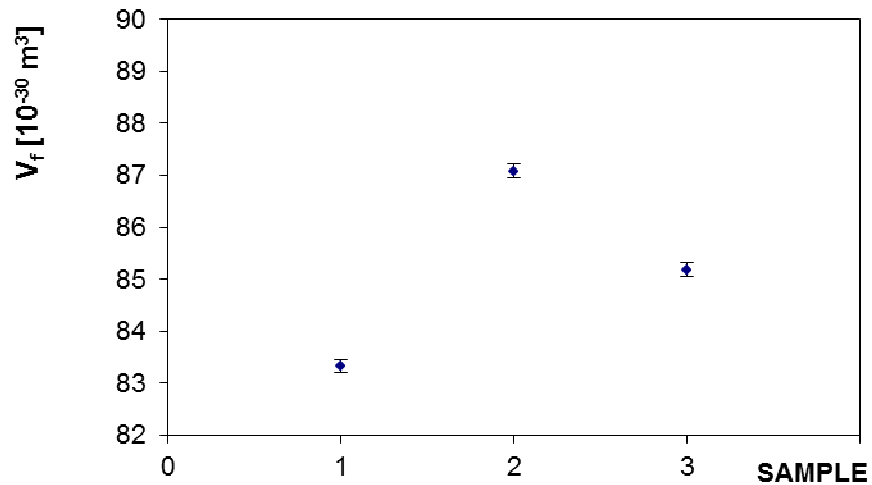
Tabela 13. Średnie wartości czasów życia pozytonów τ_3 oraz ich natężeń I_3 bez fiksowania a także rozmiary wolnych objętości R , V_f , f_v .

Próbka	τ_3 [ns]	I_3 [%]	R [nm]	V_f [10^{-30} m ³]	f_v [a.u.]
/1/ PROCLEAR MULTIFOCAL TORIC D	1.853	4.66	0.271	83.33	388.32
/2/ PROCLEAR MULTIFOCAL TORIC N	1.893	3.79	0.275	87.08	330.03
/3/ PROCLEAR TORIC	1.872	5.81	0.273	85.19	494.95
/4/ BIOFINITY MULTIFOCAL D	3.210	8.65	0.377	224.35	1933.90
/5/ BIOFINITY MULTIFOCAL N	3.175	7.56	0.375	220.80	1669.25
/6/ BIOFINITY TORIC	3.209	6.96	0.376	222.57	1548.64

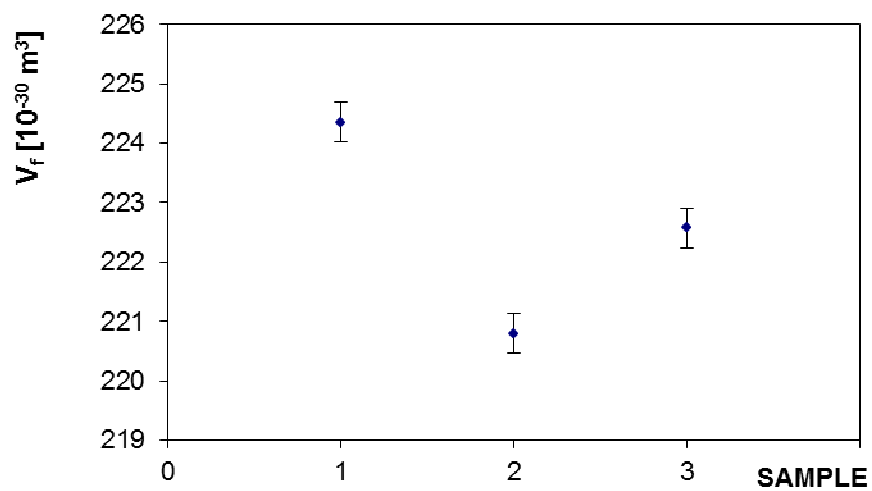
Podczas analizy ograniczono się tylko do anihilacji ze stanu związanego. W obliczeniach wykorzystano wzory z modelu Tao-Eldrupa (93, 94 oraz 100) już zastosowane wcześniej w pracy, gdzie czas życia τ_3 wyrażony jest jako funkcja objętości swobodnej promienia R .

Rysunek 57 prezentuje rozmiar wolnych objętości V_f dla przebadanych próbek soczewek kontaktowych hydrożelowych: /1/ PROCLEAR MULTIFOCAL TORIC D; /2/ PROCLEAR MULTIFOCAL TORIC N; /3/ PROCLEAR TORIC, natomiast rysunek 58 prezentuje rozmiar wolnych objętości V_f dla soczewek kontaktowych silikonowo – hydrożelowych: /4/ BIOFINITY MULTIFOCAL D; /5/ BIOFINITY MULTIFOCAL N; /6/ BIOFINITY TORIC.

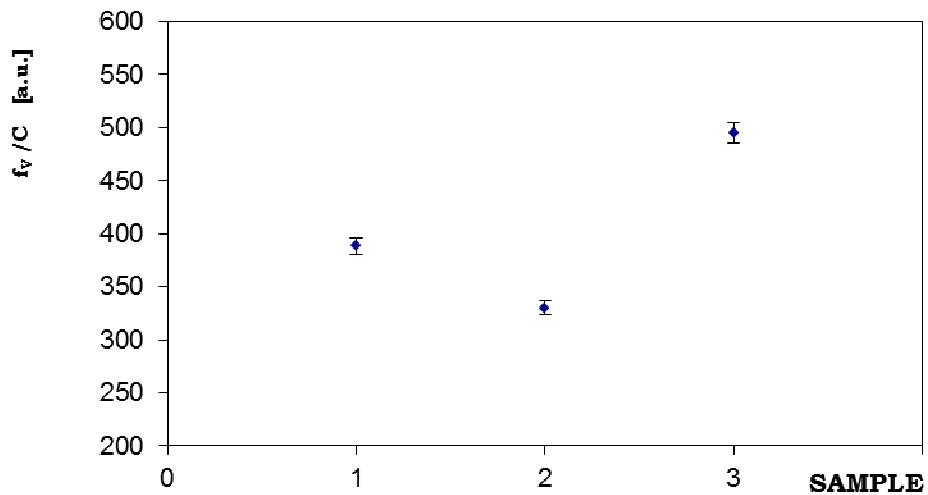
Z kolei rysunki 59 i 60 przedstawiają stosunek objętości swobodnej polimeru do objętości makroskopowej $V_f \times I_3 = f_v/C$ przebadanych próbek w/w soczewek kontaktowych hydrożelowych i silikonowo – hydrożelowych.



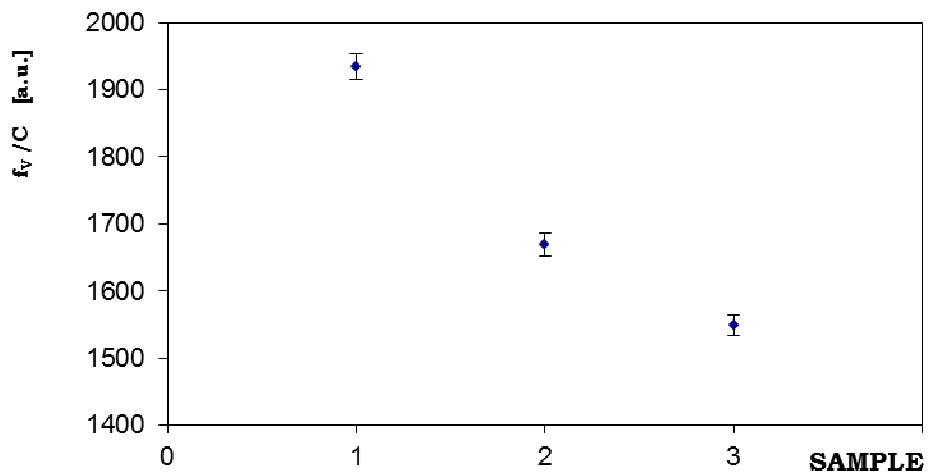
Rys. 57. Średnie rozmiary wolnych objętości V_f dla badanych próbek soczewek kontaktowych hydrożelowych: /1/ PROCLEAR MULTIFOCAL TORIC D; /2/ PROCLEAR MULTIFOCAL TORIC N; /3/ PROCLEAR TORIC.



Rys. 58. Średnie rozmiary wolnych objętości V_f dla badanych próbek soczewek kontaktowych silikonowo - hydrożelowych: /1/ BIOFINITY MULTIFOCAL D; /2/ BIOFINITY MULTIFOCAL N; /3/ BIOFINITY TORIC.



Rys. 59. Stosunek objętości swobodnej polimeru do objętości makroskopowej f_v/C dla badanych próbek soczewek kontaktowych hydrożelowych: /1/ PROCLEAR MULTIFOCAL TORIC D; /2/ PROCLEAR MULTIFOCAL TORIC N; /3/ PROCLEAR TORIC.

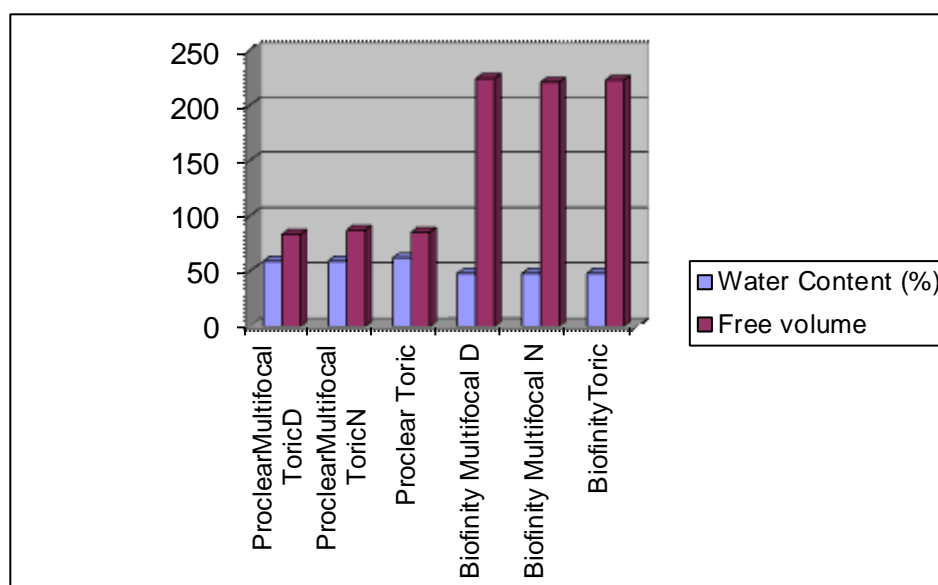


Rys. 60. Stosunek objętości swobodnej polimeru do objętości makroskopowej f_v/C dla badanych próbek soczewek kontaktowych silikonowo - hydrożelowych: /1/ BIOFINITY MULTIFOCAL D; /2/ BIOFINITY MULTIFOCAL N; /3/ BIOFINITY TORIC.

Należy podkreślić, że tym razem badania przeprowadzono tylko na dwóch różnych materiałach, a mimo to można dostrzec różnice w wynikach. Niewielkie różnice w procentowej zawartości wody czy w tlenotransmisyjności w obrębie jednego materiału zostały przez czułość metody PALS wyodrębnione.

Z rysunków 57, 58, 59 i 60 wynika, że wartości parametrów: V_f i f_v/C w badanych soczewkach kontaktowych różnią się pomiędzy próbkami, są większe dla soczewek silikonowo-hydrożelowych. Potwierdza to zależność, która pojawiła się również w przypadku wcześniej zaprezentowanych badań dla sześciu różnych materiałów.

Podobnie jak prof. Loretta Szczotka – Flynn z Uniwersytetu w Ohio (USA) [7] zestawiała na wykresie współczynnik Dk/t i zawartość wody dla soczewek silikonowo – hydrożelowych, w pracy zestawiono średnie rozmiary wolnych objętości V_f i zawartość wody dla badanych próbek soczewek kontaktowych hydrożelowych i silikonowo – hydrożelowych rys. 59.



Rys. 61. Średnie rozmiary wolnych objętości V_f i zawartość wody (%) dla badanych próbek soczewek kontaktowych.

Na rysunku można zauważyć znaczną różnicę jeśli chodzi o porównanie średnich rozmiarów wolnych objętości V_f , natomiast jeśli porównamy procentową zawartość wody pomiędzy soczewkami hydrożelowymi i silikonowo – hydrożelowymi już nie dostrzegamy tak dużych różnic. Widzimy tutaj fenomen materiałów silikonowo – hydrożelowych, które pomimo porównywalnej zawartości wody z materiałami hydrożelowymi charakteryzują się znacznie wyższymi wartościami dla przepuszczalności tlenu.

7. Dodatkowe badania strukturalne metodami spektroskopowymi

Spektroskopia oscylacyjna, tj. spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni i spektroskopia ramanowska są szeroko stosowanymi i uznanymi metodami badań strukturalnych [103, 104]. Jest to metoda oparta na absorpcji promieniowania podczerwonego przez oscylujące cząsteczki. Położenie pasm w widmie podczerwieni jest określane liczbami falowymi, których jednostką jest odwrotność centymetra (cm^{-1}). Rejon podczerwieni dzieli się na trzy zakresy. Bliska podczerwień (NIR) obejmuje zakres $12500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, głównie pasma odpowiadające nadtonom i drganiom kombinacyjnym. Rejon podstawowy (MIR) ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$), w którym zachodzi większość drgań rozciągających i zginających cząsteczek organicznych. Daleka podczerwień, to zakres $400\text{--}10\text{ cm}^{-1}$, dostarczający informacji odnośnie przejść rotacyjnych, drgań siatki krystalicznej i drgań szkieletowych dużych cząsteczek. Intensywność pasm może być wyrażona jako transmitancja (T), przedstawiająca stosunek intensywności promieniowania przepuszczonego przez próbkę do intensywności promieniowania padającego na próbkę [111]:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (101)$$

W praktyce stosuje się stosunek natężenia wiązki pomiarowej do natężenia wiązki odniesienia:

$$T = \frac{I_s}{I_r} \quad (102)$$

gdzie:

I_s – natężenie wiązki pomiarowej,

I_r – natężenie wiązki odniesienia.

Wykorzystujemy również absorbancję (A) czyli logarytm dziesiętny odwrotności transmitancji [106, 107]:

$$A = \log(1/T) = \log(100/T\%) \quad (103)$$

Widma transmisji i absorpcji zaprezentowane w niniejszej pracy zostały przygotowane z wykorzystaniem równań (102) i (103).

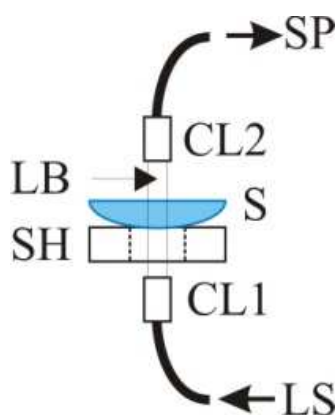
7. 1. Spektroskopia UV-vis-NIR

Od dawna jest szeroko dyskutowany szkodliwy wpływ promieniowania UV na oczy oraz konieczność stosowania odpowiedniej ochrony. Bardzo duże znaczenie ma ochrona oczu przed promieniowaniem słonecznym, dlatego też zostały przeprowadzone dodatkowe badania spektroskopii UV-vis-NIR. Spektroskopia UV-vis-NIR jest techniką instrumentalną, w której do celów analitycznych wykorzystuje się przejścia energetyczne zachodzące w cząsteczkach, spowodowane absorpcją promieniowania elektromagnetycznego w zakresie nadfioletu (200-400 nm), widzialnym (400-800 nm) lub bliskiej podczerwieni (800-1000). Technika ta polega na ilościowym pomiarze absorpcji, emisji lub odbicia światła.

Gdy wiązka promieniowania monochromatycznego przechodzi przez soczewkę, wówczas wychodzące promieniowanie jest osłabione w stosunku do padającego. Promieniowanie o początkowym natężeniu ulega częściowo odbiciu lub rozproszeniu, częściowo pochłonięciu, a tylko część przechodzi przez soczewkę [111].

Badania spektrometryczne UV-vis-NIR przeprowadzono w Katedrze Fizyki Ciała Stałego (AJD Częstochowa) z wykorzystaniem spektrometru wysokiej rozdzielczości HR 4000CG-UV-NIR firmy OceanOptics w zakresie spektralnym od 200 do 1000 nm. Jako źródło światła wykorzystano lampę deuterowo-wolframowo-halogenową pokrywającą zakres spektralny wykorzystanego w badaniach spektrometru. Moc źródła światła wynosiła 3.8 W (lampa deuterowa) i 1.2 W (lampa wolframowo halogenowa).

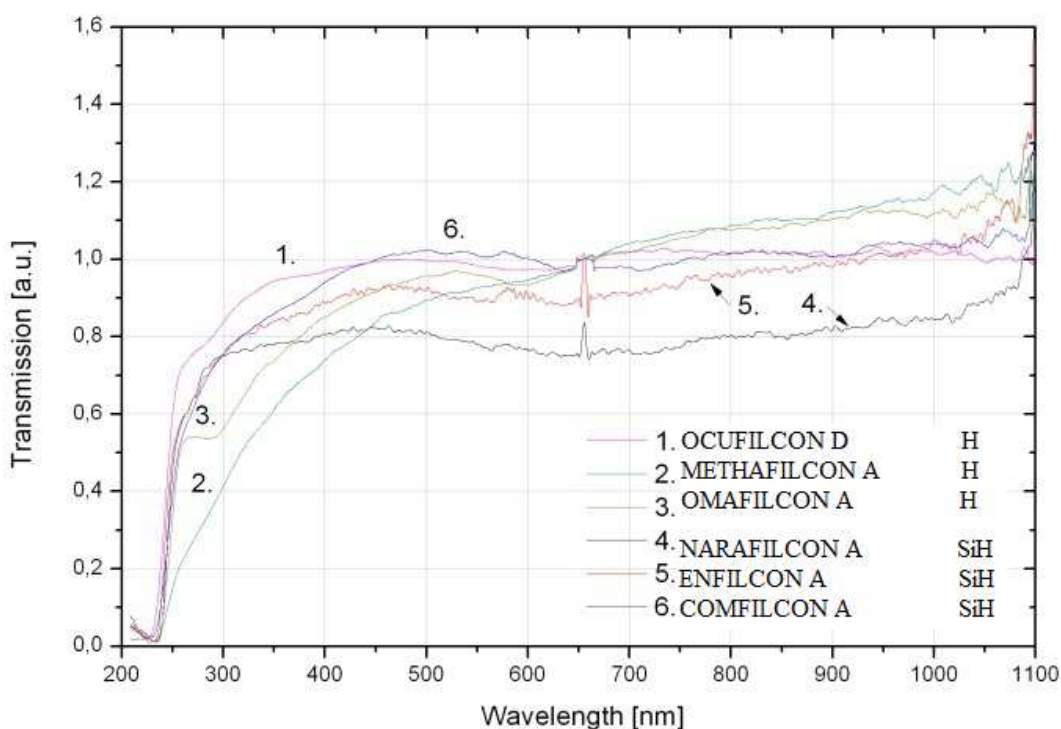
W badaniach wykorzystano soczewki kontaktowe nowe nie używane przez pacjentów. Przed badaniem próbki były płukane w wodzie destylowanej. Pomiar wykonano w trakcie suszenia, co spowodowało znaczne zmiany w transmisji światła. Zestaw eksperymentalny prezentuje rys. 62.



Rys. 62. Zestaw do przeprowadzenia pomiarów UV-vis-NIR.

Ten typ pomiaru jest użyteczny dla soczewek kontaktowych, gdyż nie koncentruje światła. Należy pamiętać, że soczewki kontaktowe (S) zmieniają kierunek przesyłania światła z pola widzenia kolimatora Colimating Leses 2 (CL2). Z tego powodu, wyniki są jakościowe i przedstawiają ogólną tendencję zmiany transmisji światła. Ostateczny poziom transmisji światła był związany głównie z orientacją soczewki w uchwycie próbki (SH) po wysuszeniu.

Widma transmisji dla badanych soczewek kontaktowych prezentuje rysunek 63.



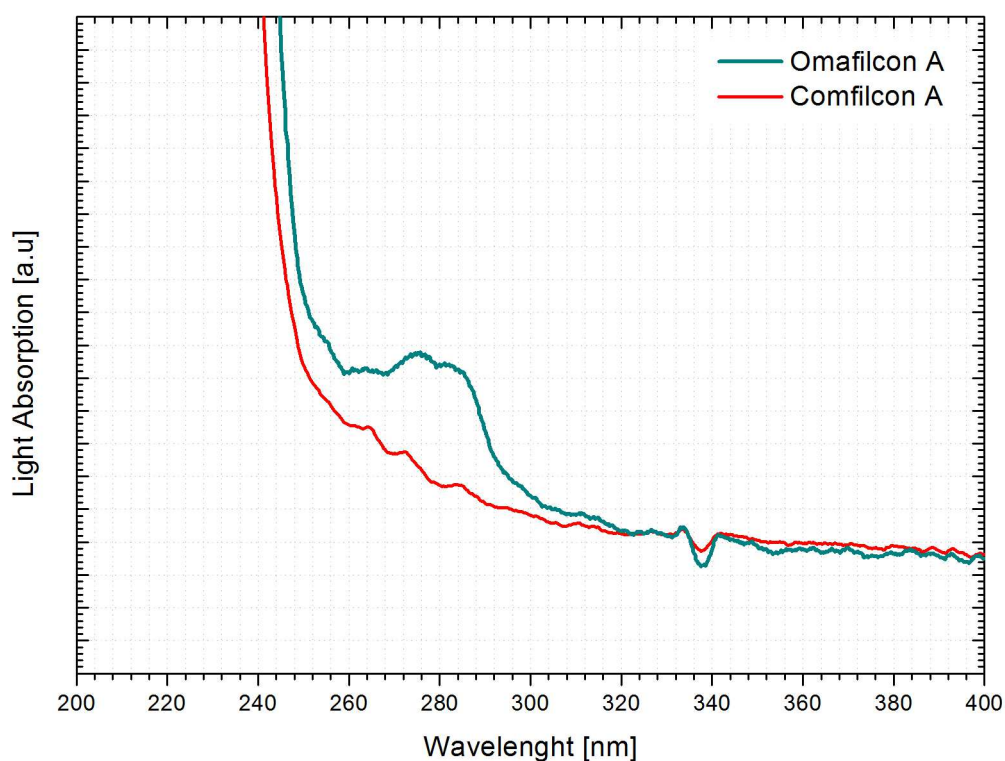
Rys. 63. Widma transmisji światła soczewek kontaktowych wyprodukowanych na bazie materiałów hydrożelowych: /1/ Ocufilecon D, /2/ Methafilcon A, /3/ Omafalcon A oraz silikonowo – hydrożelowych: /4/ Narafilcon A, /5/ Enfilcon A, /6/ Comfilcon A.

Powyższy rysunek prezentuje widma transmisyjne dla soczewek kontaktowych hydrożelowych: (/1/ BIOMEDICS EVO 55 - Ocufilecon D, /2/ FREQUENCY 55 ASPHERIC - Methafilcon A, /3/ PROCLEAR SPHERE - Omafalcon A) oraz silikonowo – hydrożelowych: (/4/ ACUVUE TRUEYE - Narafilcon A, /5/ AVAIRA ASPHERIC TRIALS - Enfilcon A, /6/ BIOFINITY TRIALS - Comfilcon A). Próg UV dla tej grupy soczewek jest od 234 nm. Najlepsze tłumienie w tym regionie ma soczewka hydrożelowa 2 (FREQUENCY 55 ASPHERIC).

W zakresie widzialnym (400-800 nm), wszystkie soczewki posiadają dobrą transmisję wynoszącą około 0,8 - 1,0 au. Najlepsze transmisje światła mają soczewki 1 i 6 natomiast najgorszą soczewka 4 (BIOFINITY MULTIFICAL D).

Transmisja w regionie NIR jest zazwyczaj większa o 0,2 au. Porównując soczewki w tym zakresie można zauważyć nie wyraźne piki: soczewka 4 (ACUVUE TRUEYE) i 5(AVAIRA ASPHERIC TRIALS). Widma pozostałych soczewek mają raczej płaski kształt.

Na rysunku 64 zaprezentowano widma absorpcyjne dla soczewki kontaktowej wykonanej z materiału hydrożelowego Omafilconu oraz dla soczewki wykonanej z materiału silikonowo – hydrożelowego Comfilconu w zakresie 200 - 400 nm.



Rys. 64. Widma absorpcyjne soczewki kontaktowej wykonanej z materiału hydrożelowego Omafilconu oraz dla soczewki wykonanej z materiału silikonowo – hydrożelowego Comfilconu.

W zakresie promieniowania UV obserwuje się znaczące różnice. Widmo elektromagnetycznego promieniowania ultrafioletowego jest podzielone na promieniowanie UVA (400 - 315nm), UVB (315 - 280 nm) i UVC (280 - 100 nm). W zakresie promieniowania UVA obie badane soczewki kontaktowe mają podobną absorpcję. W UVC, widzimy piki absorpcji poczynając od 250nm i szybko rosnące widmo w wyższy zakres energii promieniowania UV. Różnica występuje na granicy między promieniowaniem UVB i UVA. Soczewka z Omafilconu ma szeroki pik absorpcji przy 270 - 290 nm.

Może to być związane z obecnością węgla i chemicznych wiązań, takich jak: OC = O, NC = O, CO, CN, C-Hx, CC, C-Si [141].

W wyniku pomiarów pozostałych próbek uzyskano podobne widma, z tego powodu nie zostały zaprezentowane wszystkie przeprowadzone pomiary.

Z badań UV-vis-NIR nasuwa się jeden główny wniosek taki, że wszystkie badane soczewki kontaktowe hydrożelowe i silikonowo - hydrożelowe w dobry sposób zatrzymują szkodliwe promieniowanie ultrafioletowe w zakresie 245 nm. Transmisja światła w vis i regionie NIR jest wysoka i podobna w badanych soczewkach.

7. 2. *Spektroskopia MIR i Ramana*

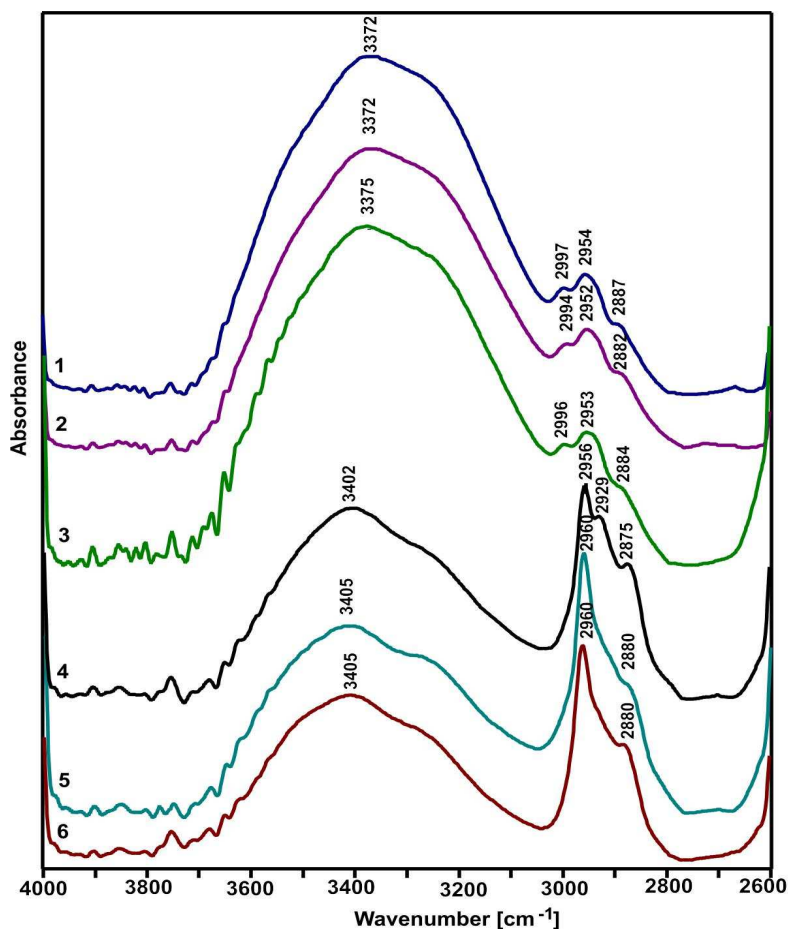
Analizując widma w zakresie MIR można przyporządkować charakterystyczne pasma odpowiednim drganiom grup funkcyjnych. W analizie widma w zakresie podstawowej podczerwieni zwraca się szczególną uwagę na dwa zakresy: 3700-1500 cm^{-1} oraz 900-650 cm^{-1} . W rejonie grup funkcyjnych (3700-1500 cm^{-1}) pojawiają się drgania rozciągające ważnych grup takich jak O-H, N-H i C=O. Brak absorpcji w zakresach przypisanych różnym grupom funkcyjnym służy jako dowód ich nieobecności w cząsteczce. Obszar 1300-700 cm^{-1} nazywany jest obszarem daktyloskopowym lub obszarem „odcisku palca” i ma podstawowe znaczenie w identyfikacji związku. W rejonie tym występuje charakterystyczny dla danego związku układ pasm absorpcyjnych, odpowiadający złożonym drganiom rozciągającym i deformacyjnym szkieletu cząsteczki.

W zakresie 1000-635 cm^{-1} występują silne pasma pochodzące od drgań deformacyjnych wiązań C-H poza płaszczyznę cząsteczki w układach aromatycznych i w alkenach. Rejon 1500-1350 cm^{-1} odpowiada drganiom deformacyjnym w płaszczyźnie grupy metylenowej oraz metylenowej. Silne pasma drgań szkieletowych, związków aromatycznych i heteroaromatycznych pojawiają się w zakresie 1600-1300 cm^{-1} . W górnej części rejonu 1800-1600 cm^{-1} obserwowane są drgania grupy karbonylowej, w dolnej zaś odpowiadające alkenom (C=C), grupie aminowej (NH₂) i grupie azometinowej (C=N). Brak absorpcji w tym zakresie wyklucza struktury zawierające grupę karbonylową. W obszarze 2000-1800 cm^{-1} występują słabe pasma przypisane nadtonom drgań deformacyjnych wiązań C-H poza płaszczyznę pierścienia aromatycznego. Zakres 2700-2000 cm^{-1} to ostre pasma sugerujące obecność wiązań potrójnych (drgania C C lub C N). Szerokie pasma absorpcyjne przypisuje się grupie OH lub N-H. Słabe wąskie pasmo pochodzące od drgań rozciągających wiązań C-H w aldehydach, grupie metoksynowej i N-metylenowej pojawia się obszarze 2800-2700 cm^{-1} .

W rejonie tym, przy liczbie falowej 2850 cm^{-1} , występują nakładające się pasma przypisane drganiom rozciągającym wiązań C-H. W zakresie $3650\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ występują szerokie pasma absorpcyjne o dużej lub średniej intensywności, wskazujące na obecność grup O-H lub N-H₂. W rejonie tym widoczne jest również ostre pasmo o średniej intensywności przy liczbie falowej 3300 cm^{-1} odpowiadające grupie etylenowej [108, 110].

Badania w środkowej podczerwieni (MIR) przeprowadzono na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH na spektrometrze DigiLab Excalibur serii wyposażonej w Miracle Pike Diament ATR. 128 skanów gromadzi się w przedziale $550\text{ - }4000\text{ cm}^{-1}$, rozdzielczość ustawiono na 4 cm^{-1} .

Rysunek 65 prezentuje widma absorpcji światła w zakresie MIR dla soczewek kontaktowych hydrożelowych: (/1/ BIOMEDICS EVO 55 - Ocufilecon D, /2/ FREQUENCY 55 ASPHERIC - Methafilcon A, /3/ PROCLEAR SPHERE - Omafalcon A) oraz silikonowo – hydrożelowych: (/4/ ACUVUE TRUEYE - Narafilcon A, /5/ AVAIRA ASPHERIC TRIALS - Enfilcon A, /6/ BIOFINITY TRIALS - Comfilcon A).



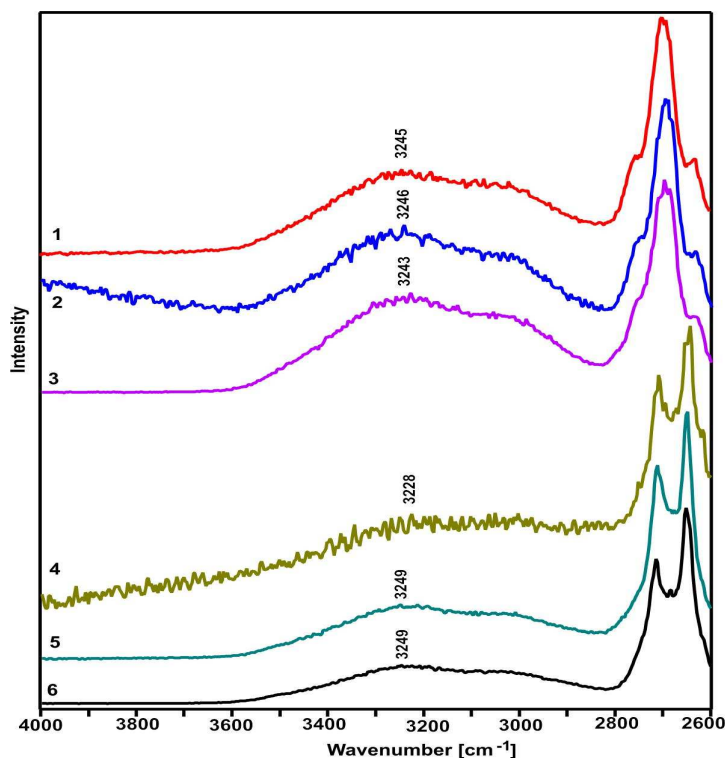
Rys. 65. Widma MIR absorpcji światła soczewek kontaktowych hydrożelowych: (/1/ BIOMEDICS EVO 55 - Ocufilecon D, /2/ FREQUENCY 55 ASPHERIC - Methafilcon A, /3/ PROCLEAR SPHERE - Omafalcon A) oraz silikonowo – hydrożelowych: (/4/ ACUVUE TRUEYE - Narafilcon A, /5/ AVAIRA ASPHERIC TRIALS - Enfilcon A, /6/ BIOFINITY TRIALS - Comfilcon A).

Rysunek 65 przedstawia widma MIR badanych soczewek kontaktowych w zakresie 4000-2600 cm^{-1} . W widmie każdej soczewki dla długości fali równej 3420 cm^{-1} jest widoczny pik charakterystyczny dla zginania i rozciągania drgań O-H zachodzących w cząsteczkach wody. Soczewki hydrożelowe (próbki 1, 2 i 3) charakteryzują się większą procentową zawartością wody co odpowiada na wykresie większej intensywności pasma.

Ponadto w obszarze 3000-2850 cm^{-1} w badanym widmie występują drgania rozciągające grup CH_2 łańcuchów węglowodorowych lipidów [123, 124], a także silne drgania walencyjne C-H mówiące o istnieniu wiązań alifatycznych [125 – 129].

Widma Ramana rejestrowano przy użyciu mikroskopu konfokalnego WITec CRM alpha 300 Ramana wyposażonego w laser stanu stałego chłodzonym powietrzem pracującym przy 488 nm, detektor CCD ochłodzono do -82°C . Moc lasera w pozycji próbki wynosiła od 14,4 do 14,6 mW do pomiaru. 120 lub więcej skanów z czasem integracji od 0,3 do 0,5 s i rozdzielczość 3 cm^{-1} zebrano i następnie uśredniono. Badania przeprowadzono na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH.

Rys. 66 prezentuje widma absorpcji światła w zakresie ramanowskim dla soczewek kontaktowych hydrożelowych (/1/ BIOMEDICS EVO 55 - Ocufilecon D, /2/ FREQUENCY 55 ASPHERIC - Methafilcon A, /3/ PROCLEAR SPHERE - Omafilecon A) oraz silikonowo – hydrożelowych (/4/ ACUVUE TRUEYE - Narafilcon A, /5/ AVAIRA ASPHERIC TRIALS - Enfilecon A, /6/ BIOFINITY TRIALS - Comfilecon A).



Rys. 66. Widma Ramana natężenia światła dla soczewek kontaktowych hydrożelowych: (/1/ BIOMEDICS EVO 55 - Ocufilecon D, /2/ FREQUENCY 55 ASPHERIC - Methafilcon A, /3/ PROCLEAR SPHERE - Omafilecon A) oraz silikonowo – hydrożelowych: (/4/ ACUVUE TRUEYE - Narafilcon A, /5/ AVAIRA ASPHERIC TRIALS - Enfilecon A, /6/ BIOFINITY TRIALS - Comfilecon A).

Rys. 66 przedstawia widma Ramana badanych soczewek kontaktowych w zakresie 4000-2600 cm^{-1} . W widmie każdej soczewki dla zakresu (3369 - 3400 cm^{-1}) jest widoczny pik charakterystyczny dla zginania i rozciągania drgań O-H zachodzących w cząsteczkach wody. Podobnie jak dla widm MIR również w tym widmie w przypadku soczewek hydrożelowych występuje znacznie większa intensywność pasma, które jest charakterystyczne dla cząsteczek wody. Odpowiada to większej zawartości procentowej wody dla soczewek hydrożelowych. Ponadto w widmie dla zakresu (2830 - 2695 cm^{-1}) można zauważyć drgania rozciągające grup H - C = O [125 - 129].

8. Badania skaningowej mikroskopii elektronowej SEM.

Skaningowa mikroskopia elektronowa stanowi bardzo użyteczną technikę obrazowania mikrostruktur powierzchniowych [130,131]. Od momentu wynalezienia transmisyjnego mikroskopu elektronowego stała się kluczową techniką pozwalającą obserwować struktury i materiały atomowych rozmiarów [132,133]. Jej idea polega na skanowaniu powierzchni próbki nanometrową wiązką elektronów uformowaną przez elektrono-optyczny układ mikroskopu. Wiązka ta formowana jest przez układ soczewek elektronowych. Odchylenie wiązki odbywa się przy użyciu cewek. Sygnał z powierzchni próbki, zazwyczaj w postaci elektronów wtórnych albo odbitych, dociera do detektora, którego najważniejszymi częściami są scyntylator i fotopowielacz. Scyntylator przekształca energię elektronów wtórnych w impulsy świetlne, które w dalszej kolejności są wzmacniane przez fotopowielacz. Pochodzący z detektora sygnał steruje jasnością obrazu powstającego na monitorze [134, 135].

Standardowe działo w SEM zbudowane jest z LaB6 lub wolframu. Jednakże, dla obrazowania nanostruktur w wysokiej rozdzielczości wymagane jest działo z emisją polową (FEG) [130]. Typowe napięcie przyspieszające w mikroskopii skaningowej wynosi 1-30 kV. W przypadku źródeł o dużej jasności: FEG czy LaB6 stosuje się niskie napięcie, aby uzyskać jak największą ilość szczegółów obserwowanej powierzchni. Stosowanie niskiego napięcia, zmniejsza także gromadzenie się ładunków elektrostatycznych na powierzchni próbek słabo przewodzących bądź nieprzewodzących [130]. Stosowane próbki w SEM nie muszą być cienkie, a przez to przygotowanie ich nie jest skomplikowane. Jeśli próbka jest cienka, SEM może pracować w trybie STEM z detektorem do zbierania elektronów zlokalizowanym pod próbką [134].

Badania soczewek kontaktowych przeprowadzono w Wydziałowym Laboratorium Mikroskopii Elektronowej SEM w AJD w Częstochowie wyposażonym w skaningowy mikroskop elektronowy Tescan VEGA SBU z detektorami SE (elektronów wtórnych), BSE (elektronów wstecznie rozproszonych), LVSTD (elektronów wtórnych w niskiej próżni) rys. 67. Mikroskop może pracować w wielu trybach zmiennej próżni w zależności od stosowanych metod pomiarów.

Zakres powiększeń: 3-1000000x

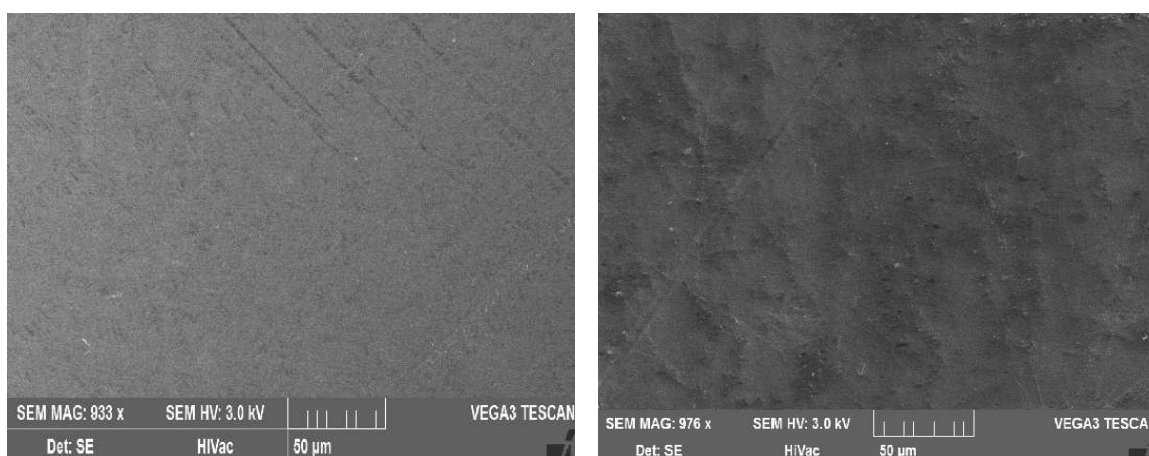
Rozdzielczość: 3nm przy 30kV

Mikroskop współpracuje z spektrometrem energetycznym EDSX-Act Penta FET firmy OXFORD Instruments przeznaczonym do analizy jakościowej i masowej od Be do Pu z rozdzielczością 125eV.

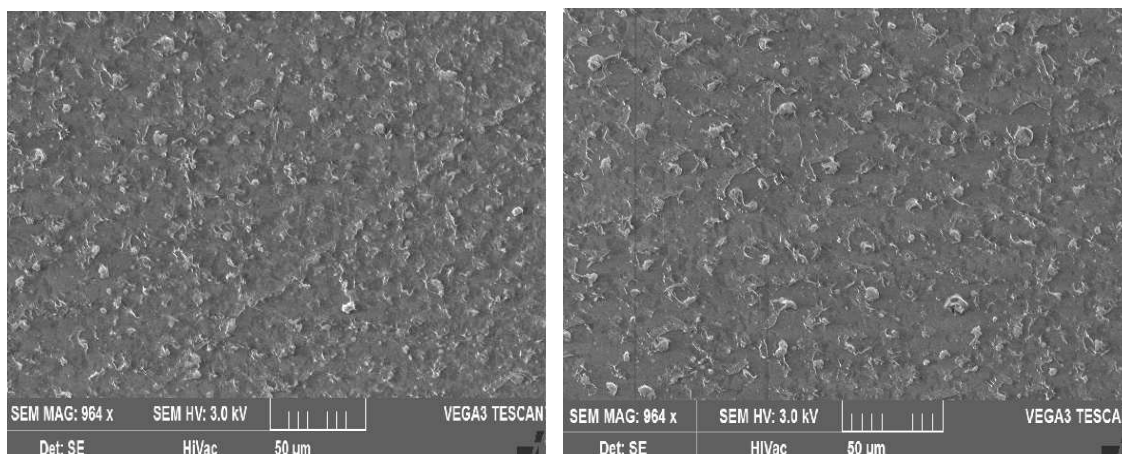


Rys.67. Wydziałowe Laboratorium Mikroskopii Elektronowej SEM w AJD w Częstochowie.

Rysunki 68 i 69 przedstawiają przykładowe obrazy przebadanych soczewek hydrożelowych i silikonowo – hydrożelowych. Dla pozostałych soczewek uzyskano podobne obrazy.



Rys. 68. Obrazy SEM przykładowych soczewek hydrożelowych.



Rys. 69. Obrazy SEM przykładowych soczewek silikonowo - hydrożelowych.

Analizując powyższe obrazy widzimy znaczącą różnicę w powierzchniowej strukturze soczewek hydrożelowych i silikonowo – hydrożelowych. Nie możemy uznać, że widzimy wolne objętości w przypadku soczewek silikonowo – hydrożelowych, gdyż rozmiary luk jakie otrzymaliśmy z badań PALS są rzędu nm, natomiast obraz badań SEM jest rzędu μm . Nie mniej jednak widoczne są wyraźne zgrubienia, sugerujące bardziej „luźną” strukturę wewnętrzną soczewek silikonowo – hydrożelowych w odniesieniu do soczewek hydrożelowych. Biorąc pod uwagę fakt, że to właśnie soczewki silikonowo – hydrożelowe charakteryzują się większym współczynnikiem przepuszczalności tlenu, mają większe i więcej wolnych objętości jak to wynika z badań PALS, można przypuszczać że ich struktura wewnętrzna i zewnętrzna charakteryzuje się widoczną na rys. 69 większą nieregularnością, w sensie bardziej „luźną” budową. Przez co być może soczewki te mają większe i więcej wolnych objętości, a tym samym wyższy współczynnik przepuszczalności tlenu.

9. Podsumowanie

Głównym celem pracy było wykorzystanie metody spektroskopii czasów życia anihilujących pozytonów PALS jako narzędzia w badaniach nanostruktur następujących polimerowych materiałów stosowanych do produkcji soczewek kontaktowych:

Materiały hydrożelowe (Hy):

Próbka 1) BIOMEDICS EVO 55 - Ocufilecon D;

Próbka 2) FREQUENCY 55 ASPHERIC - Methafilecon A;

Próbka 3) PROCLEAR SPHERE - Omafilecon A;

Materiały silikonowo – hydrożelowe (SiHy):

Próbka 4) ACUVUE TRUEYE - Narafilcon A;

Próbka 5) AVAIRA ASPHERIC TRIALS - Enfilecon A;

Próbka 6) BIOFINITY TRIALS - Comfilecon A.

Dodatkowo w pracy przeprowadzono badania spektroskopowe z zakresu: UV-VIS-NIR, MIR oraz Ramana. Idea wykorzystania tych metod polegała na uzyskaniu widm badanych soczewek kontaktowych zawierających informacje o właściwościach fizyczno-chemicznych. Ponadto zostały wykonane obrazy skaningowej mikroskopii elektronowej SEM.

Soczewki kontaktowe należą do grupy biomateriałów polimerowych stosowanych współcześnie w medycynie codziennie, ich funkcjonalność jest uwarunkowana nie tylko strukturą atomową, ale także strukturą pustek (luk, wolnych objętości). Jednym z założonych celów była próba połączenia uzyskanych wyników z parametrami funkcjonalnymi materiałów wykorzystywanych do produkcji soczewek kontaktowych przyczyniając się tym samym do rozwoju i ewolucji tychże materiałów.

Najważniejsze wyniki uzyskane w przedstawionej pracy można podsumować następująco:

1. Analiza składowej widma τ_1 charakteryzującej anihilację pułapkowania $p - P_s$, anihilację pozytonów z elektronami swobodnymi lub słabo związanymi w kationowych wakansach nie wykazała wyraźnego podziału pomiędzy soczewkami hydrożelowymi i silikonowo – hydrożelowymi. Dla soczewek hydrożelowych uzyskano wartości dla τ_1 od 0.196 ns do 0.266 ns, natomiast dla soczewek silikonowo – hydrożelowych τ_1 uplasowało się od 0.231

ns do 0.234 ns. Zgodnie z modelem Tao – Eldrupa wartości czasu życia τ_1 odpowiadają rozmiarom kationowych wakansów. Większy zakres τ_1 dla soczewek hydrożelowych świadczy o znacznym zróżnicowaniu defektów w tych soczewkach.

2. W oparciu o interpretację składowej τ_2 charakteryzującej anihilację związaną z pułapkowaniem pozytonów w istniejących wolnych objętościach molekularnych uzyskano wyraźny podział pomiędzy soczewkami hydrożelowymi i silikonowo – hydrożelowymi. Dla soczewek hydrożelowych τ_2 przyjęło wartości 0.389 ns do 0.488 ns, natomiast dla soczewek silikonowo – hydrożelowych τ_2 uplasowało się od 0.658 ns do 0.708 ns. Świadczy to o istnieniu większych objętości molekularnych w soczewkach silikonowo – hydrożelowych.
3. Analizując wartości τ_1 i τ_2 w oparciu o dwustanowy model pozytonowej anihilacji, zgodnie z którym pozyton anihiluje ze stanu swobodnego i z jednego stanu zlokalizowanego w defekcie przy braku procesu depułpkowania dodatkowo obliczono:
 - τ_{av} (średni czas życia pozytonów odzwierciedlający defektywność środowiska);
 - τ_b (średni czas życia pozytonów w niezdefektowanej strukturze);
 - κ_d (szybkość wychwytu pozytonów przez defekty);
 - $(\tau_2 - \tau_b)$ parametr związany ze średnim rozmiarem defektów;
 - (τ_2 / τ_b) parametr odzwierciedlający naturę objętościowych defektów.

Analiza według modelu dwustanowego wykazała dla parametrów: κ_d , $(\tau_2 - \tau_b)$ oraz (τ_2 / τ_b) istnienie podziału badanych soczewek na dwie grupy: hydrożelową i silikonowo – hydrożelową. Natomiast dwa parametry τ_{av} , τ_b takiego podziału nie wykazują. Oznacza to, że soczewki silikonowo - hydrożelowe wyróżniają się większymi rozmiarami defektów, w których następuje anihilacja w odniesieniu do soczewek hydrożelowych oraz większą szybkością wychwytu pozytonów przez defekty.

4. Przeprowadzona analiza matematyczna trzeciej składowej czasów życia pozytonów odzwierciedlająca anihilację „pick – off” pułpkowania o – Ps przez wolne objętości dała wyraźną informację o geometrycznych parametrach wolnych objętości. Soczewki hydrożelowe charakteryzują się znacznie mniejszymi rozmiarami wolnych objętości, wartość parametru V_f plasuje się od 65 do 79 [10^{-30} m³], natomiast w przypadku soczewek silikonowo – hydrożelowych V_f wynosi 172 – 233 [10^{-30} m³]. W przypadku wartości parametru f_v / C podział na soczewki hydrożelowe i silikonowo – hydrożelowe

nadal jest wyraźny. Wartość parametru waha się od 457 do 645 [a.u.], natomiast w przypadku soczewek silikonowo – hydrożelowych f_v/C wynosi 1192 – 1718 [a.u.].

5. Jednym z celów pracy było rozpatrzenie wyników badań fizycznych w odniesieniu do aspektów medycznych biopolimerów. Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że rozmiary i ilość wolnych objętości są większe dla soczewek silikonowo-hydrożelowych. Soczewki te charakteryzują się również wyższymi parametrami tlenotransmisyjności. Postawiono więc logiczny wniosek, że w wyniku istnienia większych wolnych objętości i występujących w większej ilości wolnych objętości w soczewkach silikonowo – hydrożelowych jest wyższy współczynnik tlenotransmisyjności bardzo istotny dla prawidłowego funkcjonowania rogówki oka ludzkiego.
6. Po dokonaniu analizy trzeciej składowej czasów życia pozytonów w kontekście modułu Younga wyciągnięto ogólny wniosek: soczewki hydrożelowe charakteryzujące się mniejszymi parametrami V_f (średnie rozmiary wolnych objętości) oraz f_v/C (ilość wolnych objętości) posiadają również mniejszy moduł Younga. Oznacza to, że soczewki, które mają mniejsze luki oraz mniej wolnych przestrzeni są bardziej miękkie i elastyczne. Natomiast soczewki silikonowo – hydrożelowe charakteryzujące się większymi lukami oraz w większych ilościach są bardziej sztywne. Z własności materiałów silikonowo – hydrożelowych wynika, że wyższy moduł Younga w tych materiałach związany jest z obecnością sztywnych gazoprzepuszczalnych materiałów dzięki polimeryzowaniu mieszanki monomerów hydrofilowych z monomerami silikonowymi.
7. Badania w obrębie dwóch rodzin materiałów hydrożelowych i silikonowo – hydrożelowych dowiodły precyzji i czułości metody PALS, która ze względu na sondowanie swobodnych objętości pozwala wyodrębnić różnice strukturalne dla parametrów V_f i f_v/C nawet w obrębie tego samego materiału, z którego zbudowane są soczewki kontaktowe.
8. Po dokonaniu zestawienia średnich rozmiarów wolnych objętości V_f i zawartość wody dla badanych próbek soczewek kontaktowych można dostrzec fenomen materiałów silikonowo – hydrożelowych, które pomimo porównywalnej zawartości wody z materiałami hydrożelowymi charakteryzują się znacznie wyższymi wartościami dla przepuszczalności tlenu.
9. Z badań UV-vis-NIR nasuwa się jeden główny wniosek taki, że wszystkie badane soczewki kontaktowe hydrożelowe i silikonowo - hydrożelowe w dobry sposób zatrzymują szkodliwe promieniowanie ultrafioletowe w zakresie 245 nm. Transmisja światła w vis i regionie NIR jest wysoka i podobna w rodzinach soczewek kontaktowych.

Różnica pojawia się na granicy promieniowania UVA oraz UVB i dotyczy węgla w strukturze hydrożelowych soczewek kontaktowych.

10. Badania spektroskopii MIR ukazały w widmie każdej soczewki dla długości fali równej 3420 cm^{-1} widoczny pik charakterystyczny dla zginania i rozciągania drgań O-H zachodzących w cząsteczkach wody. Uzyskaliśmy również w przypadku soczewek hydrożelowych (próbki 1, 2 i 3) charakteryzujących się większą procentową zawartością wody większą intensywność pasma w widmie.
11. W widmach Ramana w widmie każdej soczewki dla zakresu ($3369 - 3400\text{ cm}^{-1}$) był widoczny pik charakterystyczny dla zginania i rozciągania drgań O-H zachodzących w cząsteczkach wody. Podobnie jak dla widm MIR również w tym widmie w przypadku soczewek hydrożelowych występuje znacznie większa intensywność pasma, które jest charakterystyczne dla cząsteczek wody. Odpowiada to większej zawartości procentowej wody dla soczewek hydrożelowych.
12. Opierając się na badaniach skaningowej mikroskopii elektronowej SEM można zaobserwować, że struktura zewnętrzna soczewek silikonowo – hydrożelowych charakteryzuje się większą nieregularnością, widoczne są wyraźne zgrubienia, sugerujące bardziej „luźną” strukturę wewnętrzną soczewek silikonowo – hydrożelowych w odniesieniu do soczewek hydrożelowych. Sugeruje to, że soczewki te mają większe i więcej wolnych objętości, a tym samym wyższy współczynnik przepuszczalności tlenu.

Realizowana tematyka badawcza wpisuje się w główne trendy światowych badań z zakresu anihilacji czasów życia pozytonów. Zaprezentowane wyniki badań przeprowadzonych wieloma metodami stwarzają naukowe podstawy do rozwoju alternatywnych metod badawczo – diagnostycznych polimerów wykorzystywanych do produkcji soczewek kontaktowych.

Szeroki zakres stosowania materiałów hydrożelowych i silikonowo – hydrożelowych w medycynie i przemyśle uzasadnia konieczność prowadzenia dalszych badań nad nanostrukturą tych materiałów.

10. Spis publikacji i konferencji autora

I. Publikacje:

- 1) J. Filipecki, **A. Kocela**, P. Korzekwa, K. Filipecka, E. Golis, W. Korzekwa *Investigation of the free volume changes in the structure of the polymer bifocal contact lenses using positron lifetime spectroscopy PALS*, Polymers in Medicine **41**, 2, (2011).
- 2) **A. Kocela**, J. Filipecki, P. Korzekwa, E. Golis, *Investigation of the free volume changes in one day hydrogel and one day silicone-hydrogel contact lenses by means of positron annihilation lifetime spectroscopy*, Polymers in Medicine **42**, 1, 61–68, (2012).
- 3) E. Golis, J. Filipecki, **A. Kocela** *Positron life time spectroscopy as a tool to study the defect degree of materials with disordered structure*, Ceramic Materials **64**, 2, 177-180, (2012).
- 4) J. Filipecki, **A. Kocela**, P. Korzekwa, R. Miedziński, E. Golis, K. Filipecka, W. Korzekwa, *Structural studies of polymer hydrogel contact lens methods positron lifetime spectroscopy and UV-vis-NIR*, Journal of Materials Science – Materials in Medicine, **24**, 1837 - 42 (2013).
- 5) K. Kotynia, **A. Kocela**, K. Filipecka, J. Filipecki, P. Korzekwa, E. Golis *Structural studies of polymer hydrogel and silicone hydrogel contact lenses by means of positron lifetime spectroscopy methods*, Polimers in Medicine, **43**, 1, 21–28 (2013).
- 6) K. Kotynia, **A. Kocela**, K. Filipecka, J. Filipecki, P. Korzekwa, E. Golis, *Badanie stopnia zdefektowania struktury hydrożelowych i silikonowo-hydrożelowych polimerowych soczewek kontaktowych metodą spektroskopii czasów życia pozytonów PALS. (Study level defect structure and silicone hydrogel polymer hydrogel contact lenses using positron lifetime spectroscopy PALS)*, Prace Naukowe AJD w Częstochowie, Fizyka **VIII**, 121-130 (2013).

- 7) J. Filipecki, E. Golis, M. Reben, K. Filipecka, **A. Kocela**, J. Wasylak, *Positron life time spectroscopy as a method to study of the defect degree materials with disordered structure*, Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications, **7**, 1029-1031 (2013).
- 8) J. Filipecki, M. Sitarz, **A. Kocela**, K. Kotynia, P. Jeleń, K. Filipecka, M. Gawęda, *Studying functional properties of hydrogel and silicone–hydrogel contact lenses with PALS, MIR and Raman spectroscopy*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **131**, 686–690 (2014).
- 9) J. Filipecki, **A. Kocela**, K. Kotynia, K. Filipecka, K. Chamerski, *Analysis of free volumes in the hydrożel and silicone – hydrożel biopolimer contact lenses*, Proceedings of ADEPT, High Tatras, Tatranska Lomnica, Slovakia June 1-4, p. 212-216 (2014).
- 10) J. Filipecki, **A. Kocela**, W. Korzekwa, *Study of Free Volumes of Polymer Hydrogel and Silicone- Hydrogel Contact Lenses by Means of the Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy Method*, Polimers in Medicine, **44**, 4, 255–260 (2014).
- 11) **A. Kocela**, R. Miedzinski, K. Filipecka, J. Filipecki, *Analysis of Free Volumes and Light Transmission in the Hydrogel and Silicone – Hydrogel Polymer Contact Lenses*, Materials Science & Engineering C – (w druku po recenzjach).

II. Autorstwo rozdziału w monografii:

- 12) J. Filipecki, **A. Kocela** *Energia jądrowa – zalety i niebezpieczeństwa*, Monografia Inżynieria Bezpieczeństwa a Zagrożenia Cywilizacyjne, centralna Szkoła Pożarnictwa Straży Pożarnej w Częstochowie ISBN 978-83-927423-6-4, Częstochowa s. 225-244, (2012).
- 13) P. Korzekwa, W. Korzekwa, J. Filipecki, **A. Kocela**, W. Miazga, J. Miszczuk, M. Dorobanow *Zakrzepica żylna – zagrożenie cywilizacyjne*, Monografia Inżynieria Bezpieczeństwa a Zagrożenia Cywilizacyjne, centralna Szkoła Pożarnictwa Straży Pożarnej w Częstochowie ISBN 978-83-927423-6-4, Częstochowa s. 325-343, (2012).

14) **A. Kocela**, R. Miedziński, J. Filipecki, P. Korzekwa, W. Korzekwa, *Badania struktury polimerowych soczewek kontaktowych jednodniowych hydrożelowych i silikonowo - hydrożelowych metodami spektroskopii czasów życia pozytonów oraz UV-VIS-NIR*, Monografie – Biofizyka a Medycyna, Wydawnictwa Naukowe Uniwersytetu Medycznego im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu ISBN 978-83-7597-189-7, Poznań s. 93 -104, (2012).

III. Wykaz konferencji naukowych i seminariów:

1) **A. Kocela**, R. Miedziński, J. Filipecki, P. Korzekwa, W. Korzekwa, *Badania struktury polimerowych soczewek kontaktowych jednodniowych hydrożelowych i silikonowo - hydrożelowych metodami spektroskopii czasów życia pozytonów oraz UV-VIS-NIR*, INTERNATIONAL CONFERENCE ON MEDICAL PHYSICS AND ENGINEERING, Poznań, 21-24.09.2011.

2) **A. Kocela**, J. Filipecki, P. Korzekwa, *Investigation of the free volume changes in one day hydrogel and one day silicone hydrogel contact lenses by means of positron annihilation lifetime spectroscopy*, XVII th INTERNATIONAL SEMINAR ON PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS, Bystra, 12-15. 06. 2011.

3) J. Filipecki, **A. Kocela**, *Energia jądrowa – zalety i niebezpieczeństwa*, MIĘDZYNARODOWA KONFERENCJA NAUKOWA INŻYNIERIA BEZPIECZEŃSTWA A ZAGROŻENIA CYWILIZACYJNE Centralna Szkoła Państwowej Straży Pożarnej w Częstochowie, Instytut Edukacji Technicznej i Bezpieczeństwa AJD. Częstochowa 10-11. 05. 2012.

4) P. Korzekwa, W. Korzekwa, J. Filipecki, **A. Kocela**, W. Miazga, J. Miszczuk, M. Dorobanow *Zakrzepica żylna – zagrożenie cywilizacyjne*, MIĘDZYNARODOWA KONFERENCJA NAUKOWA INŻYNIERIA BEZPIECZEŃSTWA A ZAGROŻENIA CYWILIZACYJNE Centralna Szkoła Państwowej Straży Pożarnej w Częstochowie, Instytut Edukacji Technicznej i Bezpieczeństwa AJD. Częstochowa 10-11. 05. 2012.

5) E. Golis, J. Filipecki, **A. Kocela**, M. Reben, J. Wasylak, *Positron life time spectroscopy as a method to study of the defect degree materials with disordered structure*, THE XVIII th INTERNATIONAL SEMINAR ON PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS Lwów 15-17. 06. 2012.

6) J. Filipecki, K. Kotynia, **A. Kocela**, P. Korzekwa, E. Golis, Structural studies of polymer hydrogel and silicone hydrogel contact lenses by means of positron lifetime spectroscopy method, THE XVIII th INTERNATIONAL SEMINAR ON PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS Lwów 15-17. 06. 2012.

7) J. Filipecki, **A. Kocela**, K. Filipecka, E. Golis, P. Korzekwa, P. Jeleń *Determination of free volume holes of contact lenses hydrogel and silicone-hydrogel by means of positron annihilation lifetime spectroscopy PALS and vibrational spectroscopy*, XIIth International Conference on Molecular Spectroscopy, *From Molecules to Nano- and Biomaterials*, Kraków – Białka Tatrzańska, 8-12 September 2013.

8) J. Filipecki, **A. Kocela**, K. Kotynia, K. Filipecka, K. Chamerski
Analysis of free volumes in the hydrogel and silicone – hydrogel biopolymer contact lenses, 2nd International Conference on ADVANCES IN ELECTRONIC AND PHOTONIC TECHNOLOGIES, ADEPT, Tatranská Lomnica, High Tatras, Slovakia, June 1 - 4, 2014

LITERATURA

- [1] S. Szymankiewicz, *Soczewki kontaktowe korekcyjne i lecznicze. Powikłania*, Wydawnictwo Unia, Katowice (1997).
- [2] pod red. Witolda Orłowskiego, *Okulistyka współczesna* tom 1, wydawnictwo PZWL, Warszawa (1985).
- [3] B. Pankowska, I. Wojciechowska, *Soczewki kontaktowe*, Wydawnictwo VOLUMED, Wrocław (1994).
- [4] H. Pult, C. Purslow, M. Berry, P. J. Murphy, *Clinical tests for successful contact lens wear: relationship and predictive potential*, *Optom. Vis. Sci.* 85, E924-929 (2008).
- [5] J.S.Wolffsohn, O.A.Hunt, A.K.Basra, *Simplified recording of soft contact lens fit*, *Cont. Lens Anterior Eye*. 32, 37- 42 (2009).
- [6] <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/905593-89-7>.
- [7] L. Szczotka-Flynn, *The differences between the lenses*, *Contact Lens Spectrum*, June (2007).
- [8] K. A. Polse, *Tear flow under hydrogel contact lenses*. *Invest. Ophthalmol. Vis. Sci.* 18, 409 – 13 (1979).
- [9] H. D. Cucklanz, R. M. Hill, *Oxygen requirements of contact lens systems: I. comparison of mathematical predictions with physiological measurements*. *Am. J. Optom.* 46, 662 – 665 (1969).
- [10] R. Hill, I. Fatt, *Oxygen deprivation of the cornea by contact lenses and lid closure*. *Am. J. Optom.*,41: 382 (1964).
- [11] Krzysztof Pigoń, Zdzisław Ruziewicz: *Chemia fizyczna*. T. I: Podstawy fenomenologiczne, PWN, 437–438 (2007).
- [12] A. Fick, *Phil. Mag.*, 10, 30 (1855).
- [13] H. Ichijima, T. Hayashi, S. Mitsunaga, H. Hamano, *Determination of oxygen tension on rabbit corneas under contact lenses*. *CLAO J.* 24, 220 – 226 (1988).
- [14] J. Bonanno, T. Stickel, T. Nguyen, T. Biehl, D. Carter, W. Benjamin, P. Soni, *Estimation of human corneal oxygen consumption by noninvasive measurement of tear oxygen tension while wearing hydrogel lenses*. *Invest. Ophthalmol. Vis. Sci.*, 43, 371-376 (2002).
- [15] R. Hill, *Oxygen uptake of the cornea following contact lens removal*, *J. Am. Optom. Assoc.*, 36, 913 – 915 (1965).
- [16] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. A*117, 610 (1928).

- [17] P. A. M. Dirac, Proc. Cambr. Phil. Soc. 26, 361 (1930).
- [18] P. A. M. Dirac, Proc. R. Soc. A126, 360 (1930).
- [19] C. D. Anderson, Science New Series 76, 238 (1932).
- [20] C. D. Anderson, Phys. Rev. 43, 491 (1933).
- [21] J. Dryzek, *Wstęp do spektroskopii anihilacji pozytonów w ciele stałym*, Wyd. U. J. (1997).
- [22] E. Dryzek, *Badania warstwy wierzchniej w aluminium i stopach aluminium za pomocą anihilacji pozytonów i metod komplementarnych*, rozprawa habilitacyjna, Kraków 2008
- [23] S. Adachi, M. Chiba, T. Hirose, S. Nagayama, Y. Nakamitsu, T. Sato, T. Yamada, Phys. Rev. Lett. 65, 2634 (1990).
- [24] G. R. Massoumi, W. N. Lennard, P. Schultz, A. B. Walker, K. O. Jensen, Phys. Rev. B 47, 11007 (1993)
- [25] B. Bergersen, E. Pajanne, P. Kubica, M. J. Stott, C. H. Hodges, Solid State Commun, 15), 1377, (1974).
- [26] I. K. MacKenzie, C. W. Schulte, T. Jackmann, J. L. Campbell, Phys. Rev. A 7, 135 (1973).
- [27] p. G. Coleman, S. C. Sharma, L. M. Diana (eds.) , *Positron Annihilation*, Proceedings of 6th International Conference, Arlinghton, USA North-Holland, Amsterdam, (1982)
- [28] K. G. Lynn, Phys. Rev. Lett 43, 391; J. Phys. C 12 91979), L435, (1979).
- [29] A. P. Mills Jr., Solid State Commun, 31, 623, (1979).
- [30] W. Brandt, A. Dupasquier (eds.), *Positron Solid-State Physics*, Proceeding of the International school of Physics “Enrico Fermi”, North-Holland, Amsterdam, New York, Oxford (1983)
- [31] M. Deutsch, Phys. Rev. 82, 455 (1951).
- [32] L. A. Parcell, R. P. McEachran, A. D. Stauffer, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 171, 113 (2000).
- [33] J. Filipecki, *Zjawiska elektronowe w żelazo- niklowych stopach o strukturze amorficznej i polikrystalicznej*, WSP, Częstochowa (1983).
- [34] V. M. Byakov, V. I. Goldanskii, and V. P. Shantarovich, *About the possible role of “dry” electrons in positronium formation in a liquid*, Doklady Physical Chemistry, vol. 219, no. 3, pp. 1090–1093, (1974).
- [35] O. E. Mogensen, *Spur reaction model of positronium formation*, Journal of Chemical Physics, vol. 60, no. 3, pp. 998–1004, (1974).
- [36] A. Ingram, *Badanie czułych na wilgoć nanoporowatych ceramik spinelowych $MgAl_2O_4$ z wykorzystaniem spektroskopii czasów życia pozytonów*, Katedra Fizyki, Politechnika Opolska, Opole, (2008).

- [37] V. M. Byakov, S. V. Stepanov, *Common features in the formation of Ps, Mu, radiolytic hydrogen and solvated electrons in aqueous solutions*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol. 210, no. 2, pp. 371–405, (1996).
- [38] O. E. Mogensen, *Positron Annihilation in Chemistry*, Springer – Verlag, Berlin (1995).
- [39] W. Brandt, S. Berko, W. W. Walker, Phys. Rev. 120, 1289 (1960).
- [40] R. Zaleski, *Positronium lifetime vs. temperature and free volume size tables. Pick-off model calculations*, EL-Press, Lublin (2002).
- [41] D. W. Gidley, A. Rich, E. Sweetman, D. West, Phys. Rev. Lett. 49 (1982).
- [42] J.S. Nico, D. W. Gidley, A. Rich, P. W. Zitzewitz, Phys. Rev. Lett. 65, 1344, (1990).
- [43] A. Sommerfeld, H. Welker, Ann. Phys. 32 (1938).
- [44] A. Øre, Univ. Bergen Arbok 1949, Naturv. Rekke. Nr 9 (1949).
- [45] W. Brandt, J. H. Fahs, Phys. Rev. B 2, 1425 (1970).
- [46] A. P. Mills Jr., Phys. Rev. Lett 46, 717 (1981).
- [47] A. P. Mills Jr., Phys. Rev. Lett 50, 671 (1983).
- [48] K. Ito, Y. Yagi, S. Hirago, M. Miayayama, T. Kudo, A. Kishimoto, Y. Ujihira, J. Ceram, Soc. Jpn. 108, 123 (1999).
- [49] T. Goworek, B. Jasińska, J. Wawryszczuk, R. Zaleski, T. Suzuki, Chem. Phys. 280, 295 (2002).
- [50] A. D. Mikrushin, B. M. Levin, V. I. Goldanskii, A. D. Tsyganov, I. I. Bardyshev, Russ. J. Phys. Chem. 46, 368 (1972).
- [51] V. I. Goldanskii, A. D. Mikrushin, A. O. Tatur, V. P. Shantarovich, Appl. Phys. 5, 379 (1975).
- [52] T. L. Dull, W. E. Frieze, D. W. Gidley, J. N. Sun, A. F. Yee, J. Phys. Chem. B 105, 4657 (2001).
- [53] A. P. Buchikhin, V. I. Goldanskii, A. O. Tatur, V. P. Shantarovich, Zhur. Theor. Exp. Fiz. 60, 1136 (1971).
- [54] S.J. Tao, J.Chem.Phys.56, 5499 (1972).
- [55] M. Eldrup, D. Lighbody, J.N. Sherwood, *Positron annihilation in polymers*, Chem. Phys. 63, 51-62, (1981).
- [56] O. E. Mogensen, M. Eldrup, J. Glaciology 21, 85 (1978).

- [57] M. Eldrup, O. E. Mogensen, J. N. Sherwood, R. R. Hasiguti, K. Fujiwara, *Proceedings of the 5th Int. Conf. on Positron Annihilation*, Lake Yamanaka, Japan, 465 (1979).
- [58] D. Lighbody, M. Eldrup, J.N. Sherwood, *Chem. Phys. Lett.* 70, 487 (1980).
- [59] D. Lighbody, J.N. Sherwood, M. Eldrup, *Chem. Phys.* 94, 475 (1985).
- [60] T. Goworek, C. Rybka, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 242, 225 (1999).
- [61] K. Ito, H. Nakanishi, Y. Ujihira, *J. Phys. Chem. B* 103, 4555 (1999).
- [62] V. P. Shantarovich, Yu. P. Yamposkii, I. B. Kevdina, *Khim. Vysokih Energii*, No. 1, 53 (1994).
- [63] V. P. Shantarovich, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 210, 357 (1996).
- [64] T. Goworek, K. Ciesielski, B. Jasińska, J. Wawryszczuk, *Positronium in large voids. Silicagel*, *Chem. Phys. Lett.* 272, 91 (1997).
- [65] E. Morenzoni, S. Lee, S. Kilcoyne, R. Cywinski, *Muon science*, Institut of Physics Publishing, Bristol (1999).
- [66] C. Dauwe, B. Van Waeyenberge, D. Segers, T. Van Hoecke, J. Kuriplach, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 210, 293 (1996).
- [67] T. Goworek, K. Ciesielski, B. Jasińska, J. Wawryszczuk, *Chem. Phys.* 230, 305 (1998).
- [68] C. Cantalini, M. Pelino, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 75, 546 - 551 (1992).
- [69] B. M. Kulwicki, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 74, 697 – 708 (1991).
- [70] Evaluated Nuclear Structure Data File (ENSDF), Experimental Unevaluated Nuclear Data List (XUNDL) (<http://www.nndc.bnl.gov/ensdf/>)
- [70] K. G. Lynn, M. Weber, L. O. Roelling, A. P. Mills Jr., A. R. Moodenbaugh, *Atomic Physics with Positrons*, Plenum, New York, 161 (1987).
- [71] G. Trifhäuser, G. Kögel, W. Trifhäuser, M. Springer, T. Hagner, K. Schreckenbach, *Mat. Sci. Forum* 175-178, 221 (1995).
- [72] D. G. Costello, D. E. Groce, D. F. Herring, J. W. McGrowan, *Phys. Rev. B* 5, 1433 (1972).
- [73] W. Bauer, J. Briggmann, H. D. Carstanjen, S. Conne, W. Decker, J. Diehl, K. Maier, J. Major, H. E. Schaefer, A. Seeger, H. Stoll, E. Widmann, *Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B* 50, 300 (1990).
- [74] Y. Koechlin, A. Raviart, *Analyse par echantillonnage sur photons individuels des liquides fluorescents dans le domaine de la sub-nanoseconde*, *Nucl. Instr. and Methods*, 29 (1964).

- [75] J. Wawryszczuk, B. Jasińska, W. Górniak, T. Goworek, Nucl. Instr. And Meth. A 363, 574 (1995).
- [76] J. Kansy, Nucl. Instr&Meth A 374 (1996).
- [77] M. J. D. Powell, Computer J. 7, 303 (1965).
- [78] J. Kansy, *Rozkład widma czasów życia na sumę widm wykładniczych i paczek takich widm*, materiały 27 seminarium anihilacji pozytonów, Jarnołtówek, 4-9.06.1995, Uniwersytet Opolski, Uniwersytet Wrocławski, Opole (1995).
- [79] J. Kansy, *Nowa wersja programu LT i przykłady jego zastosowań*, PROCEEDINGS OF THE 34TH POLISH SEMINAR ON POSITRON ANNIHILATION, Turawa (2002).
- [80] K. French, L. Jones. *A decade with silicone hydrogels*. [www. optometry.co.uk](http://www.optometry.co.uk)
- [81] Władysław Przygocki, Andrzej Włochowicz, *Fizyka polimerów*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (2001).
- [82] Włodzimierz Szlezyngier, *Tworzywa sztuczne, Tom 1*, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów (1998).
- [83] Włodzimierz Szlezyngier, *Tworzywa sztuczne, Tom 2*, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów (1999).
- [84] Witold Korzekwa, Piotr Korzekwa, Anna Korzekwa, Wojciech Miazga, *Morfologia i własności polimerowych soczewek kontaktowych*, Prace naukowe Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie, Fizyka VI-VII, str. 271-274 (2005).
- [85] Witold Korzekwa, Piotr Korzekwa, Anna Korzekwa, Wojciech Miazga, *Przedstawienie wybranych parametrów i ich wpływ na własności polimerowych soczewek kontaktowych*, Prace naukowe Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie, Fizyka VI-VII, str. 283-286 (2005).
- [86] <http://coopervision.pl/>
- [87] <http://www.jnjpoland.pl/areas.xml>
- [88] S. Glados, M. Maciejewski, *Wiadomości Chemiczne*, 52, 101 – 123 (1998).
- [89] W. Szlezyngier, *Tworzywa sztuczne*, t. 3, Fosze, Rzeszów (2000).
- [90] S. Kiatkamjornwong, P. Phunchareon, *J. App. Polym. Sci.*, 72, 1349 - 1366 (1999).
- [91] M. Fray, *Elastomery*, 4, 10 – 14, (2005).
- [92] S. Oren, T. Caykara, O. Guven, *J. App. Polym. Sci.*, 78, 2219-2226 (2000).
- [93] S. Roweton, S. J. Huang, G. Swift, *J. Environ, Polym. Degrad.*, 3, 175 – 181 (1997).
- [94] J. Bereś, M. Kołodkowska, *Chemicz*, 3, 59 – 61, (1992).
- [95] H. Kang, J. Xie, *J. App. Polym. Sci.*, 88, 494 – 499 (2003).
- [96] M. Nałęcz, *Problemy biocybernetyki i inżynierii biomedycznej*, t. 4, *Biomateriały*, PAN, Warszawa (2002).

- [97] Patent, AU 2003250154
- [98] Patent, WO 2004020008
- [99] Patent, PL 342204
- [100] P. Zdebiak, M. Fray, *Inż. Biomat.*, 54 – 55, 27 – 35 (2006).
- [101] N. A. Peppas, P. Bures, W. Leobandung, H. Ichikawa, *Eur. J. Pharm. Biophar.*, 50, 27-47, (2000).
- [102] I. Stachurek, K. Pielichowski, *Arch. Mat. Sci.*, 4, 303 – 327, (2005).
- [103] W. Shao-jie, T. Zhong-Xun and T. De-Chong, *Positron Annihilation*, edited by P. C. Jain, R. M. Singru & K. P. Gopinathan, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore (1985).
- [104] S. Brawer, *Theory of the vibrational spectra of some network and molecular glasses*, *phys. Rev. B* 11, 3173-3194 (1975).
- [105] S. Brawer, W. B. White, *Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses*. *J. Chem. Phys.* 63, 2421-2432 (1975).
- [106] M. Sitarz, *The structure of simple silicate glasses in the light of Middle Infrared spectroscopy studies*, *J. Non – Cryst. Solids* 357, 1603 (2011).
- [107] M. Sitarz, M. Handke, W. Mozgawa, *Rings in the structure of silicate glasses*, *J. Mol. Structure* 281, 511-512 (1999).
- [108] Zieliński H., Kozłowska H. 2000. *Antioxidant activity and total phenolics in selected cereal grains and their different morfological fractions*. *J. Agric. Food Chem.* 48, (2008)
- [109] Burns D. A., Ciurczak E. W., *Handbook of Near-Infrared Analysis*, Second Edition (Practical Spectroscopy, Sep 30, (1992).
- [110] Stuart S. N., Chanson J. S., Cox N. A., Bruce E. Young B. E., Ana S. L. Rodrigues A. S., Fischman D. L., Waller R. W., *Status and Trends of Amphibian Declines and Extinctions Worldwide*, 306, 1783-1786, (2014).
- [111] T. Nowicka – Jankowska, E. Wieteska, K. Gorczyńska, A. Michalik *Spektrofotometria UV/VIS*, PWN, Warszawa (1988).
- [112] Swarbcick J., Boylan J. C.: *Encyclopedia of Pharmaceutical Technology*. Marcel Dekker, New York, 441-465, (2000).
- [113] Brannon-Peppas L.: *Preparation and characterization of crosslinked hydrophilic Networks*, Elsevier, 45-66, (1990).
- [114] Bell C. L., Peppas N. A.: *Biomedical membranes from hydrogels and interpolymer complexes*, *Adv. Polym. Sci.*, 122, 125-175, (1995) .
- [115] Peppas N. A., Barr-Howell B. D.: *Characterization of the cross-linked structure of*

- hydrogels*. *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, 27-56, (1986).
- [116] K.S. Liao, H. Chen, S. Awad, J.P. Yuan, W.S. Hung, K.R. Lee, J.Y. Lai, C.C. Hu, Y.C. Jean, *Macromolecules* 44, 6818, (2011).
- [117] Y.C. Jean, P.E. Mallon, D.M. Schrader, *Principles and Application of Positron and Positronium Chemistry*, World Sci. Publ. Co. Pte. Ltd., New Jersey-London-Singapore-Hong Kong, 406 p, (2003).
- [118] O. Shpotyuk, J. Filipecki, M. Shpotyuk, A. Ingram, *Free volume evolution in chalcogenide glasses as probed by PAL spectroscopy*, *Solid State Ionics* 267, 38–43, (2014).
- [119] J. Pozuelo, V. Compañ, J. M. González-Méijome, M. González, S. Mollá, *Oxygen and ionic transport in hydrogel and silicone-hydrogel contact lens materials: An experimental and theoretical study*, *Journal of Membrane Science* 452, 62–72, (2014).
- [120] R. Krause-Rehberb, H. S. Leipner, *Positron Annihilation in Semiconductors. Defect Studies*, Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg – New York, 378 p, (1999).
- [121] O. Shpotyuk, J. Filipecki, *Free volume in vitreous chalcogenide semiconductors: possibilities of positron annihilation lifetime study*, WSP Częstochowa (2003).
- [122] M. Kuno, Chem 30321 Physical Chemistry I: *Quantum mechanics*, January 9, (2008).
- [123] B. Brożek-Pluska, I. Placek, K. Kurczewski, Z. Morawiec, M. Tazbir, H. Abramczyk, *J. Mol. Liq.*, 141,145, (2008).
- [124] B. Brożek-Pluska, J. Musiał, R. Kordek, E. Bailo, T. Dieing, H. Abramczyk, *Analyst*, 137 (16), 3773, (2012).
- [125] R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*, PWN (2007).
- [126] W. Zieliński, A. Rajcy (praca zbiorowa) *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*, WNT (1995).
- [127] Bojarski (praca zbiorowa)- *Ćwiczenia z preparatyki i analizy organicznej* CMUJ (1996).
- [128] J. Mc Murry- *Chemia Organiczna* PWN (2000).
- [129] H. Hart, L.E Craine, D.J. Hart, C.M. Hadad- *Chemia Organiczna* PZWL (2008).
- [130] R.W. Kelsall, I.W. Hamley, M. Geoghegan, *Nanotechnologie*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (2008).
- [131] P.L. Gai, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 5, 371-380, (2001).
- [132] A.K. Datye; *J. Catal.*, 216, 144–154, (2003).

- [133] W. Zhou, I.E.Wachs, Ch.J. Kiely, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 16, 10–22, (2012).
- [134] *An Introduction to electron microscopy*, FEI Company 2010, <http://www.fei.com>.
- [135] A. Barbacki, *Mikroskopia elektronowa*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań (2003).
- [136] Brian Tighe. *Silicone Hydrogel materials — how do they work. In Silicone Hydrogels: The Rebirth of continuous wear contact lenses*. D.F. Sweeney (Ed), Butterworth Heinemann, 1-21, (2000).
- [137] Suwala M, Glasier M, Subbaraman L, Jones L. *Quantity and conformation of lysozyme deposited on conventional and silicone hydrogel contact lens materials using an in vitro model*. *Eye Contact Lens*, 33:138-143, (2007).
- [138] Brian Tighe. *Trends and developments in silicone hydrogel materials*. Editorial. <http://www.siliconehydrogels.com>. Last accessed 5/18/07, September (2006).
- [139] Jones L, Dumbleton K. *Contact lens fitting today. Silicone hydrogels Part 1: Technological developments*. *Optometry Today*, 23-29, (2005).
- [140] Pathrick R. A. *Positron annihilation – a probe for nanoscale voids and free volume*. *Progress in Polymer Science*, 22: 1 – 47, (1997).
- [141] Yuchen Huoa, Howard Ketelsonb, Scott S. Perry, *Ethylene oxide-block-butylene oxide copolymer uptake by silicone hydrogel contact lens materials*, *Applied Surface Science*, 273, 472– 477, (2013).