

Badanie zmian wolnych objętości w strukturze polimerowych dwuogniskowych soczewek kontaktowych metodą anihilacji pozytonów

JACEK FILIPECKI¹, PIOTR KORZEKWA¹,
KATARZYNA FILIPECKA¹, MANOL DOROBANOW¹,
DOMINIKA KORZEKWA², WITOLD KORZEKWA²,
MAŁGORZATA HYL¹

¹ Instytut Fizyki, Zakład Badań
Strukturalnych i Fizyki Medycznej
Akademia im. Jana Długosza
w Częstochowie

² Klinika Komed, ul. Sobieskiego 54,
42-200 Częstochowa

Streszczenie

Do badania zmian wolnych objętości w strukturze polimerowych dwuogniskowych soczewek kontaktowych, zastosowano metodę spektroskopii czasów życia pozytonów. Badania były przeprowadzone na fabrycznie nowych soczewkach i po jednym i dwóch tygodniach noszenia przez pacjenta. W wyniku przeprowadzonych pomiarów uzyskano widma czasów życia pozytonów, które były rozkładane na trzy składowe.

Najdłuższa składowa związana z procesem „pick-off” anihilacji trójkwantowej, jest odpowiedzialna za pułapowanie orto-pozytu w wolnych objętościach struktury badanych soczewek. Zaobserwowano wyraźne zmiany składowej długo żyjącej czasów życia orto-pozytu i ich natężeń, dla soczewek kontaktowych fabrycznie nowych i po ich noszeniu przez jeden i dwa tygodnie. Wyniki są analizowane i dyskutowane na bazie strukturalnego modelu wolnych objętości.

Słowa kluczowe: polimery, soczewki kontaktowe, wolne objętości, anihilacja pozytonów

Investigation of free volume changes in the structure of the polymer bifocal contact lenses by means of the positron annihilation method

Summary

Positron annihilation lifetime spectroscopy has been applied of free volume properties in bifocal contact lenses. The measurements have been made on new lenses and then after one, and two weeks wearing by the patient.

The longest lifetime, obtained via three-component analyses of the spectra, was associated with the pick-off annihilation of ortho-positronium trapped in the free volume. After one, and two weeks wearing of the lenses changes in the *ortho*-positronium lifetimes and the relative intensity of the longest component were observed. These results are discussed on the basis of a free volume model.

Key words: polymers, contact lenses, free volumes, positron annihilations

WPROWADZENIE

W ostatnich latach bardzo szeroko rozwinęły się badania strukturalne, dotyczące amorficznych materiałów polimerowych. Zadaniem tej pracy jest zbadanie zmian struktury polimerowych dwuogniskowych soczewek kontaktowych na skutek ich noszenia przez pacjentów, wykorzystując zjawisko anihilacji pozytonów poprzez zastosowanie do badań metody spektroskopii czasów życia pozytonów (PALS).

Liczba użytkowników soczewek kontaktowych miękkich z roku na rok jest coraz większa. Mimo intensywnego ulepszania materiałów do produkcji

soczewek, problemy z powikłaniami są nadal aktualne. U pacjentów stosujących soczewki kontaktowe powstają niejednokrotnie zmiany patologiczne w rogówce, spowodowane materiałem polimerowym użytym do ich produkcji. Jedynie materiał o właściwościach biokompatybilnych zapewnia pacjentom dobrą ostrość wzroku, a zarazem komfort i bezpieczeństwo użytkowania soczewek.

Istnieje potrzeba prowadzenia nowych badań nad właściwościami fizycznymi materiałów polimerowych stosowanych do produkcji soczewek kontaktowych tak, aby zapewnić pacjentowi jednocześnie dobrą zwilżalność i odpowiednie parametry optyczne, a także dobry komfort przez odpowiednio długi czas noszenia soczewek [1–4].

Anihilację nazywamy proces transformacji masy w energię promieniowania, będący wynikiem oddziaływania cząstki z antycząstką. Oczywiście jest, że jak w każdym procesie fizycznym tak i tu spełnione są wszystkie prawa zachowania, czyli prawo zachowania energii, pędu, momentu pędu, ładunku i parzystości. Zatem w procesie anihilacji pary pozyton-elektron, masa tych cząstek jest zamieniana w równoważną energię fotonów gamma. Stąd też badanie fotonów powstałych w wyniku procesu anihilacji dostarcza informacji o stanie anihilującej pary pozyton-elektron. Jeżeli pozyton zderzy się ze swobodnym elektronem, to wówczas następuje anihilacja tych cząstek z jednoczesną emisją parzystej (2γ) lub nieparzystej (3γ) liczby kwantów gamma.

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. Pozyton wnikając do próbki wytraca ostatnie 100–200 eV swojej energii na jonizację atomów ośrodka, przy czym wytworzone elektrony posiadają energię rzędu 10–50 eV. Elektrony te termalizując się przebywają pewną drogę w ośrodku. Pozyton przy

wytracaniu ostatnich 10–50 eV swojej energii, przebywa drogę tego samego rzędu i wtedy może nastąpić reakcja tworzenia pozytu z jednym z uwolnionych elektronów towarzyszących niejako pozytonowi (tabela) [5, 6].

Z przeprowadzonych badań i obliczeń wynika, że pozyt jest analogiem atomu wodoru, w którym rolę protonu odgrywa pozyton. Energia wiązania pozytu, jego promień i masa opisane są z zadowalającym przybliżeniem, w/g teorii budowy atomu Bohra. Energia wiązania pozytu $E_w^{Ps} = 6.77$ eV jest dwukrotnie mniejsza niż wodoru. Natomiast promień borowski pozytu jest dwukrotnie większy niż atomu wodoru. Ze względu na to, że mamy różne ustawienia spinów pary e^+e^- , wyróżniamy dwie odmiany pozytu: parapozyt p-Ps o antyrównoległym ustawieniu spinów (anihilacja na 2γ) oraz ortopozyt o-Ps o równoległym ustawieniu spinów (anihilacja na 3γ).

Obliczenia wykazały, że w procesie tworzenia się pozytu w 75% powstaje ortopozyt, a w 25% parapozyt. Wiele prac teoretycznych i eksperymentalnych wykazały, że wartości czasów życia pozytonów dla anihilacji dwukwantowej są rzędu 10^{-10} s, a dla anihilacji trójkwantowej 10^{-7} s. W przypadku utworzenia pozytu prawdopodobieństwo powstania ortopozytu trzykrotnie przewyższa prawdopodobieństwo powstania parapozytu. Jednakże 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 nazywa się procesami gaszenia pozytu. Podstawowym procesem gaszącym jest proces „pick-off”. Polega on na tym, że pozyton związany z elektronem (w atomie pozytu) nie anihiluje z tym elektronem, lecz z jednym z elektronów otoczenia. Następuje tutaj zerwanie wiązania pozytu i natychmiastowa anihilacja pozytonu z elektronem, wywołującym to zerwanie. Ze względu na krótki czas życia parapozytu,

TABELA. Średnie wartości czasów życia pozytonów τ_3 , ich natężenia I_3 oraz rozmiary wolnych objętości R

TABLE. Mean values of the positron lifetime τ_3 , their relative intensity I_3 and the free volume size R

Próbka	τ_3 [ns]	I_3 [%]	R [nm]
Dwuogniskowa soczewka kontaktowa nowa – 0	$1,664 \pm 0,087$	$8,54 \pm 0,09$	0,25186
Dwuogniskowa soczewka kontaktowa po jednym tygodniu noszenia – 1	$1,748 \pm 0,09$	$11,275 \pm 0,105$	0,26057
Dwuogniskowa soczewka kontaktowa po drugim tygodniu noszenia – 2	$2,941 \pm 0,098$	$13,44 \pm 0,12$	0,36518

proces „pick-off” dotyczy głównie ortopozytu. Anihilacja ortopozytu poprzez proces „pick-off” prowadzi zwykle do emisji dwóch kwantów gamma, jako że anihilacja pozytonu z elektronem wywołującym ten proces jest anihilacją swobodną.

Konsekwencją wystąpienia procesu „pick-off” jest skróceniem o-Ps. Polega on na tym, że pozyton związany z elektronem (w atomie pozytu) nie anihiluje z czasem życia o-Ps. Przyjmuje się zgodnie z pomiarami czasu życia pozytonów, że anihilacja o-Ps poprzez proces „pick-off” nastąpi po czasie około 10^{-9} s [7, 8].

Jako źródła pozytonów w badaniach czasów życia pozytonów PALS, używa się izotopu sodu Na^{22} . Izotop sodu rozpadając się przechodzi w neon Ne^{22} , emitując pozytony e^+ oraz kwanty gamma o energii $E_\gamma = 1,2745$ MeV. Rejestracja tego kwantu pozwala nam zarejestrować czas „narodzin” pozytonu, natomiast czasem „śmierci” pozytonu będzie rejestracja kwantu gamma, pochodzącego z procesu anihilacji wewnątrz badanej próbki [9].

W 1960 roku Brandt, Berko i Walker zaproponowali teorię swobodnej objętości dla anihilacji pozytonowej. Początkowo założyli, że Ps rozlokowuje się w międzywęzłowym regionie molekularnej sieci. Nazwali ten obszar objętością swobodną, co definiuje się jako różnicę objętości komórki i objętości wykluczonej. Lokalne objętości swobodne pojawiają się wskutek nieregularnego upakowania molekularnego w materiałach. Zmiany strukturalne łączą się ze zmianami objętości swobodnej [10, 11].

Od wielu lat zależność pomiędzy czasem życia orto-pozyru o-Ps, a rozmiarem wolnej objętości jest określana przy użyciu modelu Tao-Eldrupa. Zakłada się w nim, że o-Ps spulątkowany wewnątrz sferycznej wolnej objętości, może anihilować samorzutnie z emisją trzech kwantów γ lub na skutek procesu pick-off. Tao i Eldrup w 1972 roku opracowali ten model dla małych wolnych objętości, takich jak wakanse w kryształach, puste objętości w polimerach lub pęcherzyki wytwarzane przez Ps w cieczach. Następnie rozważono prosty model, w którym cząstka Ps przebywa w sferycznej studni o promieniu R_0 i nieskończonej głębokości. W celu uproszczenia obliczeń modelu studnia potencjału o skończonej głębokości została zastąpiona studnią nieskończonej głębokości, ale poszerzoną o ΔR . Jest to konieczne dla odtworzenia wartości prawdopodobieństwa znalezienia o-Ps na zewnątrz studni potencjału, o skończonej głębokości i promieniu R . Następne teoretyczne rozważania wykazały, że czas życia τ o-Ps wyrażony jako funkcja objętości swobodnej promienia R , wyraża się wzorem [10, 12]:

$$\tau = 0.5 \left[1 - \frac{R}{R_0} + \frac{\sin 2\pi (R/R_0)}{2\pi} \right]^{-1} \quad (1)$$

W równaniu (1) $R_0 = R + \Delta R$, gdzie ΔR jest parametrem empirycznym. ΔR określono poprzez dopasowanie do znanych rozmiarów dziur i wnęk w substratach molekularnych. Najlepiej określona wartość ΔR dla wszystkich znanych danych to $1.656 \text{ \AA}$. W oparciu o model zaproponowany przez S. J. Tao oraz M. Eldrupa (1) możliwe jest powiązanie czasu życia orto-pozytu (poprzez proces „pick-off”) τ_3 z rozmiarami objętości swobodnej penetrowanej przez pozyt w polimerze. [10–12]:

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

gdzie:

τ_3 – oznacza średni czas życia o-Ps poprzez proces „pick-off” wyrażony w ns,

R – oznacza średni promień objętości swobodnej wyrażony w nm.

Powyższe równanie po rozwiązaniu empirycznym i wyznaczeniu R , możemy obliczyć rozmiar wolnej objętości V_f według następującego wzoru:

$$V_f = 4/3 \pi R^3 \quad (3)$$

Objętość swobodna względna, czyli stosunek objętości swobodnej polimeru do objętości makroskopowej, jest wyznaczana według półempirycznego wzoru:

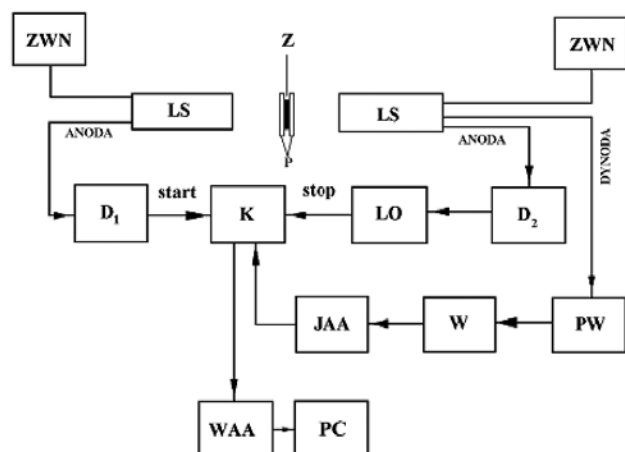
$$f_v = C V_f I_3 \quad (4)$$

gdzie: V_f – rozmiar wolnej objętości, I_3 – natężenie składowej, długo żyjącej w widmie czasów życia pozytonów wyrażone w [%],

C – stała wyznaczana doświadczalnie, która wynosi 0,001–0,002.

EKSPERYMENT

Współczesne technologie pozwalają na stworzenie bardzo dobrej jakości miękkiej soczewki kontaktowej dzięki syntetycznej kopii cząsteczki fosforylocholiny, która wiąże wodę w soczewce, zmniejsza jej wchłanianie i zwiększa komfort noszenia soczewki. Coraz cieńsza, bardziej uwodniona i gazoprzepuszczalna soczewka zapewnia w znacznym stopniu prawidłową przemianę materii w strukturach oka pod soczewką kontaktową.



Ryc. 1. Schemat blokowy spektrometru do badań czasów życia pozytonów firmy ORTEC. Z – źródło pozytonów, P – badana próbka, S – licznik scyntylacyjny RCA – 8575, ZWN – zasilacz wysokiego napięcia Ortec – 456, LO – linia opóźniająca Ortec – 425A, PW – przedwzmacniacz Ortec 113, W – wzmacniacz Ortec – 471, D₁, D₂ – stałofrakcyjny dyskryminator Ortec – 473A, JAA – jednokanałowy analizator amplitudy Ortec – 455, K – konwertor czas – amplituda Ortec – 467, WAA – wielokanałowy analizator amplitudy TUKAN 8USB, PC – komputer

FIG. 1. Block-scheme of the conventional positron lifetime spectrometer ORTEC firm: Z – positron source, P – investigated samples, LS – scintillator counter RCA 8575, ZWN – high power voltage Ortec – 456, LO – delay line Ortec – 425A, PW – preamplifier Ortec 113, D₁, D₂ – constant fraction discriminators Ortec – 473A, J – single channel analyzer Ortec – 455, K – time-pulse height converter Ortec – 467, WAA – multichannel analyzer TUKAN 8USB, PC – personal computer

Celem naszej pracy było podjęcie próby oceny właściwości fizycznych materiału polimerowego, stosowanego do produkcji soczewek kontaktowych za pomocą anihilacji pozytonowej. Do badań użyto soczewki noszone w trybie dziennym, przez pacjenta stosującego soczewki rutynowo przez wiele lat. Z badań wyeliminowano soczewki mechanicznie uszkodzone. Materiał, z którego zbudowano soczewki to galyfilcon A. Tlenoprzepuszczalność soczewek wynosiła 60×10^{-11} . Tlenotransmisyjność 86×10^{-9} . Zawartość wody w soczewce wynosiła 47%. Soczewki były wyposażone w filtr UV klasy 1 [13]. Pomiar były wykonane na nowych dwuogniskowych soczewkach kontaktowych i dalej po jednym i dwóch tygodniach noszenia.

Pomiary czasów życia pozytonów PALS wykonano w temperaturze pokojowej za pomocą spektrometru firmy ORTEC, opartego na zasadzie „start-stop”, którego schemat blokowy ilustruje rycina 1. Badana próbka wraz ze źródłem pozytonów, którym był izotop sodu Na²² o aktywności $7,4 \times 10^5$ Bq, tworzyła układ tzw. „sandwich” (aby mieć pewność, że wszystkie pozytony wychodzące ze źródła anihilują wewnątrz próbki – pojedynczą próbkę tworzyły warstwy soczewek kontaktowych o średnicy 10 mm i grubości 1,2 mm). Układ ten umieszczono pomiędzy licznikami scyntylacyjnymi. Dyskryminator D₁ w linii start przepuszcza do konwertora czas-amplituda impulsy, odpowiadające energii 1,27 MeV (sygnał „narodzin” pozytonu), natomiast dyskryminator D₂ linii stop do konwertora czas-amplituda doprowadza impulsy odpowiadające energii 0,51 MeV (sygnał śmierci pozytonu) i 1,27 MeV.

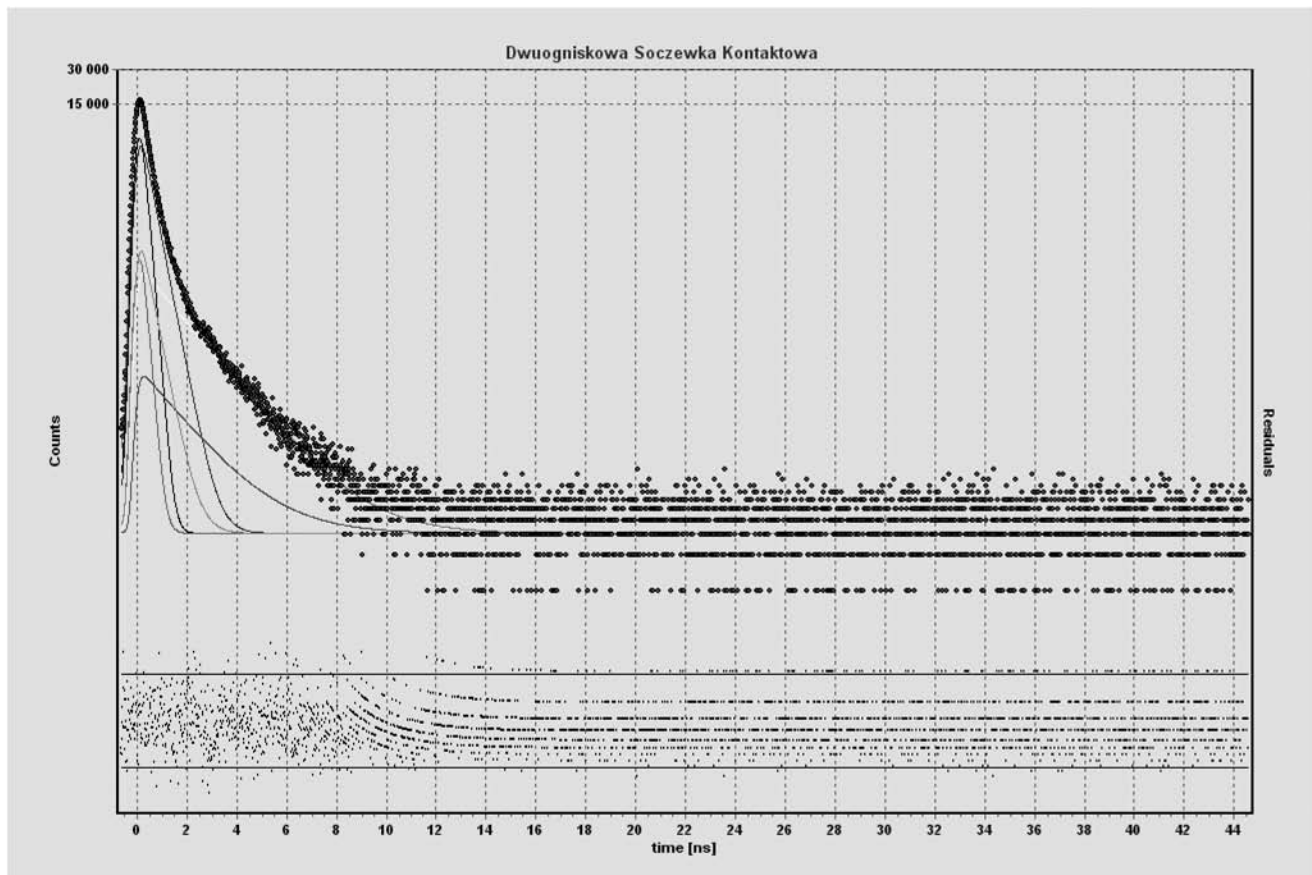
W celu wybrania przez konwertor właściwego odstępu czasu życia pozytonu z ostatniej dynody powielacza jednego z liczników poprzez linię boczną, jednocześnie doprowadzane są do konwertora na wejście strobujujące impulsy odpowiadające energii 0,51 MeV. Konwertor czas-amplituda zmienia odstępy czasowe pomiędzy impulsami start (1,27 MeV) i stop (0,51 MeV) na impulsy napięciowe, proporcjonalne do tych odstęgów czasowych. Parametry konwertora są tak dobrane, że amplituda impulsów mieści się w granicach od 0V do 10V. Impulsy te są przekazywane do wielokanałowego analizatora amplitudy, w celu uzyskania widma czasów życia pozytonów w badanej próbce.

W wyniku pomiaru otrzymujemy krzywą, opisującą zależność liczby zliczeń aktów anihilacyjnych pary e⁺e⁻ w funkcji czasu. Przykładową krzywą doświadczalną widma czasów życia pozytonów w próbce soczewki kontaktowej przedstawia rycina 2. Krzywa doświadczalna nie jest monotonicznie malejąca, ze względu na skończoną zdolność rozdzielczą aparatury która wynosiła FWHM = 270 ps.

WYNIKI

Wartości czasów życia pozytonów dla wszystkich badanych próbek obliczono, stosując program komputerowy LT [14]. Program ten pozwala na wyznaczenie od jednej do czterech składowych czasu życia pozytonów, z uwzględnieniem zdolności rozdzielczej aparatury oraz wkładu źródła pozytonów (anihilacji zachodzących w samym źródle pozytonów Na²²).

Analiza widm czasów życia pozytonów w badanych próbkach wykazała, że najlepsze dopasowania



Ryc. 2. Przykładowa krzywa widma czasów życia pozytonów mierzonych próbek dwuogniskowych soczewek kontaktowych

FIG. 2. The example curve of spectrum life time for measured samples of the bifocal contact lens

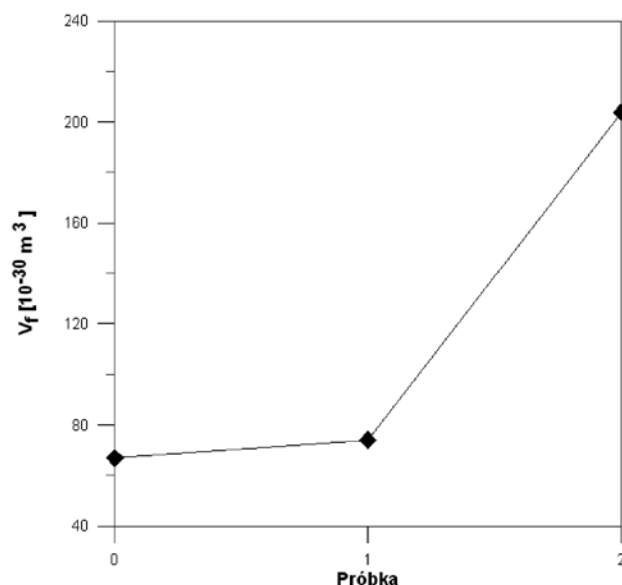
uzyskano rozkładając widma na trzy składowe τ . Pierwsza składowa τ_1 odpowiedzialna za anihilację p-Ps zgodnie z teorią została w programie zafiksowana do wartości 0,125 ns, składowa druga $\tau_2 \approx 0,36$ ns związana jest z anihilacją swobodną oraz procesami pułapkowania pozytonów wewnątrz struktury polimerowej soczewek kontaktowych [5, 11, 12, 15]. We wszystkich zmierzonych próbkach badanych soczewek, uzyskano trzecią składową czasu życia pozytonów τ_3 o wartościach powyżej 1 ns. Składowa ta jest związana z anihilacją związaną z procesem „pick-off” pułapkowania o-Ps poprzez wolne objętości. Wszystkie występujące wolne objętości w badanych próbkach nie posiadają tych samych rozmiarów. Obliczone wartości czasów życia τ_3 są więc odzwierciedleniem średnich rozmiarów występujących wolnych objętości.

Ponieważ w tej pracy interesują nas głównie zmiany wolnych objętości (rozmiary i ich ilość) w badanych nowych dwuogniskowych soczewkach kontaktowych i następnie po jednym i dwóch tygo-

dniach noszenia, zajmiemy się dwoma parametrami uzyskanymi z pomiarów, a mianowicie wartościami czasu życia τ_3 i jego natężeniem I_3 . Wartości czasów życia pozytonów τ_3 o-Ps (proces „pick-off”) i ich natężenia oraz rozmiary wolnych objętości R podane są w tabeli. Otrzymane błędy są wynikiem analizy matematycznej. Wielkości wolnych objętości V_f i ilość wolnych objętości $V_f \times I_3 = f_v/C$ dla wszystkich przebadanych próbek są przedstawione odpowiednio na rycinach 3 i 4. Wartości błędów są mniejsze niż rozmiary punktów pomiarowych. Ilość wolnej objętości f_v jest proporcjonalna do $V_f \times I_3$, ponieważ C w równaniu (3) jest stałą.

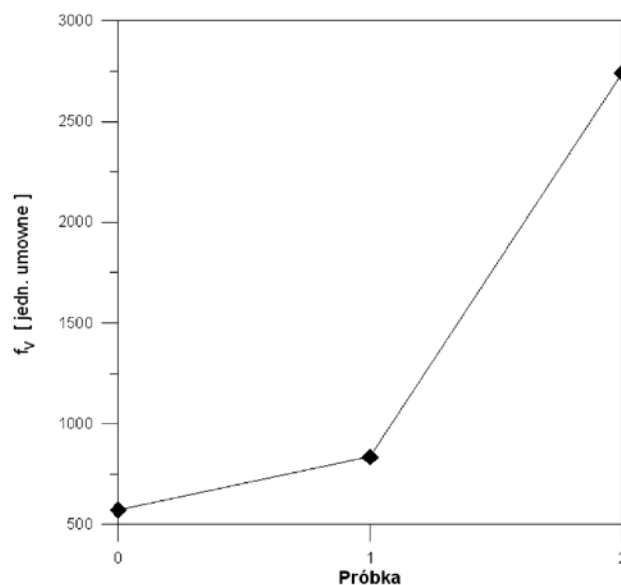
DYSKUSJA

Zmiany wartości czasów życia τ_3 i ich natężeń I_3 , są reprezentowane jako zmiany wolnych objętości V_f i ilości wolnych objętości f_v (ryc. 3 i 4). Z rycin tych wynika, że wartości V_f – czyli w badanych so-



RYC. 3. Średnie rozmiary wolnych objętości V_f dla badanych próbek dwuogniskowych soczewek kontaktowych

FIG. 3. The average free volume size V_f for the investigated samples of bifocal contact lenses



RYC. 4. Wartości ilości wolnych objętości f_v dla badanych próbek dwuogniskowych soczewek kontaktowych

FIG. 4. The values of free volumes f_v for the investigated samples of bifocal contact lenses

czewkach kontaktowych – nieznacznie wzrastają po pierwszym tygodniu noszenia, a w drugim tygodniu gwałtownie rosną w stosunku do nowych soczewek. W przypadku wielkości $f_v \approx V_f \times I_3$ także następuje wzrost po pierwszym tygodniu noszenia i wyraźnie rośnie po drugim tygodniu noszenia. Biorąc pod uwagę zdefiniowane wartości V_f (równanie 3) i f_v (równanie 4) możemy stwierdzić, że zmiany V_f odpowiadają za zmiany rozmiarów wolnych objętości, natomiast zmiany f_v odpowiadają za zmiany ilości występujących wolnych objętości.

Z przeprowadzonych pomiarów możemy stwierdzić, że rozmiary i ilość wolnych objętości wzrastają po pierwszym i drugim tygodniu noszenia badanych dwuogniskowych soczewek kontaktowych. Bardzo wyraźny i gwałtowny wzrost następuje po drugim tygodniu noszenia. Wzrost tych wielkości wykazuje, że w wyniku używania soczewek następuje wyraźne zdefektowanie struktury polimerowego materiału, z którego są wyprodukowane soczewki kontaktowe.

WNIOSKI

1. W niniejszej pracy przeprowadzono badania strukturalne zmian wolnych objętości w dwuogniskowych soczewkach kontaktowych nowych oraz po

jednym i dwóch tygodniach noszenia, wykorzystując jedną z metod anihilacji pozytonów, a mianowicie metodę spektroskopii czasów życia pozytonów. Przeprowadzone pomiary pozwoliły na wyodrębnienie i obliczenie wartości składowej długo żyjącej składowej czasu życia pozytonów τ_3 i jej natężenia I_3 , które to wielkości są związane z tworzeniem się ortopozytu (o-Ps) i są miarą rozkładu gęstości tworzenia się wolnych objętości.

2. Wyniki tych pomiarów wskazują, że tworzenie się luk wolnych objętości ma miejsce w próbkach dwuogniskowych soczewek kontaktowych nowych oraz po jednym i dwóch tygodniach noszenia. Największe zmiany tworzenia się wolnych objętości, ich rozmiary i ilość następuje po dwóch tygodniach noszenia soczewek kontaktowych.

3. Występujące zmiany wolnych objętości są związane z mechanicznymi zmianami wewnątrz polimerowego materiału, używanego do produkcji soczewek kontaktowych. Największe zmęczenie tego materiału polimerowego następuje po dwóch tygodniach używania. Z punktu widzenia fizycznego i medycznego można sugerować, że maksymalny termin używania dwuogniskowych soczewek powinien wynosić dwa tygodnie.

4. Wyniki naszych badań sugerują konieczność dalszego udoskonalania materiałów, które znajdują

zastosowanie w produkcji soczewek kontaktowych. Może to ułatwić opracowanie soczewek o takich właściwościach, które zapewnią być może zmniejszenie do minimum ryzyka związanego z ich aplikacją i przedłużonym ich stosowaniem poza czas zalecony. Przedstawione wyniki naszych badań wskazują na niejednoznaczne właściwości materiału polimerowego dla uzyskania odpowiedniej skuteczności przy konstrukcji soczewek, a zarazem mogą wpłynąć na ograniczenie działań niepożądanych do minimum poprawiając bezpieczeństwo i komfort pacjenta.

LITERATURA

- [1] TRANOUDIS I., EFRON N.: In-eye performance of soft contact lenses made from different materials. *Cont. Lens Anterior Eye.* (2004), 27, 133–148.
- [2] GUILLON M., MAISSA C.: Bulbar conjunctival staining in contact lens wearers and non lens wearers and its association with symptomatology. *Cont. Lens Anterior Eye.*, (2005), 28, 67–73.
- [3] PULT H., PURSLOW M., BERRY M., MURPHY P. J.: Clinical tests for successful contact lens wear: relationship and predictive potential. *Optom. Vis. Sci.*, (2008), 85, 924–929.
- [4] WOLFFSOHN J. S., HUNT O. A., BASRA A. K.: Simplified recording of soft contact lens fit. *Cont. Lens Anterior Eye.*, (2009), 32, 37–42.
- [5] PATHRICK R. A.: Positron annihilation – a probe for nanoscale voids and free volume. *Prog. Polymer Sci.*, (1997), 22, 1–47.
- [6] ARIFOW U. A., ARIFOW P. U.: Fiz. Miedliennych Pozitronow, FAN, Taszkient 1971.
- [7] DRYZEK J.: Wstęp do spektroskopii anihilacji pozytonów w ciele stałym. Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 1997.
- [8] SHAO-JIE W., ZHONG-XUN T., DE-CHONG T.: Positron Annihilation, edited by P.C.Jain, R. M. Singru & K.P.Gopinathan, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, (1985), p. 924.
- [9] FILIPECKI J.: Relaksacje strukturalne i krystalizacja w szklach metalicznych $Fe_{78-x}Co_xSi_9B_{13}$. Wydawnictwo Naukowe WSP, Częstochowa, 2004.
- [10] TAO S. J. J.: *Chem. Phys* (1972), 6, 5499–5510.
- [11] BRANDT W., BERKO S., WALKER W. W.: Positronium decay in molecular substances. *Phys. Rev.*, 120, (1960) 1289–1295.
- [12] ELDRUP M., LIGHBODY D., SHERWOOD J. N.: *Chem. Phys.* (1981), 63, 51–62.
- [13] WU Y., CARNT N., STAPLETON F.: Contact lens user profile, attitudes and level of compliance to lens care. *Cont. Lens Anterior Eye.*, (2010), 12, 54–57.
- [14] KANSY J.: Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra. *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res.* (1996), A 374, 235–244.
- [15] HYL A M., FILIPECKI J., SWIATEK J.: Positron annihilation study of the free volume changes in thermally treated polymers based on acrylate oligomers, *Journal of Non-Crystalline Solids*, (2006), 352, 2726–2730.

Adres do korespondencji

Jacek Filipecki, prof. AJD
Zakład Badań Strukturalnych i Fizyki Medycznej
Instytut Fizyki,
Akademia im. J. Długosza w Częstochowie
al. Armii Krajowej 13/15
42-200 Częstochowa
Tel. 34 366 49 34 w. 212
e-mail: j.filipecki@ajd.czyst.pl

