

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

МАШИНСКИ ФАКУЛТЕТ

Ивана М. Станковић

**КАРАКТЕРИЗАЦИЈА НАНОКОМПЗИТНИХ
МАТЕРИЈАЛА ЗА ОПТИЧКА ПОМАГАЛА**

докторска дисертација

Београд, 2020.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

Ivana M. Stanković

**CHARACTERIZATION OF NANOCOMPOSITE
MATERIALS FOR OPTICAL AIDS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2020.

Комисија за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Иване Станковић под називом „Карактеризација нанокмпозитних материјала за оптичка помагала“:

Ментори: проф. др Лидија Матија, редовни професор, Машински факултет, Универзитет у Београду

др сц. мед. Мирко Јанков, лекар-офталмолог, виши научни сарадник

Комисија: проф. др Лидија Матија, редовни професор, Машински факултет, Универзитет у Београду

др сц. мед. Мирко Јанков, лекар-офталмолог, виши научни сарадник

др Александра Васић-Миловановић, редовни професор, Машински факултет, Универзитет у Београду

др Драган Лазић, редовни професор, Машински факултет, Универзитет у Београду

др Бранислава Јефтић, доцент, Машински факултет, Универзитет у Београду

Датум одбране:

Изјава захвалности

Израда ове докторске дисертације не би била могућа без подршке посебних људи, који су ми својим знањем, саветима, стрпљењем и подстреком помогли да истрајем на путу од идеје, преко експеримента до коначне дискусије и реализације.

Неизмерну захвалност и поштовање дугујем мојој професорки и менторки, др Лидији Матији и мом драгом професору др Ђури Коруги. Хвала Вам за сваки савет, стручну дискусију, за шансу да будем део тима, да учим и растем уз Вас, а највише Вам хвала на неизмерној пажњи, подршци и охрабрењу.

Такође, хтела бих да се захвалим др Мирку Јанкову, коментору, на стручној и моралној подршци, на спремности да увек помогне саветом и позитивним ставом.

Захваљујем се колегиници, доценту, др Бранислави Јефтић, на конструктивним саветима, на бодрењу, на посвећености и жељи да помогне како стручно тако и пријатељски.

Захваљујем се и члановима комисије, проф. др Александри Васић-Миловановић и проф. др Драгану Лазићу, на свим сугестијама и корисним критикама.

На крају, бескрајно хвала мојој породици на разумевању, љубави и мотивацији за све што радим у животу.

.

Карактеризација нанокompозитних материјала за оптичка помагала

Сажетак: Испитивање утицаја светлости, како природне тако и вештачке, од изузетне је важности са аспекта здравља очног апарата и функционисања људског организма генерално. Очне структуре поседују различит степен осетљивости на дејство електромагнетног зрачења, тако да неке таласне дужине могу проузроковати фотохемијска и фототермална оштећења. Зрачење у домену ултраљубичастог (УВ) и високо-енергетског плавог светла представља изузетну претњу очним ткивима, уз истовремен утицај и на мождане функције. Истраживање нових материјала који ће бити у могућности да филтрирају и потпуно елиминишу или трансформишу штетне таласне дужине зрачења је од савременог јавног значаја. Нови оптички материјали треба да поседују способност подешавања и прецизног дефинисања карактеристика таласних дужина трансмитованог зрачења. Многи фотофизички и фотохемијски процеси управо зависе од избора таласне дужине тако да оптички филтери, са различитим трансмисионим карактеристикама, омогућавају фотостимулацију истих и као такви потomaжу развоју нових фотонских уређаја, фототерапијских апарата и заштитних помагала. Уочено је да приликом затамњења оптичких помагала, стављања блокатора за УВ и плаву светлост, нису задовољени критеријуми осетљивости ока па долази до појаве нежељених ефеката, чије дејство изазива напрезање очних структура, а затим и њихово оштећење. Сагласно томе, основни циљ ове докторске дисертације је изналагање оптичког помагала које ће спречити штетан утицај УВ и високо-енергетског плавог светла, уз трансформацију упадног спектра светлости тако да буде што ближи спектру осетљивости ока. У сврху реализације постављених циљева истраживања, за израду оптичког помагала коришћени су нанокompозитни материјали на бази полимера (поли (метил метакрилата), ПММА) и наноматеријала, фулерена (C₆₀). Нанокompозитни материјали израђени су са четири концентрације наноматеријала (0.025mas%, 0.050mas%, 0.075mas% и 0.100mas%).

За испитивање оптичких карактеристика нанокompозитних материјала коришћени су УВ/ВИС спектрофотометар (*ILT350 Spectroradiometer, International Light Technologies, САД*), УВ/ВИС/НИР спектрометри (*Lambda 950, Perkin Elmer, Италија* и *C10082CA, Minispectrometer, Hamamatsu, Јапан*) и ФТИР микроспектроскопски систем (*Spotlight 400 FT-IR Imaging System, Perkin Elmer, Италија*). За нанокарактеризацију нових материјала коришћен је уређај за микроскопију атомских и магнетних сила (*JSPM 5200, JEOL, Јапан*).

Истраживањем су дефинисане разлике дифузне светлости која улази у систем оптичког помагала и излазне светлости из оптичког помагала. Мултифакторска анализа снимљених карактеристика нанокompозитних материјала за оптичка помагала, спектроскопским и нанотехнолошким методама и техникама, указује на значај концентрације молекула C₆₀ у нанокompозитном материјалу, односно утицају његове концентрације на оптичка и структурна својства новодобијеног материјала. Експериментално је утврђено која од наведене четири концентрације највише погодује изради оптичког помагала. Пробна сочива, са адекватном концентрацијом наноматеријала, тестирана су у оквиру прелиминарне офталмолошке студије, у две офталмолошке ординације, Laserfocus и Macula, из Београда.

Кључне речи: фулерен, ПММА, нанокompозит, спектроскопија, нанокарактеризација, микроскопија, оптичко помагало, филтер

Научна област: Област техничких наука, Машинство

Ужа научна област: Биомедицинско инжењерство

УДК број: 66.017/.018 : 681.784(043.3)

Characterization of nanocomposite materials for optical aids

Abstract: Examining the effects of both natural and artificial light is of extreme importance for the health of the vision and the general well-being of the human body. There are different levels of sensitivity of the eye structures to electromagnetic radiation, and particular wavelengths can cause photochemical and photothermal damage. Ultraviolet (UV) and high-energy blue light radiation can be extremely threatening to the human eye while simultaneously affecting brain function. Research into new materials that could filter, eliminate, or transform harmful radiation is of great contemporary importance to the public.

Novel optical materials have to have the ability to be adjusted and precisely define the characteristics of transmitted radiation. Some photophysical and photochemical processes depend precisely on the choice of the wavelength so that optical filters with different characteristics of transmission allow their photostimulation, supporting the development of new photonic and phototherapy devices, as well as protective aids. Dimming optical aids and applying UV and blue light blockers has not met the eye sensitivity requirements resulting in side-effects causing eyestrain and injuries.

Therefore, the primary goal of this doctoral dissertation is finding an optical aid that could prevent adverse effects of UV and high-energy blue light, transforming the spectrum of incident light to be as equivalent as possible to the eye sensitivity spectrum. In order to meet the research goals, nanocomposite materials based on polymer (poly(methyl methacrylate), PMMA) and nanomaterial, fullerene (C_{60}), have been used to develop the optical aid. Nanocomposite materials have been made with four different concentrations of nanomaterials (0.025%, 0.050%, 0.075%, and 0.100%).

Characterization of optical properties of nanocomposite material was done by UV/VIS spectrophotometer (*ILT350 Spectroradiometer, International Light Technologies, USA*), UV/VIS/NIR spectrometers (*Lambda 950, Perkin Elmer, Italy, and C10082CA, Minispectrometer, Hamamatsu, Japan*), and FTIR microspectroscopy system (*Spotlight 400 FT-IR Imaging System, PerkinElmer, Italy*). Atomic and magnetic force microscopy (JSPM-5200, JEOL, Japan) was used for the nanocharacterization of the new materials.

The research defined the differences between diffused light entering an optical aid system and the one leaving it. Multifactor analysis (involving spectroscopic and nanotechnological methods and techniques) of the acquired properties of the nanocomposite materials suggests the significance of C_{60} molecules concentration in a nanocomposite material, that is, the influence of its concentration on the optical and structural features of the novel material. Of the concentrations mentioned above, the most suitable one for the production of visual aids has been experimentally determined. The testing of trial lenses with an adequate nanomaterials concentration has been carried out as part of a preliminary ophthalmological study in two Belgrade based ophthalmological centers – Laserfocus and Macula.

Key words: fullerene, PMMA, nanocomposite, spectroscopy, nanocharacterization, microscopy, optical aids, filter

Scientific discipline: Mechanical Engineering

Scientific subdiscipline: Biomedical Engineering

UDK number: 66.017/.018 : 681.784(043.3)

Индекс скраћеница и ознака

ММА	Метил метакрилат, енг. <i>Methyl methacrylate</i>
ПММА	Поли (метил метакрилат), енг. <i>Poly (methyl methacrylate)</i> , <i>PMMA</i>
C₆₀	Фулерен, енг. <i>Fullerene, Buckminsterfullerene, Buckyball</i>
СРВ	Синдром рачунарског вида, енг. <i>Computer Vision Syndrome (CVS)</i>
ЛЕД	Диоде које емитују светло, енг. <i>Light Emitting Diode (LED)</i>
УВ	Ултраљубичасто (ултравиолетно) зрачење, енг. <i>Ultraviolet (UV)</i>
ИЦ, ИР	Инфрацрвено зрачење, енг. <i>Infrared (IR)</i>
НИР, БИЦ	Блиско инфрацрвено зрачење, енг. <i>Near infrared (NIR)</i>
УВ ВИС	Ултраљубичасто и видљиво зрачење, енг. <i>Ultraviolet Visible</i>
ЦИЕ	Међународна комисија за осветљење, фр. <i>Commission Internationale de l'Éclairage (CIE)</i>
СПД	Спектрална расподела снаге, енг. <i>Spectral Power Distribution (SPD)</i>
ХОМО	Највиша заузета молекулска орбитала, енг. <i>Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)</i>
ЛУМО	Најнижа незаузета молекулска орбитала енг. <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO)</i>
СТЕМ	Скенирајући трансмисиони електронски микроскоп, енг. <i>Scanning/transmission electron microscope (STEM)</i>
ФТИР	Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом, енг. <i>Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)</i>
АТР	Атенуирана тотална рефлексија (АТР ФТИР), енг. <i>Attenuated total reflection (ATR)</i>
СПМ	Скенирајућа сондна микроскопија, ССМ, енг. <i>Scanning probe microscopy (SPM)</i>
СТМ	Скенирајућа тунелска микроскопија, енг. <i>Scanning tunneling microscope (STM)</i>
АФМ	Микроскопија атомских сила, МАС, енг. <i>Atomic Force Microscopy (AFM)</i>
МФМ	Микроскопија магнетних сила, ММС, енг. <i>Magnetic Force Microscopy (MFM)</i>
Мод	Режим, енг. <i>Mode</i>
Сонда	Тип, врх, односи се на врх кантилевера, енг. <i>Tip</i>
Кантилевер	Микроносач, конзола, енг. <i>Cantilever</i>
n.a.u	Нормализована арбитарна јединица
ФМ мод	Мод фреквентне модулације, енг. <i>Frequency modulation, FM</i>
HQ сонде	Високо квалитетне сонде/кантилевери. енг. <i>High quality, HQ</i>

Списак слика

Слика 1.1. Четири типа камере опскуре [3]	2
Слика 1.2. Приказ попречног пресека анатомије ока [9]	5
Слика 1.3. Подела спектра електромагнетног зрачења на подврсте зрачења и одговарајуће боје [13]	8
Слика 1.4. ЦИЕ дијаграми стандардних светлосних извора: (А) инкандесцентна сијалица (волфрамова нит), (С) дневна сунчева светлост (просечна вредност), (F) вештачка дневна расвета (флуоресцентна лампа), (D65) просечна дневна расвета [17]	10
Слика 1.5. ЦИЕ RGB функције за слагање боје [18]	11
Слика 1.6. ЦИЕ XYZ функције за слагање боје [19]	12
Слика 1.7. ЦИЕ 1931 дијаграм хроматичности [16]	13
Слика 1.8. Сензитивност ока: ЦИЕ спектралне криве за фотопични и скотопични вид (преузето и модификовано из [20]).....	14
Слика 1.9. Примери алотропских модификација угљеника [31]	17
Слика 1.10. Геодетске куполе Р. Бакминстер Фулера су дале инспирацију за назив фулерена [37].....	18
Слика 1.11. Теоријски модел фулерена из 1985.године (лево); модел на бази квантно-механичког прорачуна, из 1991. године (средина); СТМ слика фулерена добијена у лабораторији НаноЛаб, Машинског факултета, Универзитета у Београду, 1992.године. (преузето из [41])	18
Слика 1.12. а) Фулерит-кристална форма фулерена; б) Структурна форма молекула C ₆₀ [42,43]	19
Слика 1.13. Масени спектар угљеничне чађи добијене отпорним загревањем графита [38]	22
Слика 3.1. Дијаграм штетности плавог светла (видљиве светлости) за ретину, у зависности од таласне дужине [90]	28
Слика 3.2. Уопштена подела утицаја плавог светла на око и организам [101]	29
Слика 4.1. Шематски приказ процедуре синтезе ПММА-C ₆₀ комплекса	31
Слика 4.2. ПММА/C ₆₀ нанокомполит карактерисан СТЕМ: (а) Микроскопска слика испитиваног узорка; (б) Дифракциони прстен; (в) дистрибуција C ₆₀ у полимерној матрици (десно) и увећани прикази означених регија (лево) [86].....	32
Слика 4.3. Узорци нанокомполитних материјала: 1) ПММА са 0,025mas%, 2) са 0,05 mas%, 3) са 0,075 mas%, 4) са 0,100 mas%	32

Слика 5.1. Прелази између електронско - енергетских нивоа [108].....	33
Слика 5.2. а) УВ-Вис-НИР спектрометар Lambda 950, Perkin Elmer; б) УВ-ВИС мини спектрометар ТМ-С10082СА Hamamatsu	34
Слика 5.3. Портбилни ILT 350 спектрофотометар.....	35
Слика 5.4. Шематски приказ Мајкелсоновог интерферометара у ФТИР спектрометру[112]	37
Слика 5.5. ФТИР систем за микроспектроскопију (<i>Perkin Elmer FTIR Spotlight 400</i>), Нанолаб, Машински факултет, Универзитет у Београду	38
Слика 5.6. Принцип атенуиране тоталне рефлектансе [114]	39
Слика 5.7. Поједностављен модел сонде као опруге [116].....	41
Слика 5.8. Амплитудна и фазна карактеристика кантилевера у функцији фреквенције	43
Слика 5.9. Метода два пролаза. Први пролаз врши аквизицију топографије узорка, а други пролаз мерење градијента магнетнох поља (преузето и прерађено из [117])	43
Слика 5.10. Скенирајући сондни микроскоп, ознаке JSPM 5200, произвођача JEOL из Јапан (Нанолаб, Машински факултет у Београду)	44
Слика 6.1. Држач узорка коришћен за снимања ILT350 спектрофотометром	45
Слика 6.2. Спектралне карактеристике сунчеве светлости (сунчан летњи дан, мерење око 12h) детектоване спектрофотометром, пре и након трансмисије кроз ПММА и 4 нанокмпозитна материјала	46
Слика 6.3. Спектралне карактеристике сунчеве светлости детектоване (облачан летњи дан, мерење око 13h после подне) спектрофотометром, пре и након трансмисије кроз ПММА и 4 нанокмпозитна материјала	46
Слика 6.4. Спектралне карактеристике сунчеве светлости детектоване (сунчан летњи дан, мерење око 15h после подне под углом од 60°) спектрофотометром, пре и након трансмисије кроз ПММА и 4 нанокмпозитна материјала.....	47
Слика 6.5. Спектралне карактеристике светлости халоген лампе, пре и након трансмисије кроз ПММА и 4 нанокмпозитна материјала.....	47
Слика 6.6. Спектралне карактеристике светлости неонске лампе, пре и након трансмисије кроз ПММА и 4 нанокмпозитна материјала.....	48
Слика 6.7. Спектралне карактеристике светлости беле ЛЕД лампе, пре и након трансмисије кроз ПММА и 4 нанокмпозитна материјала.....	48
Слика 6.8. Релативни интензитет дневне светлости након проласка кроз основни и нанокмпозитне материјале, у опсегу таласних дужина од 400 до 460 nm	49
Слика 6.9. ЦИЕ 1931 дијаграм хроматичности, параметри добијену за директну изложност сунчевој светлости (табела 6.1)	51

Слика 6.10. Карактеристична промена боје материјала у зависности од концентарције фулерена адираног у ПММА, материјал: А) 0,025, Б) 0,050, В) 0,075, Г) 0,100	52
Слика 6.11. CRI/Ra тест узорци боја за процену CRI/Ra вредности (преузето са [121]) ..	53
Слика 6.12. Вредности Ra ПММА и нанокompозитних материјала при излагању директној и индиректном сунчевој светлости као и у току облачног дана.....	54
Слика 6.13. Трансмисиони спектри четири врсте нанокompозитних материјала и основног полимерног материјала, у домену од 350 до 3300 nm	55
Слика 6.14. Спектралне карактеристике светлости детектоване Hamamatsu мини спектрометром, пре и након трансмисије кроз четири нанокompозитна материјала	56
Слика 6.15. Трансмисивна својства нанокompозита у зони УВ зрачења	56
Слика 6.16. Спектрална ефикасност блокирања високоенергетског плавог светла нанокompозитних материјала	57
Слика 6.17. Универзална АТР јединица ФТИР	59
Слика 6.18. ФТИР спектри основног материјала и четири нанокompозитна материјала	59
Слика 6.19. ФТИР спектар ПММА	60
Слика 6.20. ФТИР спектар молекула C ₆₀ [123]	60
Слика 6.21. Увећан упоредни приказ ФТИР спектра добијених за ПММА и нанокompозитне материјале, у опсегу од 625 до 1938 cm ⁻¹	61
Слика 6.22. Упрошћен модел интеракције ПММА и молекула C ₆₀ . у зависности од концентracије наноматеријала[86].....	62
Слика 6.23. СЕМ слика кантилевера и сонде	63
Слика 6.24. 3Д приказ топографије (лево) и фазних промена (градијента магнетног поља, десно) за полимерни материјал, ПММА	64
Слика 6.25. 3Д приказ топографије (лево) и фазних промена (градијента магнетног поља, десно) за материјал 0,025	66
Слика 6.26. Једнопрофилни приказ фазне МФМ слике за материјал ознаке 0,025.....	66
Слика 6.27. Вишепрофилни приказ фазне МФМ слике (градијента магнетног поља) за основни полимерни материјал	67
Слика 6.28. Вишепрофилни приказ фазне МФМ слике за материјал ознаке 0,025.....	68
Слика 6.29. Вишепрофилни приказ фазне МФМ слике за материјал ознаке 0,05	68
Слика 6.30. Вишепрофилни приказ фазне МФМ слике за материјал ознаке 0,075.....	69
Слика 6.31. Вишепрофилни приказ фазне МФМ слике за материјал ознаке 0,1	69

Слика 6.32. Промена резонантне фреквенције кантилевера услед дејства привлачних или одбојних сила (преузето и прерађено из [129])	71
Слика 6.33. Својства ПММА материјала на основу градијента магнетног поља и промене угла ϕ [-57.94, -153.70] [86]	72
Слика 6.34. Својства ПММА са 0.025mas%, на основу градијента магнетног поља и промене угла ϕ [-25.3, -45.5] [86]	72
Слика 6.35. Својства ПММА са 0.050mas%, на основу градијента магнетног поља и промене угла ϕ [-127.2, -144.9] [86]	73
Слика 6.36. Својства ПММА са 0.075mas%, на основу градијента магнетног поља и промене угла ϕ [-59.8, -69.91] [86]	73
Слика 6.37. Својства ПММА са 0.100mas%, на основу градијента магнетног поља и промене угла ϕ [-32.2, -72.6] [86]	73
Слика 6.38. Упоредни приказ вредности угла ϕ ($^{\circ}$) и $\Delta f/f_0$ за све четири концентрације нанокмпозитних материјала, као и за основни ПММА [86]	74
Слика 6.39. Графички приказ параметара магнетних карактеристика површина узорка ПММА и нанокмпозитних материјала	75
Слика 6.40. 4 типа наочара: 1) <i>Blue Glide, Pol Optic</i> , Немачка, 2) Нанокмпозитна сочива, са 0.025% C_{60} , 3) Нанокмпозитна сочива, са 0.034% C_{60} , 4) <i>Blue blocker Winter Sun, Pol Optic</i> , Немачка (преузето и модификовано из [132])	77
Слика 6.41. Графички приказ просечних оцена комфора при различитим активностима, са и без наочара (преузето и прерађено из [125])	79
Слика 6.42. Контрастна сензитивност оба ока (преузето и прерађено из [125])	80
Слика 9.1. Приказ профила са означеном средњом линијом Z_0 [136]	95
Слика 9.2. Слика профила са апсолутним вредностима у односу на средњу линију [136]	95
Слика 9.3. Профил са означених 5 максимума и 5 минимума површине [136]	96
Слика 9.4. Упоредни приказ спектра сунчеве светлости и трансмисионог спектра нанокмпозитног материјала ознаке 0,025	97
Слика 9.5. Упоредни приказ спектра сунчеве светлости и трансмисионог спектра материјала сочива наочара за сунце брэнда Армани	97
Слика 9.6. Упоредни приказ спектра сунчеве светлости и трансмисионог спектра материјала сочива наочара за сунце брэнда Ескада	98
Слика 9.7. Упоредни приказ спектра сунчеве светлости и трансмисионог спектра материјала сочива наочара за сунце брэнда Лаура Бијађоти	98
Слика 9.8. Упоредни приказ спектра сунчеве светлости и трансмисионог спектра материјала сочива наочара за сунце брэнда Макс Мара	99

Слика 9.9. Упоредни приказ спектра сунчеве светлости и трансмисионог спектра материјала сочива наочара за сунце брэнда Прада..... 99

Слика 9.10. Упоредни приказ спектра сунчеве светлости и трансмисионог спектра материјала сочива наочара за сунце брэнда Реј Бан..... 100

Слика 9.11. Упоредни приказ спектра сунчеве светлости и трансмисионог спектра материјала сочива наочара за сунце брэнда Вера Вонг 100

Списак табела

Табела 1.1. Боје видљивог дела електомагнетног спектра	8
Табела 1.2. Основне структурно-физичке карактеристике молекула C ₆₀ [52]	21
Табела 5.1. Карактеристике УВ-ВИС мини спектрометра ТМ-С10082СА Hamamatsu.....	34
Табела 5.2. Карактеристике УВ/ВИС/НИР спектрометра Lambda 950, Perkin Elmer	35
Табела 5.3. Спецификација и карактеристике ILT 350 спектрофотометра	35
Табела 5.4. Основе карактеристике уређаја JSPM 5200	44
Табела 6.1. Приказ фотометријских параметара и физичких величина сунчеве светлости пре и након интеракције са нанокмпозитним материјалима	51
Табела 6.2. Табеларни приказ израчунатих CRI/Ra вредности (уз помоћ ILT 350 софтвера), за све материјале изложене директној сунчевој светлости.....	54
Табела 6.3. Приказ максималних, минималних и просечних вредности трансмитансе у издвојеним регијама ЕМ спектра, за све материјале	57
Табела 6.4. Параметри снимања узорака ФТИР микроспектроскопијом.....	59
Табела 6.5. Карактеристике СПМ сонде HQ:NSC18/Co-Cr Al BS, MikroMasch [127].....	63
Табела 6.6. Карактеристике кантилевера NSC 18 [127]	64
Табела 6.7. Карактеристичне вредности параметара АФМ/МФМ снимања узорка ПММА	65
Табела 6.8. Преглед парамагнетних и дијамагнетних карактеристика ПММА и четири нанокмпозитна материјала (преузето и модификовано из[86]).....	74
Табела 6.9. Приказ вредности Ra, Rq и Rz дуж три одабрана профила у (°).....	75
Табела 6.10. Просечна оцена комфора за одређену активност, без наочара и са једним од 4 типа наочара (преузето и прерађено из [125])	78
Табела 6.11. Општи осећај комфора при коришћењу различитих сочива (преузето и прерађено из [125])	79
Табела 6.12. Објективни показатељи сензитивности исказани преко параметара компјутеризованог видног поља (преузето и прерађено из [132])	81

САДРЖАЈ

1. УВОД	1
1.1. Оптика и светлост: кратка историја науке о светлости и развоја оптичких помагала.....	1
1.1.1. Историја корективних и заштитних наочара	3
1.1.2. Наочаре за заштиту од сунца	4
1.1.3. Пластична сочива за наочаре	4
1.2. Оптика ока	5
1.2.1. Око као оптички систем	6
1.3. Интеракција електромагнетног зрачења (светлости) и ока	7
1.3.1. Колориметрија-сензитивност ока за боје	8
1.3.2. Стандардни посматрач (2°, 10°)	10
1.3.3. XYZ колорни систем	12
1.3.4. Сензитивност ока.....	14
1.3.5. Трансмисија светлости кроз око.....	14
1.3.6. Интеракција светлости и ока-фототоксичност.....	15
1.4. Угљенични наноматеријали: фулерен	17
1.4.1. Историјат открића фулерена.....	17
1.4.2. Структурно-енергетске карактеристике и трансформације фулерена	19
1.4.3. Методе за добијање фулерена.....	22
2. ПРЕГЛЕД И АНАЛИЗА ПРЕДМЕТА ИСТРАЖИВАЊА.....	23
3. УОЧАВАЊЕ ПРОБЛЕМА И ЦИЉЕВИ ИСТРАЖИВАЊА.....	27
4. МАТЕРИЈАЛ	30
5. МЕТОДЕ И ТЕХНИКЕ	33
5.1. УВ/ВИС спектроскопија и колориметрија.....	33
5.1.1. Инструментација за УВ/ВИС спектроскопију и колориметрију.....	34
5.2. ФТИР спектроскопија.....	36
5.2.1. Мајкелсонов интерферометар	36
5.2.2. Принцип рада и основне компоненте ФТИР спектрометра	37
5.2.3. Инструментација за ФТИР спектроскопију.....	38

5.2.4. Атенуирана тотална рефлексија.....	39
5.3. Микроскопија атомским/магнетним силама (АФМ/МФМ).....	39
5.3.1. Микроскопија магнетних сила, МФМ.....	41
5.3.2. Инструментација за АФМ/МФМ карактеризацију.....	44
6. АНАЛИЗА И ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА.....	45
6.1. Спектроскопска карактеризација наноконпозитних материјала.....	45
6.1.1. ILT 350 спектрофотометар: протокол аквизиције података и резултати.....	45
6.1.2. Анализа и дискусија резултата ILT 350 спектрофотометра.....	49
6.1.3. Lambda 950 спектрометар: протокол и резултати карактеризације.....	55
6.1.4. Анализа и дискусија резултата добијених УВ/ВИС/НИР спектрометром.....	56
6.1.5. Spotlight 400 FT-IR Imaging System протокол и резултати карактеризације.....	59
6.1.6. Анализа и дискусија резултата добијених ФТИР спектрометром.....	59
6.2. Карактеризација наноконпозитних материјала уз помоћ скенирајуће сондне микроскопије.....	63
6.2.1. JEOL SPM 5200 скенирајући микроскоп: протокол снимања и резултати карактеризације.....	63
6.2.2. Анализа и дискусија резултата добијених скенирајућом сондном микоскопијом (АФМ/МФМ).....	70
6.3. Прелиминарна, упоредна студија испитиваног наноконпозитног материјала и постојећих заштитних сочива.....	76
7. ЗАКЉУЧАК.....	82
8. ЛИТЕРАТУРА.....	85
9. ПРИЛОЗИ.....	94
ПРИЛОГ А: Скенирајући трансмисиони електронски микроскоп (СТЕМ).....	94
ПРИЛОГ Б: Израчунавање параметара храпавости у WinSPM софтверу.....	95
ПРИЛОГ В: Трансмисионе карактеристике сочива за заштиту од сунца познатих, комерцијалних брендова и наноконпозитног материјала са 0,025mas% фулерена.....	97
БИОГРАФИЈА.....	101
Изјава о ауторству.....	102
Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада.....	103
Изјава о коришћењу.....	104

1. УВОД

1.1. Оптика и светлост: кратка историја науке о светлости и развоја оптичких помагала

*„И рече Бог: да буде светлост. И би светлост.
И виде Бог да је светлост добра, и разлучи Бог светлост и таму.
И нарече Бог светлост дан, а таму нарече ноћ.“
(Библија- 1 Мојсијева, глава 1, 3-5)*

Светлосне појаве су одувек фасцинирале људска бића. Гледајући кроз историју, најранији подаци о употреби огледала и сочива датирају још из 16 века п.н.е., као и египатски офталмолошки рецепти писани на Еберс папирусу. У Кини се већ у 4 веку п.н.е. могу наћи докази о постојању анализе зрачења, сенки и појаве рефлексије. [1]

Оптику можемо кратко дефинисати као науку о светлости или прецизније као област физике која се бави изучавањем феномена светлости, карактеристика светлости и њене таласне природе, оптичких инструмената, огледала, сочива и оптичких помагала. Оптику можемо поделити на две основне гране, физичку и геометријску оптику. Физичка оптика се превасходно бави феноменом светлости и њеним особинама, док се геометријска оптика бави принципима који омогућавају стварање ликова и слике преко сочива, огледала, призми и других инструмената који користе светлост.

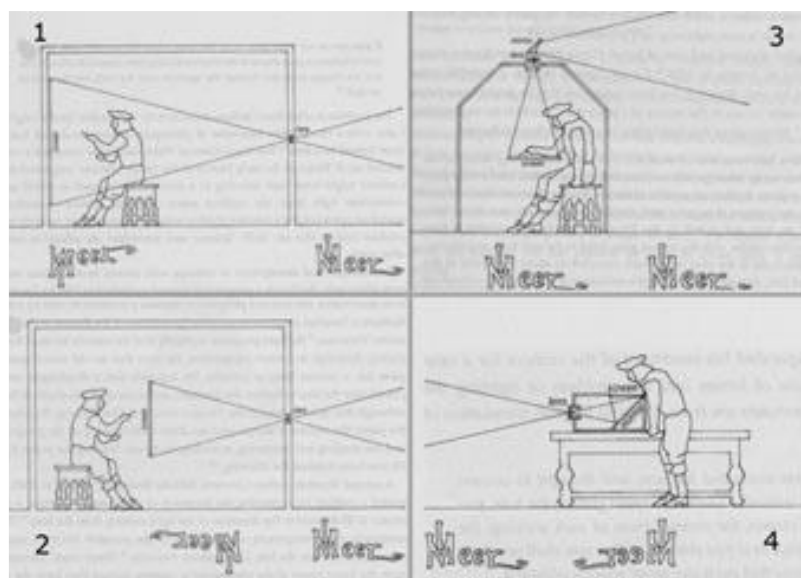
Сунце и сунчева светлост представљају предуслов живота какав на Земљи познајемо. Светлосном зраку који путује од нама најближе звезде потребно је око осам минута да стигне до Земље, док је светлости из нама најближе галаксије, Андромеде, потребно више од 2,5 милиона година. Без светлости нема биљака, животиња, одвијања природних процеса као што је фотосинтеза, а без фотосинтезе нема ни кисеоника у атмосфери. Светлост је свуда око нас, саставни део природних процеса, представља извор енергије, алат, мерну јединицу, средство за лечење, дијагностику, комуникацију и технологије.

Пробитна схватања Сунца и светлости, у древним цивилизацијама, имала су религиозан карактер. У старом Египту Сунце се сматрало божанством, бог Ра чије око је било извор светлости дана. Такође, у Библији Бог је најпре створио светлост, да разagna таму. У почетку, Земља је била обавијена водом и тамом, невидљива и без конкретних облика. Светлост је представљена као божански ентитет, супротност таму. Као таква омогућила је да се разлучи светлост и таму, добро и лоше, дан и ноћ. [2]

Прве филозофске дискусије о светлости и визуелном процесу (процес виђења, вид) потичу од најранијих филозофских фрагмената у грчком свету. Претпоставља се да су слепило и очне болести подстакле и медицинску филозофску мисао на тему чула вида и отвориле пут развоја офталмологије. [1]

Теорије грчких филозофа су првобитно објашњавале визуелни процес као релацију између посматраног објекта и очију посматрача. Тако су Питагорејци били поборници теорије која је подразумевала да очи емитују неки вид енергије (ватре) ка посматраном објекту. Следбеници Демокрита су веровали да објекат емитује информације о свом облику и боји путем неке врсте спољашњег одвојивог омотача, који као љуска лука бива одвојен од објекта и послат ка оку посматрача. Док су пак Емпедокле и његови ученици веровали да је вид ефекат који настаје комбинацијом нечега што је емитовано од ока ка објекту посматрања и обрнуто, од објекта ка оку посматрача.

Грчки математичар Еуклид из Александрије је дошао до идеје зрака светлости. Сматрао је да је светлост сачињена од зрака које око производи и усмерава на предмете, од којих се они одбијају и враћају у око, стварајући у њему слику предмета. Објаснио је правоугаону пропагацију светлосног зрака, као и закон одбијања светлости. Комбинацијом Еуклидових идеја, Хероновом анализом преламања светлости (Фермаов принцип) и законом рефракције светлости, чије основе потичу од Птолемеја, постављен је темељ геометријске оптике. Стари Грци, међутим, никада нису успели да открију механизам који се крије у основи самог визуелног процеса, као ни структуру ока јер су њихова размишљања била претежно усмерена ка развоју геометријских принципа. Много година касније, муслимански научник Ибн Хејсам (око 1000. н.е.) решава загонетку о визуалној перцепцији, односно начину на који се формира слика неког посматраног предмета. Иницијална идеја Хејсама родила се његовим препознавањем осећаја бола када се гледа директно у светао предмет као што је Сунце, као и уочавање слика које настају након дугог гледања у светле предмете. Сматрао је да је свака тачка предмета извор равног светлосног зрака, који је у директној вези са одређеном тачком слике коју видимо. Занимљиво је да се Хејсамови закључци углавном заснивају на експерименталним запажањима, што је у супротности са запажањима и идејама старих Грка. Пред крај 13. века италијански стаклари направили су сочива која су служила за наочаре и самим тим као корективно помагало за слабовидост узроковану пресбиопијом. Овај изум представља прекретницу у офталмологији јер су се до тада сочива користила као лупе, горућа стакла или као декорација. Овај проналазак, међутим, није подстакао научно интересовање ка објашњавању како сочиво утиче на побољшање вида већ су се тако израђена сочива сматрала занимљивошћу која није подобна да буде предмет озбиљних научних студија. Тек неколико векова касније, Кеплер (1604. године) изучавајући како се зраци преносе кроз сочиво, уз помоћ геометријске оптике, успева да објасни како сочиво наочара коригује слабовидост и да се слика света око нас не формира на очном сочиву већ као обрнута слика на ретини. Пре Кеплера је слично, али не и довољно прецизно објашњење дао и да Винчи, упоређујући око са камером опскуром. Камера опскура (лат. camera obscura, значи мрачна комора, тамна соба) је једноставни оптички инструмент који се раније користио као помагало за цртање, а представља и изум који је водио ка открићу фотографије (слика 1.1). Састоји се од сићушне рупице кроз коју пролазе светлосни зраци како би се произвела слика посматраног предмета на удаљеном екрану. [2]



Слика 1.1. Четири типа камере опскуре [3]

Данашњи фото-апарати се понекад зову камере управо због аналогije са овом справом. Пред крај 16. века холандски произвођачи наочара комбинују два сочива ради лакшег увећања удаљених предмета што је консеквентно довело до прављења првог телескопа на свету. Галилео (1609. године) је први увидео научни потенцијал оваквог инструмента и отпочео сопствену производњу телескопа, који ће имати увећање и до 30 пута. Уз помоћ телескопа посматрао је планете и открио четири месеца који се крећу око Јупитера, фазе Месеца и Венере, као и потврду Коперниковог (хелиоцентричног) система. Кеплер касније даје и теоретско појашњење система сочива и основног принципа на коме је базиран телескоп. [2]

Дакле, историјски посматрано појам оптика је дуго био синоним за око и вид. Тек са развојем оптичких сочива и других инструмента који помажу и побољшавају вид, значење појма оптика се шири на било коју примену светлости, чак и ако крајњи рецептор није око него физички детектор. У 20. веку, оптичке методе се широко примењују на регионе спектра електромагнетног зрачења који нису видљиви голим оком, те су данас ти региони укључени у општу област оптике.

1.1.1. Историја корективних и заштитних наочара

Најранија технологија увећања слика датира из периода око 1000. године нове ере. Прва оптичка помагала, позната и као „камење за читање“ била су израђена од конвексног стакла уз помоћ кога је било могуће увећати слику малог посматраног објекта. Ови каменчићи за читање развијени су да помогну монасима у читању и писању. Монаси са пресбиопијом користили су овакво камење као лупе, постављајући га директно на текст који су читали.

У 9. веку Абас Ибн Фирнас (Армен Фирман), андалузијски полимат, развио је начин за производњу веома прозирног стакла, од кога су се полирањем и обликовањем могла направити округла сочива. Ово откриће доводи и до развоја првих корективних сочива. Прво камење за читање од стакла, које се постављало на материјал за читање, настало је у Млетачкој републици. Млеци су касније развили и стаклена сочива која су могла да се држе испред ока, уместо на тексту.

Прве наочаре са оквиром и бочним тракама направљене су вероватно 1268. године у Пизи, у Италији, али није се знало ко их је измислио. Слике Томаза да Модене из 1352. године представљају најранији уметнички приказ наочара. На његовим сликама су монаси читали и преписивали рукописе, један је користио лупу, док је други имао наочаре на носу. До 1400-тих, Фиренца постаје лидер у продаји, производњи и развоју наочара високог квалитета. Како до тада већ постоје докази да вид слаби након 30. године живота, развија се и концепт „петогодишњих“ наочара. Ове наочаре су се издавале на рецепт и мењале су се сваких пет година. Убрзо креће и извоз наочара из Италије широм Европе, а наочаре су се могле наћи у више стилова, са разликама у саставу и по цени. Оно што је био императив јесте да су морале да буду приступачне свим друштвеним класама јер су се сматрале неопходним помагалом сваког човека. Од 17. века, Немачка преузима примат над производњом оквира за наочаре, док Италија наставља да производи сочива најбољег квалитета. Временом се развијала и сама конструкција оквира за наочаре. Најраније наочаре су биле дизајниране тако да их је било потребно држати руком или поставити на нос.

Модеран стил наочара, који се користи и данас, развијен је 1730. године, од стране лондонског оптичара Едварда Скарлета (енг. *Edward Scarlett*). Он је осмислио круте

бочне делове, дршке које леже на ушима. 1784. године, амерички научник Бенџамин Френклин, који је боловао од миопије и пресбиопије, развио је бифокална сочива.

У 18. веку представљен је монокл који је био веома популаран у 19. веку, посебно у Немачкој и Русији. Британски математичар и астроном, Џорџ Бидел Ери, развио је прва сочива за исправљање астигматизма 1825. године. До 20. века су и у Америци и у Европи наочаре постале функционалне, удобне и елегантне. Данас се наставља развој и откривање нових, функционалнијих материјала како за сочива за наочаре тако и за оквире. [4,5]

1.1.2. Наочаре за заштиту од сунца

Иако постоје докази да су још Инуити, у праисторијско време, носили пљоснате наочаре израђене од слоначаче моржа како би блокирали штетне сунчеве зраке, најранија историјска референца постојања сунчаних наочара датира из древне Кине и Рима. Римски цар Нерон гледао је борбе гладијатора кроз углачане драгуље.

У Кини су се сунчане наочаре користиле још у 12. веку, а претпоставља се да су биле присутне и раније. Ове сунчане наочаре имале су равна сочива (стакла), направљена од такозваног задимљеног кварца (димни кварц, чађавац). Оваква сочива нису имала рефрактивне моћи нити способност заштите од УВ зрачења али су штитили очи од одблеска (одсјаја). Стари документи описују употребу таквих сунчаних наочара од стране судија, на древним кинеским судовима, који су их користили како би сакрили израз лица када су испитивали сведоке.

Око 1752. године, енглески оптичар, дизајнер и инвентор, Џејмс Ејскоу (енг. *James Ayscough*) започео је експериментисање са затамњеним сочивима верујући да плаво или зелено пребојено стакло нуде могућност корекције неких специфичних анаомалија вида. Тада још увек није сматрано да је очима потребна било каква заштита од сунчевих зрака.

У 19. и почетком 20. века појављују се наочаре са затамњеним сочивима, жуто-браон боје ћилибара које су биле намењене људима са сифилисом јер је један од симптома болести била осетљивост на светлост. Почетком 1900-их, употреба сунчаних наочара постала је све распрострањенија, посебно међу холивудским звездама. Популарност наочара за сунце је, историјски гледано, феномен 20. века.

Јевтина масовна производња сунчаних наочара, са заштитом од УВ зрачења, започета је 1929. године, у компанији „Foster Grant“ из Америке. Поларизоване сунчане наочаре први пут су постале доступне 1936. године, када је Едвин Х. Ланд почео да користи свој патентирани полароид филтер приликом израде сунчаних наочара.

Сунчане наочаре одиграле су и значајну улогу током Другог светског рата, када је Реи Бан креирао сунчане наочаре, у авијатичарском стилу, против одсјаја користећи поларизацију. Сунчане наочаре Реи Бан Авијатор постале су популарне међу познатим личностима и заједницом 1937. године, када је и почеле њихова производња за ширу јавност. Данас су сунчане наочаре са УВ заштитом готово постале индустријски стандард и на располагању је пуно нијанси и модних стилова. [5]

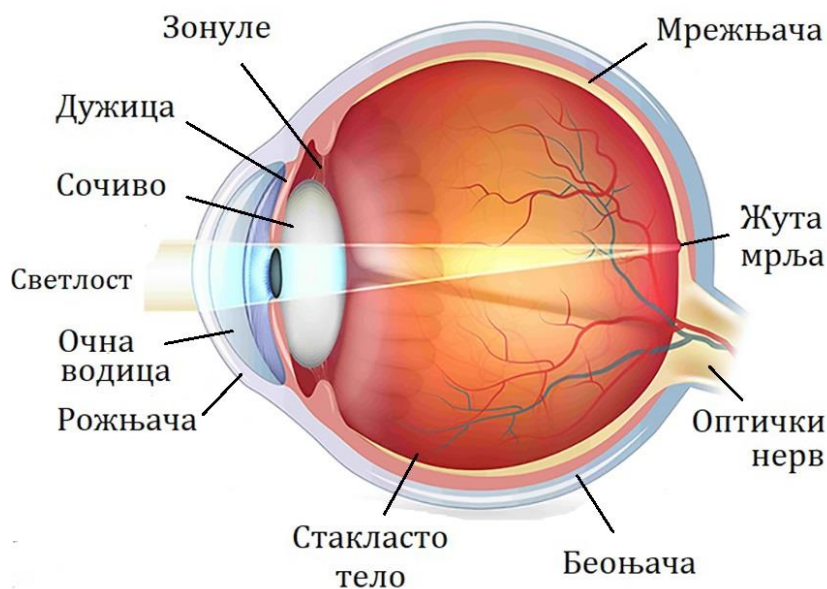
1.1.3. Пластична сочива за наочаре

Прва пластична сочива биле су доступна пре Другог светског рата али су се лако могла изгребати што је, уз већ развијену склоност оптичке индустрије ка стаклу као материјалу за израду сочива, одгодило њихову употребу до почетка 80-тих. Поли (метил метакрилат) (ПММА) је британско откриће из периода раних 30-их, под називом „Перспек“ (енг. *Perspex*). У Великој Британији комерцијални тип ПММА, који се у почетку користио у оптичкој индустрији, био је познат под именом „Транспек“

(енг. *Transpex*), док је у САД био познат као „Луцит“ или „Плексиглас“ (енг. *Lucite, Plexiglass*). Предности сочива од пластике (или „тврде смоле“) су мања тежина од стаклених, већа трансмисија светлости и већа сигурност у случају да се сломе током ношења. Нови материјал не само да је био прозирнији од стакла, већ се могао лако обликовати или обрађивати на стругу, а при томе је био и веома стабилан при промени температуре. Истраживачки тим у компанији *Combined Optical Industries Ltd*, коју је предводио Петер Кох де Горејнд (енг. *Peter Koch de Gooreynd*), провео је деценију усавршавајући технику обликовања полимерног материјала за израду офталмолошких сочива која ће бити способна да испуне уобичајене офталмолошке захтеве. [6,7] Једна од великих производних предности полимерних материјала је била у томе што се процес полирања примењивао на почетну матрицу, а не на свако појединачно сочиво.

1.2. Оптика ока

Анатомија и физиологија ока су неизоставне за разумевање интеракције светлости и ока. Упрошћено гледано, око је оптички слично фотографском апарату. Састоји се од система сочива, бленде са променљивим отвором (зеница) и мрежњаче (фотографског филма).[8] Око је орган који код одраслих особа достиже просечну величину од око 24mm. Састоји се из три концентричне овојнице: спољашње (фиброзне), средње (васкуларне) и унутрашње (нервне). На слици 1.2. приказан је попречни пресек људског ока.



Слика 1.2. Приказ попречног пресека анатомије ока [9]

Спољашња овојница је тврда структура која има заштину улогу и чине је рожњача, провидни слој и беоњача, бели слој.

Средња овојница се састоји од дужице, цилијарног тела и судовњаче. Дужица или ирис је бленда ока, са отвором, зеницом, у средини. Састављена је од мишића који контролишу отварање зенице, чиме се одређује количина светлости која улази у око. Дужица садржи пигмент меланин који поред тога што даје боју очима, спречава продирање светлости кроз саму дужицу.

Цилијарно тело сачињено је од цилијарног мишића и цилијарног епитела. Цилијарни епител производи очну водицу која обезбеђује хранљиве материје рожњачи и сочиву,

али и адекватан очни притисак. Улога цилијарног мишића је да сопственим контактовањем и релаксацијом утиче на промену облика очног сочива односно на акомодацију ока. Промену облика очног сочива мишић остварује посредством тракастог везивног ткива- зонула, које су причвршћене на једном свом крају за цилијарни мишић, а на другом крају за очно сочиво.

Судовњача је сачињена од мреже крвних судова који снабдевају унутрашње делове ока хранљивим материјама и кисеоником. [10]

Унутрашња овојница (мрежњача или ретина) смештена је на задњем делу ока и представља сложено, вишеслојно нервно ткиво. Мрежњача ока је фотоосетљиво ткиво које омогућава конвертовање светлости у визуалне информације које наш мозак може да прими и обради. Састоји се од фоторецепторских ћелија које садрже фотосензитивне пигменте који апсорбују фотоне и покрећу ланчану реакцију процеса познатих као фототрансдукција, која као крајњи излаз подразумева генерисање електричног сигнала. Овај сигнал даље путује, преко оптичког нерва, до мождане коре. Постоје три класе ретиналних ћелија које садрже специјалне пигменте и које су осетљиве на светлост, класичне фоторецепторске ћелије, штапићи и чепасти, и фотосензитивне ганглијске ћелије. Штапићи и чепасти садрже пигмент родопсин (јодопсин) који омогућава визуалну перцепцију и разликовање боја, док ганглијске ћелије садрже пигмент меланопсин који има важну улогу у контролисању циркадијалног ритма. [11] Штапићи дају информацију нервном систему о присуству или одсуству фотона, без обзира на таласну дужину (скотопски вид), док чепасти носе информацију о таласној дужини фотона (запажање, осећај за боје светлости- фотопски вид). Штапићи су преваходно одговорни за вид у мраку, а распоређени су по целој периферији мрежњаче осим у њеном центру-макули. Макула или жута мрља је малено подручје (величине до 1mm^2) задужено за оштар и прецизан вид. Централни део макуле састоји се искључиво од чепасти и назива фовеа и фовеола. Макула је уједно и место највеће концентрације чепасти генерално, задужена за детаље приликом процеса опажања, приликом читања и писања, а такође упија и плаве и ултравиолетне зраке. Једино подручје мрежњаче без фоторецепторских ћелија назива се слепа мрља и то је место излаза оптичког нерва ка мозгу. [8,10]

1.2.1. Око као оптички систем

Око, као оптички систем, чине четири структуре односно четири оптичке средине. Спољашња оптичка структура је рожњача, а унутрашње су очна водица, очно сочиво и стакласто тело.

Рожњача је вишеслојна, транспарентна опна кроз коју се прелама око 70% светлости која улази у око. Дебљина јој варира од периферије (0,6-0,8mm) ка центру (0,5-0,6mm), а пречник код људског ока је око 11,5-12mm. Главна функција рожњаче (и очног сочива) је да рефрактују светлост, усмеравајући зраке ка мрежњачи односно укрштајући их ка тачки најјаснијег вида, жутој мрљи. Сачињена је од пет слојева: епитела, Бауманове мембране, строме, задње мембране (Десцементова мембрана) и ендотела. Сваки од ових слојева има свој индекс преламања, а како је строма најдебљи слој и чини 90% дебљине рожњаче, њен утицај на укупан индекс преламања је доминантан. За средњу вредност индекса преламања рожњаче најчешће се користи вредност од 1,376. [8,12]

Очна водица као што је већ поменуто, лучи се из цилијарног епитела, а налази се у простору између сочива и рожњаче. Очна водица је безбојна, желатинаста течност, која садржи ниске концентрације протеина и представља извор хранљивих материја за очна ткива без крвних судова. Поред исхране ткива, заслужна је за одржавање очног

притиска и унутрашњи напон очне јабучице. Као оптичка средина представља медијум кроз који пролази светлост на путу ка мрежњачи, са средњом вредности индекса преламања од 1,337. Вредност индекса преламања сваке од наведене четири структуре представља индивидуалну карактеристику ока сваког појединца па зато говоримо о средњој вредности индекса преламања, као просечној вредности на основу оптичког модела ока. [10]

Витреус или стакласто тело је желатиозна, провидна материја, лоптастог облика, која испуњава очну јабучицу између сочива и мрежњаче. Сачињено је од воде (99%) у којој су растворена влакна колагена, хијалуронска киселина и други протеини. Улога је да обезбеди облик очне јабучице, чврст ослонац унутрашњим слојевима ока и транспорт кисеоника од крвних судова задњег сегмента ока до његових предњих делова. Индекс преламања кроз стакласто тело је 1,336. [10]

Очно сочиво је одговорно за око 30% рефракције ока и има способности мењања облика. Ова способност се назива акомодација и омогућава брзо пребацивање фокуса са предмета из даљине на предмете у близини, као и обрнуто. Очно сочиво обавијено је провидном, еластичном, танком мембраном-капсулом. Унутар мембране налази се чврсто језгро са спољашњом кором. На периферији сочива се налазе зоне, танке нити које га повезују са цилијарним мишићем и омогућавају промену облика.

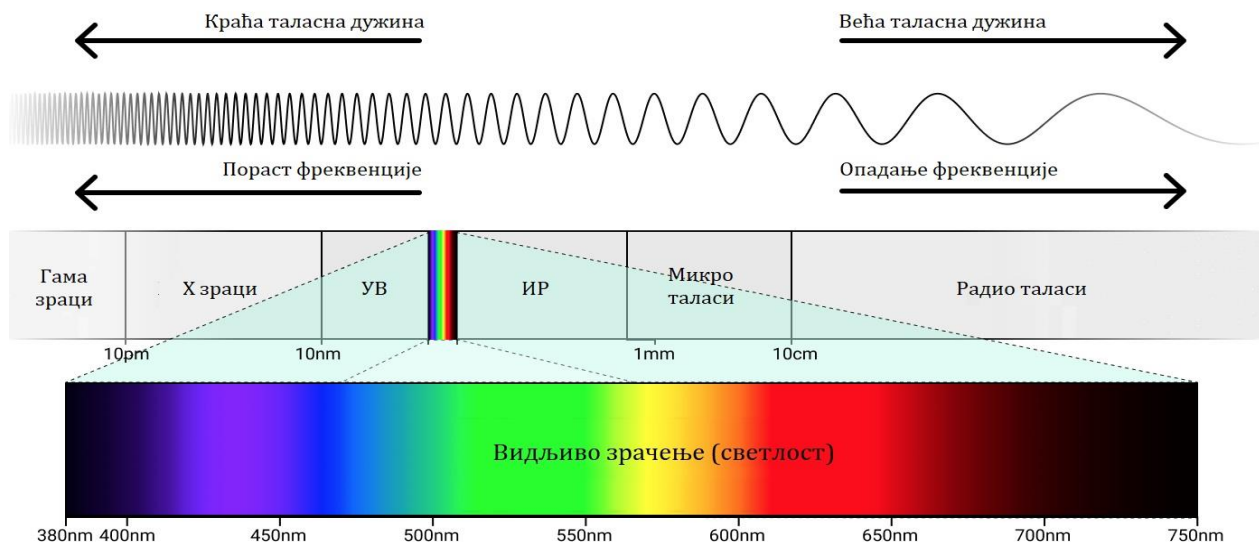
Индекс преламања очног сочива варира између језгра, где има највећу али и константну вредност од око 1,41 и периферије (предео коре, кортекса, од 1,37 до 1,41) па се оно сматра нехомогеном оптичком структуром. Средња вредност индекса преламања за очно сочиво је 1,420. [10]

1.3. Интеракција електромагнетног зрачења (светлости) и ока

Модерна физика природу светлости назива двојном или дуалистичком, што значи да се светлост може посматрати или као простирање електромагнетних таласа или као скуп „светлостних“ честица односно фотона. Електромагнетни талас представља синхронизоване осцилације електричног и магнетног поља, при чему за његову пропагацију није неопходан медијум већ се може простирати и кроз вакуум.

Електромагнетно зрачење представља облик енергије који је генерисан променом брзине кретања наелектрисања. Ова енергија се простира брзином светлости, у виду електромагнетних таласа, кроз празан простор или материјалну средину, а динамика промене кретања наелектрисања диктира особине електромагнетног таласа. Све врсте електромагнетног зрачења путују истом брзином, а међусобно се разликују по фреквенцијама и таласним дужинама, као и по интеракцији са материјом. Област физике која се бави проучавањем особина извора зрачења и мерењем физичких величина које описују електромагнетно зрачење назива се радиометрија. Електромагнетни спектар представља укупни опсег фреквенција или таласних дужина електромагнетног зрачења (слика 1.3). Под појмом светлости се у општем смислу, у физици, подразумева електромагнетно зрачење било које таласне дужине, док се са становишта визуелне перцепције дели на видљиву и невидљиву светлост. Како се видљива светлост најчешће поистовећује са термином светлост, остатак невидљивог дела зрачења назива се још и црна светлост. [10] Видљива светлост је само један узак опсег електромагнетног зрачења, који се опажа чулом вида. Обухвата део електромагнетног спектра који се налази између радио таласа и х-зрачења, од 380 до 780 nm. Део оптике који се бави мерењем дела електромагнетног зрачења (видљиве

светлости) које опажа људско око назива се фотометрија. Фотометријска мерења користе људско око као стандардни рецептор за светлост.










Слика 1.3. Подела спектра електромагнетног зрачења на подврсте зрачења и одговарајуће боје [13]

1.3.1. Колориметрија-сензитивност ока за боје .

Са слике (1.3) види се да је видљиви део спектра подељен на више сегмената тако да сваком од њих одговара једна основна боја. Прва подела видљиве светлости на седам основних боја потиче од Њутна (*Isaac Newton, 1643-1727*)[14], а опсег таласних дужина које људско око перципира као одређену боју приказан је у табели 1.1.

Табела 1.1. Боје видљивог дела електромагнетног спектра

	Црвена	660-760 nm
	Наранџаста	610-660 nm
	Жута	560-610 nm
	Зелена	510-560 nm
	Плава	460-510 nm
	Индиго (модра)	440-460 nm
	Љубичаста	380-440 nm

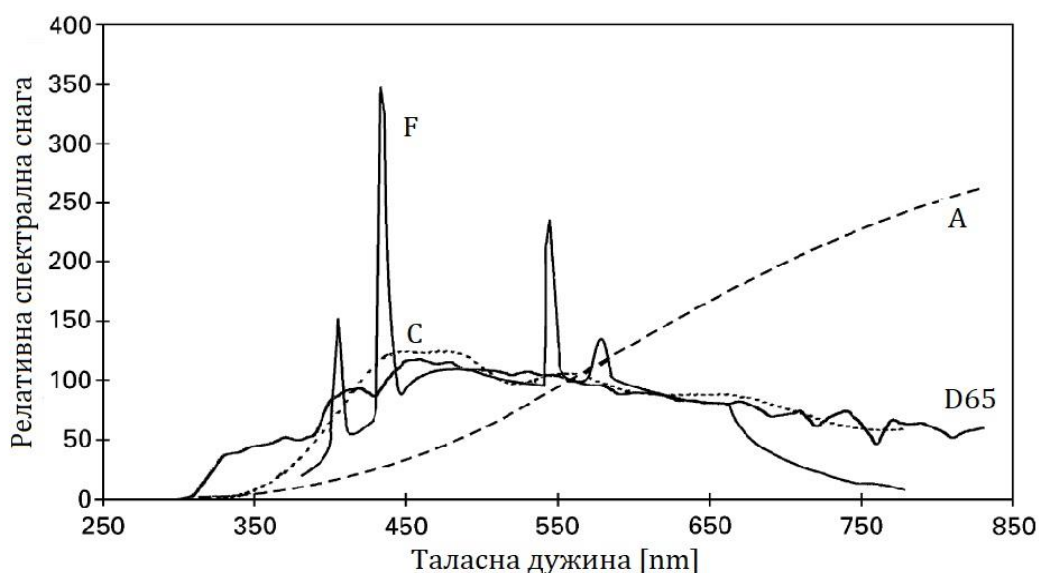
Наука о бојама или колориметрија бави се управо проучавањем и описивањем перцепције боја. Начин на који човек опажа одређену боју је субјективан осећај који зависи од одговора људског ока на светлосну побуду одређене таласне дужине, емитоване из неког извора или рефлектоване са површине неког тела. Боја неке материје зависи од њене интеракције са електромагнетним зрачењем, односно са таласим дужинама зрачења које њена површина апсорбује или рефлектује односно пропушта. Сунчеву светлост око регистурје као белу боју јер је у питању полихроматска светлост. Ова бела светлост представља континуални низ свих таласних дужина (боја) у видљивом опсегу, односно представља једнаку количину фотона свих видљивих таласних дужина. Појединачни фотон једне боје се разликује од фотона друге боје по енергији, а вредност енергије може бити од 1,8 до 3,2 eV. Визуелни феномен боје у људском оку јавља се као последица делимичне апсорпције или рефлексије појединих таласних дужина (фреквенција) у видљивом делу спектра. Ако након интеракције беле светлости и неког објекта, тај објекат видимо као бео то значи да су све таласне дужине, из опсега видљиве светлости, рефлектовале од датог објекта приближно истим интензитетом. Уколико објекат видимо као црн то значи да је објекат апсорбовао све таласне дужине видљиве светлости. Чврста тела рефлектују, а течна и гасовита тела пропуштају ону таласну дужину упадне светлости која одговара боји тог тела/течности или гаса коју око перципира. Из наведеног следи да осећај боје код људског ока бива генерисан монохроматским зрачењем из видљивог спектра. Апсорпција или рефлексија упадне светлости одређена је атомском структуром материјала, а дефинише се као спектрална рефлектанса. Спектрална рефлектанса је инваријабилна карактеристика посматраног објекта односно не зависи од избора светлосног извора. [15,16]

Три главна параметра која доприносе перцепцији боје неког објекта су природа осветљења светлосног извора, оптичке карактеристике објекта (рефлексија или трансмисија светлости од стране објекта) и сензитивност односно одговор људског ока на светлосни стимулус (стандардни посматрач). [17] На изглед боје утичу и бројни други фактори објекта, као што су његове површинске особине, димензије и положај у простору у односу на извор светла, што је наметнуло потребу за јасним дефинисањем објективних, универзалних правила одређивања боја неког објекта. Ова правила дефинише такозвана Међународна комисија за осветљење (ЦИЕ, fr. *The Commission Internationale de l'Eclairage*, CIE). ЦИЕ је основана 1913. године, а сматра се оснивачем колориметријске науке и представља интернационални ауторитет за област дефинисања светлости, осветљења, боја и колорних система. [16] Да би представљање боје било објективно потребно је дефинисати карактеристике светлосног извора и јасно дефинисати начин опажања од старне посматрача, с тим у вези 1931. године ЦИЕ доноси следеће стандарде:

1. ЦИЕ стандардни светлосни извори, односно дефинисање и стандардизација светлосних извора, са одговарајућом расподелом енергије зрачења (слика 1.4)
2. ЦИЕ 1931 стандардни посматрач (енг. *CIE 1931 Standard Observer*)

Природа осветљења то јест светлосног извора се дефинише одговарајућом расподелом енергије зрачења односно спектралном расподелом снаге (СПД, енг. *Spectral Power Distribution*). СПД је релативни интензитет осветљења (енергија/снага зрачења) у функцији таласне дужине, дефинисан за сваку таласну дужину из видљивог дела ЕМ спектра. Спектрална расподела прецизно дефинише светлост која потиче од произвољног физичког стимулуса (извора).

Поред СПД, потребно је одредити и температуру боје (корелисана температура боје, енг. *Correlated Color Temperature, CCT*) и хроматске координате како би извор био прецизно дефинисан. Корелисана температура боје представља се као температура црног тела, тако да боја тог тела што ближе описује боју светла које се процењује, уз дефинисане услове посматрања. Зрачење светлосног извора ниже температуре боје даје жуте нијансе боје, а више температуре боје светлосног извора одговарају плавим нијансама. Треба напоменути да светлосни извори могу имати исту температуру боје а немати исту спектралну расподелу, што говори у прилог важности познавања спектралне расподеле како би извор био правилно дефинисан. [16,17]



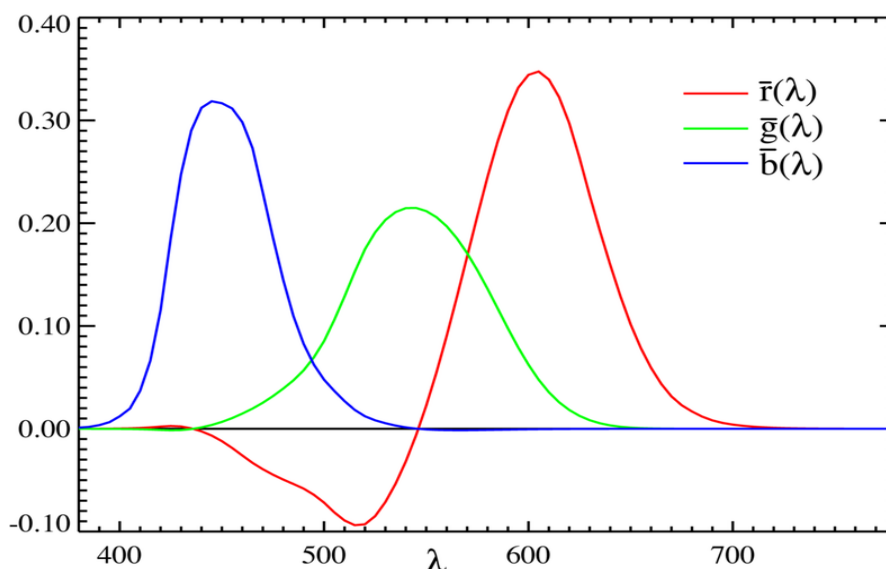
Слика 1.4. ЦИЕ дијаграми стандардних светлосних извора: (A) инкандесцентна сијалица (волфрамова нит), (C) дневна сунчева светлост (просечна вредност), (F) вештачка дневна расвета (флуоресцентна лампа), (D65) просечна дневна расвета [17]

1.3.2. Стандардни посматрач (2°, 10°)

Основе колориметрије почињу низом експеримената, изведених од стране две лабораторије у Великој Британији, у периоду око 1920. године (од стране британских научника *W. David Wright*, са *Physics department of Imperial College* и *John Guild*, са *National Physical Laboratory*). Истраживања су за циљ имала карактерисање одговора људског ока на зрачење (светлост) одређене таласне дужине. За потребе експеримената коришћени су такозвани примарни извори светлости, односно светлосни извори црвене, плаве и зелене светлости (РГБ, енг. *red, green, blue*) Назив примарни извор потиче од чињенице да ове врсте светлости није могуће добити мешањем светлости друга два извора. Сваки од наведених научника користио је неколико добровољаца, посматрача који су као задатак имали да подесе мешавину светлости са поменути три извора како би добили изглед задате монохроматске светлости. Експеримент се базирао на фокусирању светлости на централни део мрежњаче, на фовеу посматрача јер тај регион поседује највећу концентрацију фотосензитивних ћелија (чепића) и заузима видно поље које се простира у видном углу од 2° (тачније од 1 до 4°). Добијени подаци представљали су просечан хроматични одговор људског ока на светлосни стимулус унутар угла од 2° у фовеи. Овај угао је колориметријски стандард и одабран је због уверења да су фотосензитивни чепићи распоређени само унутар тог угла. Због овог угла стандардни посматрач дефинисан експерименталним подацима Гилда и Рајта (енг. *J. Guild, D. Wright*) носи назив 2° стандардни посматрач (1931).

Неколико година касније откривено да број фотосензитивних ћелија опада са повећањем растојања од центра мрежњаче и да перцепција боје односно осетљивост људског ока на одређену таласну дужину варира у зависности од димензија посматраног објекта. Зато 1964. године ЦИЕ уводи појам додатног стандардног посматрача са видним углом од 10° . Овај посматрач се користи када објекат мерења превазилази 4° видног угла.

Функције за генерисање одређене боје, $\bar{r}(\lambda)$, $\bar{b}(\lambda)$ и $\bar{g}(\lambda)$ представљају интензитет односно удео сваке од три светлости у фомирању светлости одређеног интензитета, у оквиру уског опсега таласних дужина са доминантном таласном дужином λ . (слика 1.5) Три стимулусне јединице су дефинисане тако да једнак удео све три врсте светлости буде подударан са белом светлошћу једнаке енергије. Такође, уочено је да није могуће сваку монохроматску светлост представити простим сабирањем три светлосна извора већ да поједине таласне дужине захтевају редукцију сатурације монохроматске светлости са једном од три примарне. Тек након десатурације је било могуће, мешањем преостале две примарне светлости, доћи до жељене.



Слика 1.5. ЦИЕ РГБ функције за слагање боје [18]

Детекција боје у људском оку омогућена је постојањем три врсте фоторецепторских чепића (такозвани трихроматски вид), који имају пигменте различите спектралне осетљивости:

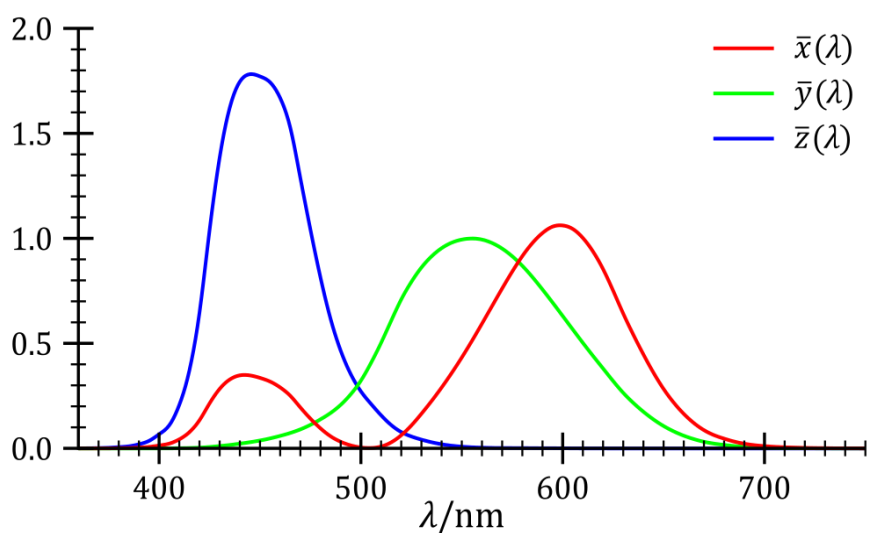
1. Црвени чепићи, означавају се са Л (L, од енг. *Long*) јер их активирају веће таласне дужине светлости (око 564 nm)
2. Зелени чепићи, са ознаком М (M, од енг. *Medium*), детектују средње таласне дужине светлости (око 533 nm),
3. Плави чепићи, са ознаком С (S, од енг. *Short*), детектују ниже таласне дужине светлости (око 437 nm)

Светлосни стимулус активира све три врсте чепића али у различитој мери. Мозак на основу информација добијених од чепића али и од штапића (у виду интензитета црно/беле боје) формира осећај одређене боје. [16] Стварна осетљивост фотосензитивних чепића директно је измерена тек 1979. али се у великој мери подударала са РГБ функцијама слагања боја које су открили Гилд и Рајт. Иако је РГБ систем вредности представљао валидан приказ боје објекта, под одређеним условима,

из практичних разлога се веома ретко користи. За значајан број боја једна од три вредности је негативна што је сматрано изузетним недостатком. [17]

1.3.3. XYZ колорни систем

Као унапређење РГБ система, 1931. године ЦИЕ је предложила такозвани XYZ колорни систем спецификације боја, базиран на РГБ систему. Разлика ова два система је што РГБ систем користи реалне светлосне изворе, познате спецификације, док су X, Y и Z теоријски извори, много веће засићености, који обезбеђују поклапање било које реалне боје позитивним вредностима три примарна извора. Стандардни посматрач се нумерички апроксимира са три функције слагања боје, $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ и $\bar{z}(\lambda)$. Ове три функције одговарају осетљивости три типа чепића људског ока, односно одзиву Л, М и С чепића на одређене таласне дужине светлости. (слика 1.6)



Слика 1.6. ЦИЕ XYZ функције за слагање боје [19]

Примећено је да при посматрању релативне луминозности (светлине) боје, при нормалним условима осветљења, људско око перципира светлост у области зелене боје као светлију него светлост исте снаге али у области црвене или плаве. ЦИЕ XYZ колорни систем користи ову карактеристику (аналогну спектралној осетљивости М чепића) и уводи вредност светлине ознаком Y. Аналогно Y, Z одговара плавој стимулацији а X представља позитивну вредност комбинације осетљивости чепића. На овај начин су XYZ тристимулусне вредности у корелацији са спектралном осетљивошћу чепића људског ока. [16]

X, Y и Z стимулуси дефинисани су тако да :

1. XYZ тристимулусне вредности свих реалних боја буду позитивне
2. Y тристимулусна вредност пропорционална је луминанси (светлини)
3. Подједнако заступљене тристимулусне вредности резултирају белом бојом, одговарајуће енергије
4. X, Y, Z вредности су више сатурисане у поређењу са било којом спектралном бојом њима одговарајуће РГБ боје
5. Дефинисањем Y као луминансе, омогућено је да за било коју вредност светлине XZ раван садржи све могуће хроматичности при том осветљењу

Нумеричке интерперетације тристимулусних вредности (X, Y, Z) за боју, са расподелом спектралног интензитета $I(\lambda)$ дате су следећим изразима:

$$X = \int_{380}^{780} I(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad (1.3.1)$$

$$Y = \int_{380}^{780} I(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (1.3.2)$$

$$Z = \int_{380}^{780} I(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (1.3.3)$$

Где је $\lambda[\text{nm}]$ таласна дужина еквивалентне монохроматске светлости, а \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} су функције слагања боје (функције усаглашеног стимулуса за 2° или 10°)

Комплетан графички приказ свих видљивих боја представља тродимензионални простор из разлога што људско око поседује три врсте фоторецепторских ћелија, али је појам боје могуће приказати као комбинацију луминансе и хроматичности. Хроматичност је у том случају одређена уз помоћ нормализованих вредности x и y , које представљају функције све три тристимулусне X, Y, Z вредности:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad (1.3.4)$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (1.3.5)$$

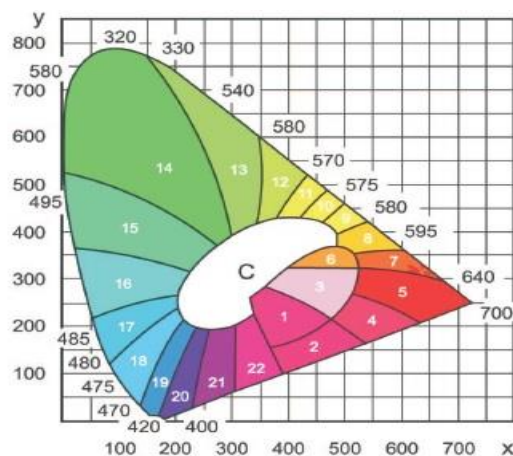
$$z = \frac{Z}{X+Y+Z} = 1 - x - y \quad (1.3.6)$$

Овако добијен простор одређен са x , y и Z параметрима назива се ЦИЕ xyZ простор, а тристимулусне X и Z вредности изражене су:

$$X = \frac{Y}{y} x \quad (1.3.7)$$

$$Z = \frac{Y}{y} (1 - x - y) \quad (1.3.8)$$

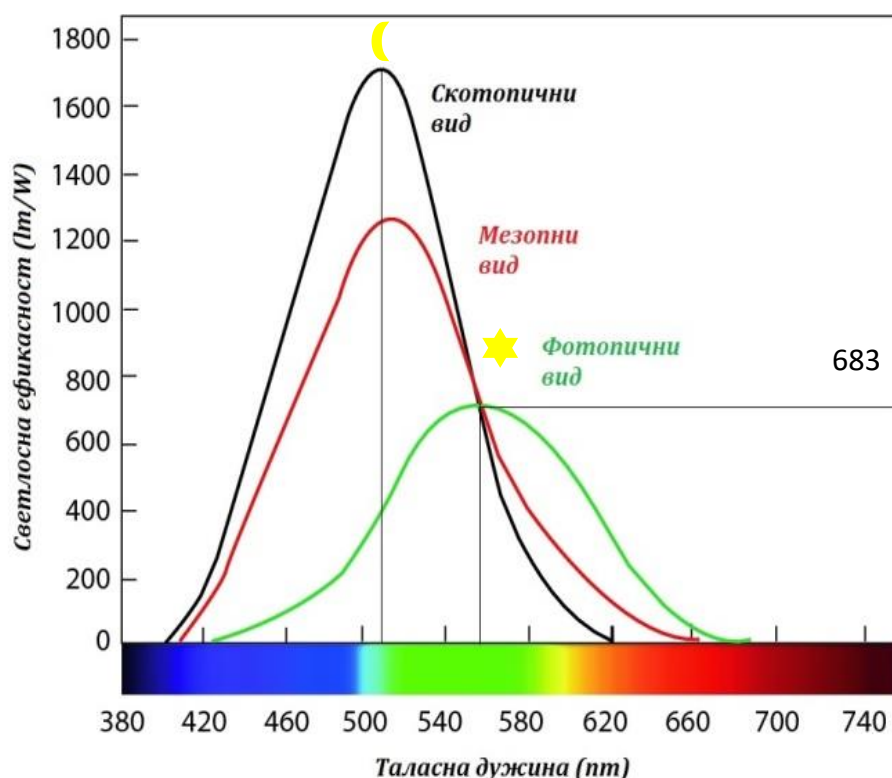
Добијене вредности израза (1.3.7) и (1.3.8) представљају координате одређене боје на дијаграму хроматичности (слика 1.7), који карактерише светлосни извор типичне дневне светлост. [16,17]



Слика 1.7. ЦИЕ 1931 дијаграм хроматичности [16]

1.3.4. Сензитивност ока

Светлосна (илуминацијска) ефикасност неког светлосног извора мери се у релацији са максималном сензитивношћу људског ока. Чуло вида просечног посматрача, при стандардним условима посматрања (2° , $>1 \text{ cd/m}^2$), најосетљивије је за таласну дужину од 555 nm (жуто-зелена боја). Ова осетљивост важи као одговор на светлост јаког или средњег интензитета, односно дневну светлост и назива се фотопични адаптивни вид (или дневни вид). Са променом интензитета светлости, сензитивност ока се мења и то захваљујући фоторецепторима који су стимулирани (код фотопичног вида око је захваљујући доминантном стимулацијом чепића способно да разликује боје) па тако долази до адаптације ока на такозвани ноћни вид. Ноћни вид подразумева примарну активацију штапића, када око не разликује боје али постаје генерално осетљиво на светло. Ова адаптивна моћ ока назива се скотопични адаптивни вид и око је најосетљивије за таласну дужину од 507 nm . Осетљивост ока за таласне дужине ван опсега видљивог спектра, дакле краће од 380 nm или дуже од 760 nm , је испод $0,01\%$ највеће осетљивости. Када је интензитет светлости такав да се активирају и чепићи и штапићи онда се такав вид назива мезопни. (слика 1.8)



Слика 1.8. Сензитивност ока: ЦИЕ спектралне криве за фотопични и скотопични вид (преузето и модификовано из [20])

1.3.5. Трансмисија светлости кроз око

Трансмисивна својства очних структура испитивана су кроз бројне студије, деценијама уназад.[21–24] Дуго се сматрало да је само УВ зрачење, у опсегу од 100 до 400 nm , штетно за ретину док је видљиви део спектра сматран безбедним. УВ зрачење дели се на УВ Ц (UVC), УВ Б (UVB), УВ А (UVA). UVC обухвата део спектра од 100 до 280 nm и скоро у потпуности бива апсорбовано од стране земљине атмосфере. Под UVB зрачење спада опсег од 280 до 315 nm и за њега такође важи да је највећим делом апсорбовано

од стране озонског омотача Земље. Дакле, процентуално највећи део Сунчевог зрачења које долази до површине Земље је у области УВА зрачења, од 315 до 400 nm, видљивог зрачења до 400 до 760 nm и инфрацрвеног зрачења које подразумева таласне дужине веће од 760 nm.

Утицају ултраљубичастог зрачења подложне су три очне структуре, а то су рожњача, сочиво и мрежњача. Трансмисивност рожњаче креће од 295 nm и важи за све веће таласне дужине од наведене. Сочиво апсорбује скоро сва упадна зрачења до 400 nm али апсорпцијске карактеристике људског сочива драстично варирају са годинама. Младо сочиво има способност скоро потпуне апсорпције UVA зрачења, али са старењем његова моћ значајно опада и драстично варира, пропуштајући код појединаца практично цео регион UVA зрачења. На основу наведеног јасно је да је рожњача та која је одговорна за апсорпцију и филтрирање најкраћих таласних дужина, односно енергетски посматрано највећег зрачења, UVC (<280 nm). Зрачење које продре кроз рожњачу, делимично бива апсорбовано од очне водице (у опсегу од 280 до 360 nm). Очна водица такође апсорбује и део зрачења из широког опсега (од 1200 до чак 2300 nm) који припада инфрацрвеном делу ЕМ спектра.

Наведене трансмисивне карактеристике очних структура, заједно са способношћу ока да мења отвореност зенице значајно смањује спектар упадног зрачења као и интензитет зрачења које долази до интраокуларних структура. Сматра се да је део УВ зрачења који долази до мрежњаче, код здравог ока, свега 1% или мање, а све више пажње се посвећује испитивању утицаја такозваног „нешкодљивог дела“ ЕМ спектра, то јест спектра видљиве светлости. [23,25,26]

1.3.6. Интеракција светлости и ока-фототоксичност

Студије су показале да светлост може довести до апоптозе фоторецепторских ћелија и ћелија ретиналног пигментног епитела тако што доводи до разградње родопсина, а главни фактор подложности ка оштећењу представља управо количина родопсина која се може регенерисати након разлагања. [27]

Такође, истраживања показују да прекомерно излагање светлости може ослабити одговор фоторецептора ока и изазвати оштећење мрежњаче (фототоксичност). Потенцијал оштећења мрежњаче зависи од степена ирадијације мрежњаче, таласне дужине електромагнетног зрачења и времена изложености самом зрачењу. На основу наведеног може се закључити да је исто електромагнетно зрачење одговорно за иницирање процеса фототрансдукције такође доводи и до оштећења фотосензитивних ћелија ока. [28]

Оштећења мрежњаче услед фототоксичности класификована су у две класе, у зависности од инцидентне таласне дужине зрачења (долазне светлости), времену изложености датом зрачењу и типу изложених, погођених, ћелија. Прва класа подразумева изложеност нижој ирадијацији током дужег временског периода, више дана или недеља. Тип фоторецепторских ћелија које ће бити компромитоване зрачењем одређене су таласном дужином зрачења која их активира. Друга класа подразумева изложеност високој ирадијацији беле светлости, током краћег временског периода, од неколико минута до неколико сати. Ова класа оштећења доводи до промена на ретиналном пигментном епителу, а позната је и као утицај „плавог светла“ односно оштећење настало услед изложености плавом светлу.

Плаво светло има најкраћу таласну дужину али највећу енергију. Део плавог светла, у распону од 400-455 nm, је зрачење које се сматра најштетнијим за људско око. Дањашни стил живота, поред дневне светлости, подразумева и све дужу изложеност вештачком осветљењу. Иако је главни извор плавог светла управо Сунчева светлост, све је већи број вештачких извора, као што су флуоресцентне лампе, ЛЕД лампе, екрани мобилних телефона, компјутера и ТВ екрана, који дрстично повећавају свакодневну изложеност. Веома мало се зна о сигурној, дозвољеној количини светлости за ретину. Структуре које штите око од зрачења краћих таласних дужина, а које може изазвати оштећење очних ткива, су и очно сочиво и рожњача. Очно сочиво блокира УВ зрачење, таласне дужине у опсегу од 300-400nm, а рожњача апсорбује зрачење испод 295 nm. Такође, ове структуре па чак и ретина садрже и хроматофоре које апсорбују зрачење одређених таласних дужина, расипајући тако енергију зрачења која долази до ока. Ефекат утицаја плавог светла је кумулативан што доводи до закључка да је и временска изложеност веома важна па се велики број студија фокусира на изналажењу адекватног начина заштите у виду помагала за ублажавање управо овог дела видљивог зрачења. [11,29,30]

1.4. Угљенични наноматеријали: фулерен

Један од најважнијих градивних елемената живота на Земљи јесте угљеник. Овај биоелемент улази у састав протеина и нуклеинских киселина и представља основу органске материје у организму. Дуго је у науци угљеник био познат само у три основне форме, у виду аморфног угљеника и кристалних форми, графита и дијаманта. Данас угљеник представља елемент са највише познатих алотропских модификација (слика 1.9), међу којима је и фулерен.



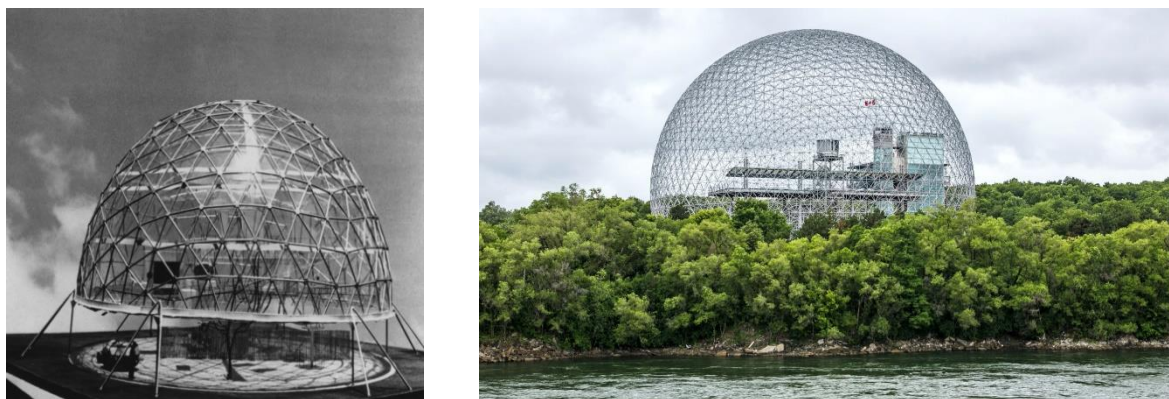
Слика 1.9. Примери алотропских модификација угљеника [31]

1.4.1. Историјат открића фулерена

Историја фулерена почиње 1970. године, теоријском претпоставком професора Осаве (*Eiji Osawa*), са *Toyohashi* технолошког универзитета у Јапану, о постојању угљеничне ароматичне структуре која подсећа на фудбалску лопту. Професор Осава проучавајући ароматичност угљоводоника дошао је до закључка да је њихова ароматичност последица преклапања „*p*“ орбитала, а не „*s*“ орбитала како се до тада веровало. Како преклапањем „*p*“ орбитале стварају нормалу на површину сфере, он је закључио да би идеално ароматичан угљоводоник требало да буде у облику засеченог икосаедра односно да буде сферне структуре. [32–35]

Откриће и прва експериментална потврда постојања фулерена десила се скоро две деценије касније и то сасвим случајно, у заједничком истаживању научника Крота, Крла и Смолија (*Harold Walter Kroto- Univerzity of Sussex, UK; Robert Curl, Richard Smalley-Rice University, USA*). У септембру 1985. године, на Рајс универзитету, ова група научника радила је заједно на изучавању угљеникових кластера, добијених ласерским напаривањем графита. У масеним спектрима анализираних продуката налазе серију пикова који откривају постојање молекула са парним бројем угљеникових атома, у распону од око 40 до 100 атома. Мењањем услова напаривања добијају доминантан масени пик у спектру, који одговара молекулу C₆₀, док су остали кластери били мали и сличног интензитета. Даљом анализом успели су да објасне разлог за доминантно присуство молекула C₆₀ у смеси, описујући при томе C₆₀ као сферичан молекул, са геометријом зарубљеног икосаедра, односно полиедрона са 60 ивица. Учили су 32 равни од којих 20 шестоугаоних (бензенових прстенова) и 12 петоугаоних равни (циклопентадиенских прстенова). Како је облик молекула истраживаче подсетио на полиедарске геодетске куполе америчког архитекте Ричарда Бакминстера Фулера (*Richard Buckminster Fuller*), добија назив фулерен или „Бакминстер фулерен“ (слика 1.10). Због овакве геометрије, молекул подсећа на фудбалску лопту па га још зову и

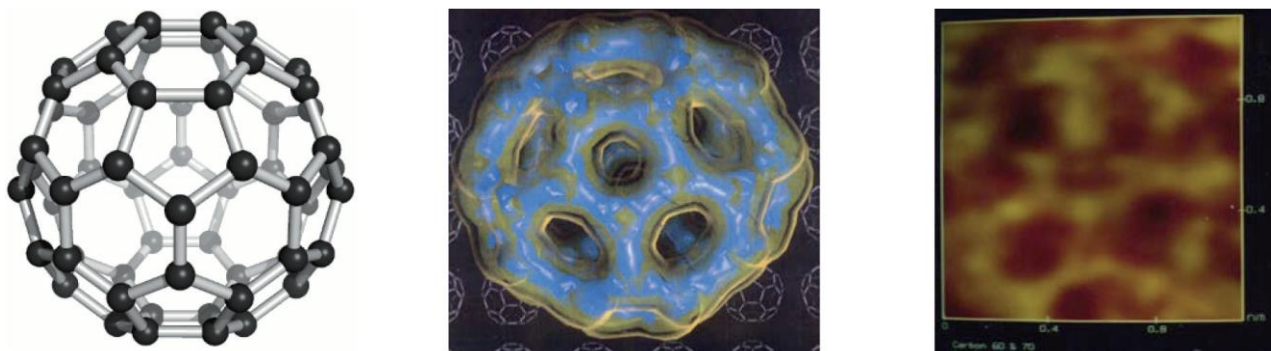
фудбален. Овај тим научника је, 1996. године, за ово откриће награђен Нобеловом наградом из области хемије. [34–36]



Слика 1.10. Геодетске куполе Р. Бакминстер Фулера су дале инспирацију за назив фулерена [37]

Иако су вршени бројни експерименти са циљем да се пронађе начин добијања C_{60} у већим количинама, Крото/Смолијева група располагала је само са милиграмским количинама, што није било довољно да се испитају и проуче физичко-хемијске карактеристике овог новог материјала. Неочекивано решење овог проблема дошло је из лабораторија са Универитета у Аризони (Тусон, САД) и Макс Планк института за нуклеарну физику (Хејделберг, Немачка), 1990. године. Двојица научника, Хафман (*Donald R. Huffman*) и Кретшмар (*Wolfgang Krätschmer*) су игром случаја, такође проучавајући кластере угљеника за потребе астрофизике, напаравањем графита у електричном луку, у атмосфери хелијума, дошли до начина добијања грамских количина молекула C_{60} . [35,38] Проналажење начина за добијање довољних количина новог материјала омогућило је доступност материјала свим заинтересованим научно-истраживачким лабораторијама, те је убрзо потврђена и структура молекула C_{60} .

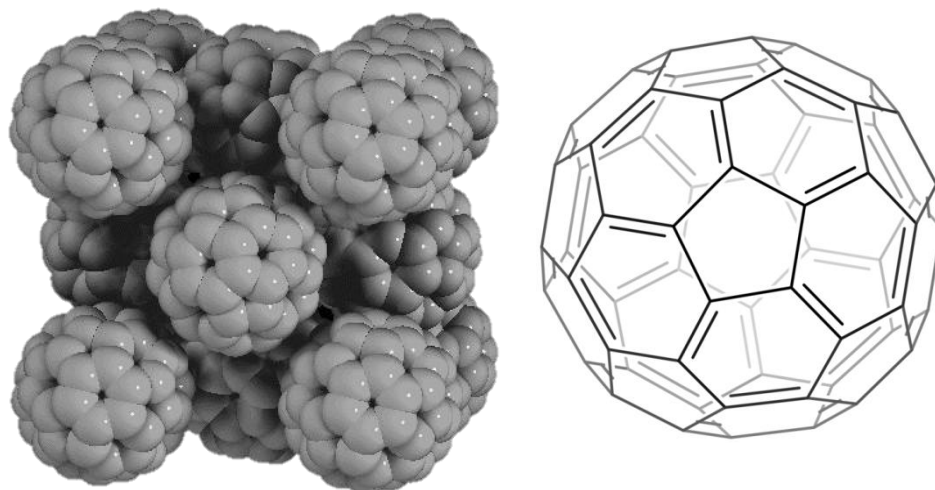
1992. године, истраживачки тим Коруга/Хамероф (*Đuro Koruga, Stuart Hameroff*) успео је нанотехнолошким приступом да изврши модификацију два молекула C_{60} , спојивши их у нови молекул, C_{116} . [39] Те исте године, у априлу, добијена је и прва слика молекула C_{60} (слика 1.11) у атомској резолуцији, уз помоћ скенирајуће тунелске микроскопије (СТМ). [40]



Слика 1.11. Теоријски модел фулерена из 1985.године (лево); модел на бази квантно-механичког прорачуна, из 1991. године (средина); СТМ слика фулерена добијена у лабораторији НаноЛаб, Машинског факултета, Универзитета у Београду, 1992.године. (преузето из [41])

1.4.2. Структурно-енергетске карактеристике и трансформације фулерена

Фулерени (C_{60} , C_{70} , C_{82}, \dots , C_{540}) данас подразумевају читаву фамилију кавезастих, сферних, затворених угљеничних структура, типа C_{20+2n} (n - број *heksagona*, $n \neq 1$), са обавезних 12 пентагона и неограниченим бројем хексагона. Фулерени се поред облика шупљих сфера (C_{60}) могу наћи и у облику елипсоида (C_{70}) или туба (Bucky туба или угљеничних нанотуба). Фулерени се могу произвести у виду „bulk“ материјала или у облику фулерита (молекулских кристалних форми). Фулерити су заправо нано-партикуле односно форма угљеничних кластера (слика 1.12а).



Слика 1.12. а) Фулерит-кристална форма фулерена; б) Структурна форма молекула C_{60} [42,43]

Молекул C_{60} или *Buckyball*, састављен је од 60 атома угљеника, распоређених по површини сфере, тако да формирају 12 пентагона и 20 хексагона. Изучавајући структуру фулерена Крото је 1987. године предложио такозвано правило изолације пентагона (ПИП, eng. *Isolation pentagon rule, IPR*), које је представљало предуслов за стабилност молекула. [44] Правило је подразумевало избегавање спајања пентагона, односно њиховим изоловањем уз помоћ хексагона. Како за фулерене важи да се састоје од обавезних 12 пентагона следи да је фулерен C_{20} први могућ молекул, али овај молекул је уједно и најмање стабилан јер има чак 5 спојених пентагона. Повећавајући број хексагона долази се до најмањег фулерена, са потпуно изолованим пентагонима и самим тим најстабилнијег представника фулеренске фамије, молекула C_{60} . Угљеникови атоми у пентагонима су повезани једноструким (C-C) везама, у хексагонима су повезани наизменично са три једноструке и три двоструке везе (C=C), док су пентагони и хексагони међусобно повезани двоструким везама. Расподела електронске густине, “ π ” електронског облака који се налази око и делимично унутар молекула, показује да у унутрашњости молекула постоји празнина (вакуум), док је расподела електронске густине по угљеничним везама, у пентагонима и хексагонима, несиметрична. Несиметричност “ π ” електронског облака доводи до генерисања електронске струје веће у пентагонима него у хексагонима, а која даље одређују магнетне особине молекула C_{60} . У раствору C_{60} има три основна кретања, ротацију, дифузију и одбијање као последицу интеракције са зидовима суда, док у кристалном стању поседује само ротацију. Експериментално је показано да је ротација која се јавља у кристалној структури (ротациона дифузиона константа је 3×10^{10} у секунди) бржа него што је то случај у раствору (1.8×10^{10} у секунди), а управо захваљујући струји која се генеришу на бази “ π ” електрона. [39,45,46]

Молекул C_{60} може интераговати са другим молекулима C_{60} , са јонима, атомима и са другим молекулима, а путем ковалентних веза (јаке интеракције-везе) и “ π ” веза (слабе интеракције-везе). “ π ” везе омогућавају брзе реакције јер се остварују просторном оријентацијом “ π ” електрона. Иако је молекул C_{60} врло стабилан, он је истовремено и веома реактиван, способан да гради широк дијапазон нових једињења. Структурне трансформације фулерена односно врсте једињења која фулерени граде могу се грубо поделити на:

1. Егзохедрална (са спољне стране)- подразумевају могуће повезивање са великим бројем различитих функционалних група, раскидањем двоугубе везе и адирање другог елемента или једињења
2. Ендохедралне (унутар молекула)- убацивање атома, јона или мањих молекула у унутрашњост фулерена
3. Хетерохедрални- супституциом-једног или више угљеникових атома, у самом кавезу фулерена, другим елементима
4. Формирање међумолекулских интеркаларних веза (суперхемијске везе).[46]

За процену успешности и могућности хемијске модификације од изузетне важности је особина растворљивости фулерена. Важно је напоменути да је молекул C_{60} готово нерастворан у води и поларним растварачима. Фулерени, поред особине реактивности, показују и изузетну хидрофобност, велику кохезивну силу између молекула и особине полупроводника. [45,47]

Све до 1992. године, када је пронађен у природи (минерал Шунгит, пореклом из Русије)[48], веровало се да је фулерен могуће произвести једино у вештачким, лабораторијским условима. Спектралном анализом чађи која настаје сагоревањем свеће откривено је и присуство мале количине фулерена. [49] Знатне количине фулерена откривене су и у свемиру, у облаку космичке прашине око и између звезда [50,51].

Док прве две форме угљеника (графит и дијамат) кристалишу у оквиру 32 кристалографске групе, молекул C_{60} кристалише око тачке, градећи форму вишег нивоа уређености од кристала, који су до тада били најуређеније познате структуре. Да би се створила структура као што је молекул C_{60} потребно је да се формира оса петог реда, која за последицу има уређеност структуре и енергетских стања по особинама златног пресека. До појаве фулерена оса петог реда није била препозната у кристалографији, којој одговара такозвана транслаторна симетрија у равни, односно кристализација око тачке је сматрана непостојећом. Структура материјала чији се атоми уређују по некој од 32 кристалографске групе је увек 3Д структура, док је структура фулерена уређена као квази 0Д, димензионалности нула (d_0) (код угљеничних нанотуба кристализација је око осе, структура је 1Д (d_1), респективно). Као индивидуални ентитет молекул C_{60} је чвршћи од дијаманта, али при кристализацији више молекула настаје молекуларни кристал (фулерит), са површински центрираном кубичном кристалном решетком (ПЦКР, симетрија молекула T_h), која даје материјалу мекоћу сличну графиту. Преглед неких основних структурних и физичких особина фулерена дате су у табели 1.2. Са структурног и енергетског становишта молекул C_{60} можемо посматрати као један атом јер је код њега ХОМО енергетска структура подељена на нивое као и електронске “љуске” код атома, а одузимање електрона из ове области слично је стварању позитивних јона. ЛУМО енергетска структура молекула C_{60} може да прими електроне, слично стварању негативних јона код атома.

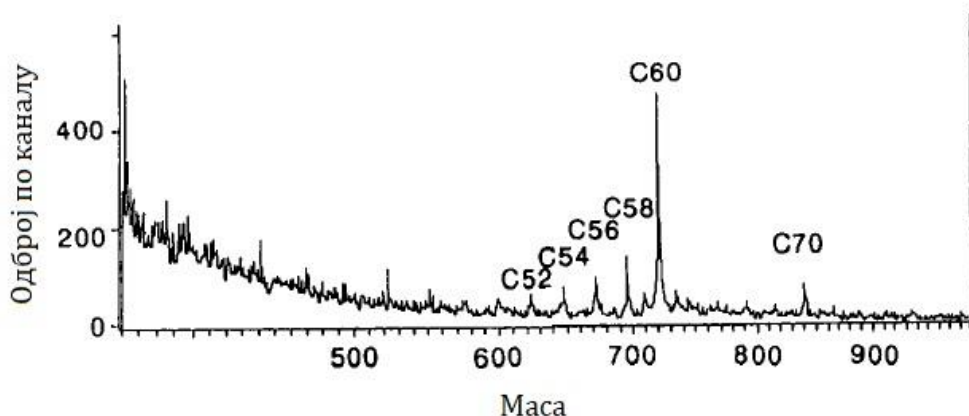
Молекул C_{60} поседује симетрију која припада тачкастој групи I_h (икосахедронска), са укупно 120 операција симетрије (симетријских трансформација). Операције симетрије састоје се од оса симетрије петог реда које пролазе кроз центре 12 пентагона, оса трећег реда које пролазе кроз центре 20 хексагона и оса другог реда које деле странице између два хексагона (дупла веза), а молекул C_{60} такође поседује и инверзну тачку симетрије. На бази симетрија, експериментално је показано да молекул C_{60} има четири вибрациона мода у домену ИЦ спектра ($527, 577, 1183$ и 1428 cm^{-1}) и десет вибрационих мода у домену Рамановог спектра ($273, 437, 496, 714, 774, 1099, 1250, 1428, 1470$ и 1575 cm^{-1}). Уколико је молекул у раствору толуена активирају се два вибрациона мода, од који је један у домену спектра црвене боје, а други у домену плаве па такав растор има пурпурну боју. У кристалном стању, T_h симетријска група, активира се само један вибрациони мод и то у домену жутог спектра. [46,52,53]

Табела 1.2. Основне структурно-физичке карактеристике молекула C_{60} [52]

Опис карактеристике	Вредност
Пречник молекула (решетке)	$0.7 \pm 0.007 \text{ nm}$
Средња дужина једноструке (C-C) везе	0.146 nm
Средња дужина двоструке (C=C) везе	0.140 nm
Константа решетке (ПЦКР)	$0,142 \text{ nm}$
Спољашњи пречник (пречник спољашњег дела "π" електронског облака)	1.018 nm
Унутрашњи пречник (пречник унутрашњег дела "π" електронског облака којим је дефинисана величина вакуума)	0.348 nm
Специфична густина	$1,72 \text{ g/cm}^3$
Модул еластичности	14 GPa
Енергија везе по атому износи	7.40 eV

1.4.3. Методе за добијање фулерена

Прва синтеза фулерена изведена је 1990. године (*D.Huffman, W.Krättschmer*) када су добијене грамске количине фулерена отпорним загревањем графита. За овај процес добијања фулерена коришћене су две графитне шипке (шипке имају уску контактну регију) које су повезане бакарним електродама за генератор напона и смештене у специјалну звонасту комору, опремљену вакуум пумпом и улазом за инертни гас (у овом случају коришћен је хелијум). Након успостављања напона електрична струја пролази кроз шипке и загрева их до температуре од 2500 до 3000°C, при чему настаје угљенична чађ. Из угљеничне чађи се даље сублимацијом или екстракцијом са бензеном изолују фулерени (доминантан молекула C_{60} ; слика 1.13), у приносу од 10 до 15%. [38]



Слика 1.13. Масени спектар угљеничне чађи добијене отпорним загревањем графита [38]

Сличан поступак отпорном загревању графита је испаравање графита у електричном луку. Овај поступак подразумева загревање графитних електрода, које међусобно не оставарују контакт, посредством једносмерне струје, у атмосфери хелијума. Принос фулерена је од 8 до 15%, а при процесу долази до стварања интензивног УВ зрачења и стварању нерастворних и неиспарљивих нуспродуката. [54,55] За добијање фулерена користи се и техника ласерске аблације графита, као и пиролизе ароматичних угљоводоника. За екстракцију фулерена из чађи најчешће се користе органски растварачи као што је бензен, толуен, угљендисулфид, хлороформ, 1,2-дихлорбензен и слични, а за даље пречишћавање се користе хроматографске методе [56,57]. Чађ се може екстраховати и Soxhlet-овом методом или рефлуктовањем. [58,59]

2. ПРЕГЛЕД И АНАЛИЗА ПРЕДМЕТА ИСТРАЖИВАЊА

Фулерени су захваљујући својој јединственој структури и особинама, описаним у претходном поглављу, постали предмет истраживања не само науке о материјалима, већ и биомедицинских и инжењерских наука. [60,61] Посматрајући развој биомедицинских наука уочава се тренд раста броја истраживања која за циљ имају побољшање квалитета живота, кроз очување функционалности и виталности организма, подупирући и/или јачајући његове природне механизме. Област офталмологије није искључена из оваквих истраживања, већ се напротив као један од главних истраживачких праваца издваја развој оптичких филтера, како у форми контактних и интраокуларних сочива, тако и у форми заштитних наочара. Нанотехнологије и бионауке отвориле су пут креирању и испитивању нових комбинација материјала, са циљем добијања јединствених, синергијских својства добијених композита. Полимерни материјали због своје супериорне оптичке транспарентности, релативно ниске цене и једноставног процеса обраде представљају идеалан основни материјал за оптичка помагала, који обогаћен наноматеријалима даје нанокompозит јединствених особина. Полимери са адираним фулеренима и фулеренским дериватима су широко испитивани са аспекта употребе у биомедицинским и инжењерским наукама. Иницијална идеја комбиновања фулерена и полимерних материјала базирана је на чињеници да је фулерен готово водонерастворан и да би, као такав, нашао практичну примену морало се трагати за материјалима који би били коришћени као носачи односно базе. Водорастворност фулерена је могућа њиховом функционализацијом са поларним групама (карбоксилна, хидроксилна) и тако модификовани ступају у инетракцију са водом путем водоничних веза. Функционализовани фулерени показују и подложност ка деградацији услед хемијских или амбијенталних утицаја, односно губитку функционалних група, те је за биомедицинску примену ова особина од изузетне важности са аспекта цитотоксичности.

Као један од широко доступних, лаких и приступачних макромолекула издваја се полимер ПММА, који захваљујући наведеним особинама представља једињење најћешће коришћено као полимерна матрица за фулеренске нанокompозите. [62–65] Ово је уједно и једињење које се користи за израду комерцијално доступних сочива за наочаре, као и основа за материјал гаспропусних контактних сочива. [66–68] С обзиром да је тема дисертације испитивање нанокompозитних материјала за оптичка помагала акценат ће бити на прегледу литературе која се базира на испитивању карактеристика комбинације полимера, ПММА и фулерена.

Како је фулерен познат по својој слабој растворности, како у воденим срединама тако и у полимерним матрицама, велики број истраживања се бави испитивањем организације фулерена унутар неке полимерне матрице или водене средине. Једно од таквих истраживања подразумевало је синтезу поли (метакрилне киселине), различите молекулске тежине, са калемљеним молекулима фулерена и испитивање величине структура и организације молекула унутар новодобијеног воденог раствора. Показано је да молекулска тежина ПМА значајно утиче на величине структура које се уочавају у раствору. ПМА/фулеренски комплекси са већом молекулском тежином ПМА формирају мицеле пречника око 20nm, док у случају ПМА мање молекулске тежине долази до монодисперзних скупина хидродинамичког пречника од око 200nm. Додавањем етанола или јонских врста постигнуто је разбијање великих скупина на мање мицеле, чиме је доказана могућност контроле величине кластера унутар фулеренских форми. [69]

Полимерни наноконпозити показују промене у температурама при којима долази до фазних трансформација, као и побољшању вискоеластичних карактеристика, а ове и сличне јединствене особине приписују се својствима наночестица да поседују велику активну површине у односу на запремину, што омогућава значајно више међуфазних контаката полимера са наночестицама. У раду Кропка и сарадника [63] управо је и показано како се додавањем фулерена у ПММА, у малим концентрацијама од $0 < \text{mas} \% \text{C}_{60} > 0,05$, мењају температуре фазних прелаза, напони смицања и време релаксације полимерних ланаца, чиме се превазилазе својства самог полимера или полимера адираних класичним микропуниоцима.

Експериментално је доказано да термичка и фотостабилност ПММА/ C_{60} наноконпозита такође зависе од концентрације адираниог фулерена.[70] Додавањем фулерена полимерима утиче се и на њихове механичке особине, што је у случају наноконпозитиног материјала од полиамида и фулерена представљало чак 20% побољшања Јанговог модула и затезне чврстоће. [71]

Закључак наведених, као и многобројних сличних студија, је да додавање наночестица фулерена полимерним материјалима, утиче на диманику полимера стварајући јединствене ефекте управо базирани на интеракцији наночестица и полимера. Да би се увидео значај и потенцијалне могућности употребе фулерена у офталмологији, тачније у изради материјала за оптичка помагала потребно је осврнути се на његове оптичке карактеристике односно интеракцију фулерена и светлости.

Пионирска студија испитивања оптичких карактеристика ПММА са инкорпорираним молекулима, међу којима је и фулерен, урађена је 1993. године. [72] За потребе студије направљени су узорци материјала на бази ПММА са адираним фулеренима и још четири врсте молекула, а са циљем да се добије материјал који би био коришћен за израду заштитних наочара. Одабир молекула се базирао на њиховом својству реверзне (обрнуте) засићене апсорпције односно карактеристике повећања апсорпционе моћи материјала при повећању интензитета светлости. Карактеристике чврстих узорака ПММА и фулерена упоређиване су са претходним мерењима ове групе истраживача, добијеним за фулеренске растворе, као и са осталим композитним материјалима. Узорци ПММА и фулерена су имали љубичасто-црвену боју која је претходно уочена и код фулеренских раствора, а за узорке чуване у амбијенталним условима та боја се мењала са временом, ка розикастој. Код апсорпционог спектра розикастих узорака уочена је промена у апсорпционом максимуму у домену видљиве светлости, максимална апсорпција је била померена у домен плаве боје, слично као што је сличај код C_{60}O . Закључак је да је промена боје условљена оксидацијом незаштићеног узорка јер су узорци који су били чувани у мраку, у атмосфери богатој азотом, остали месецима непроменених карактеристика пребојености. На основу даљих упоредних анализа закључено је да једино ПММА/ C_{60} поседује способност оптичке лимитације дуж целог спектра видљиве светлости, да нема нелинераног расејања у материјалу, као и да поседује најбоље карактеристике обрнуте засићене апсорпције. Закључак рада је да овакав материјал представља веома добар заштитни филтер, који би могао бити коришћен за израду сочива наочара.

Једна од студија која се бавила процесом трансмисије електромагнетног зрачења, у домену УВ и ВИС зрачења, кроз фулеренске растворе, односно кроз стакла и полимере са инкорпорираним фулеренима/фулеренским дериватима јесте студија Хан Пенга и сарадника, из 2004. године. Показано је да се фулерен и његови деривати понашају као оптички лимитери, са могућношћу да филтрирају скоро било коју таласну дужину из домена УВ и видљивог ЕМ зрачења (од 240 до 710nm) и то на предвидљив и поуздан

начин. Уочено је да са порастом концентрације фулерена у раствору долази до такозваног „црвеног помака“ (енг. *redshift*) у спектрима, односно ефекта концентро-хромизма. Овај ефекат примећен је и у чврстом стању јер су трансмисиони спектри фулеризованог стакла и полимера такође показали померај (повећање вредности) таласне дужине са повећањем садржаја C₆₀. Такође, у раствору молекули фулерена формирају агрегате, нанокластере, чија се просечна величина повећава са порастом концентрације фулерена, што потенцијално указује на то да је настајање и раст наноагрегата фулерена одговорно за концентро-хромизам. [73]

У раду из 2005. године, истраживача *A.F. Mansour*-а, представљени су резултати карактеризације оптички транспарентних филмова на бази ПММА и молекула C₆₀. Енергетски процеп (енг. *Band gap*) ПММА/C₆₀ филма контролисан је концентрацијом фулерена, односно смањен је повећањем његове концентрације. Карактеризација је вршена УВ/ВИС/НИР и ФТИР спектроскопским техникама, у опсегу таласних дужина од 200 до 2400 nm. а добијени резултати показали су да је спектрална трансмисија филма зависила од концентрације фулерена. УВ-ВИС спектроскопијом показано је да фулерен максимум апсорпције има на 330 nm, док ПММА максимум апсорпције има на 207 nm, као и да композит ПММА/ C₆₀ показује спектралне карактеристике оба конституента (апсорбциони пик у распону од 197-207 nm захваљујући ПММА и пик на 330 nm због C₆₀). Такође изведен је закључак да, како са порастом концентрације C₆₀ долази до пораста апсорпције, фулерен не прави кластере унутар полимера. Изнети резултати говорили су у прилогу да концентрација фулерена утиче на смањење трансмитивности нанокомполитног филма. Упоређивањем ИР спектра добијених ФТИР спектроскопијом ПММА/C₆₀ филма и самог ПММА уочена је разлика само на 527.7 cm⁻¹. Закључак рада је и да допирање ПММА молекулом C₆₀ доводи до опадања рефрактивног индекса, па аутор закључује да додавањем фулерена могуће контролисати рефрактивни индекс материјала као и оптички енергетски јаз полимерног материјала. [74]

Употреба полимерних нанокомполита је један од праваца развоја оптичких лимитера у области заштите очних структура и очувања њихове функције.

Испитивање особина једног таквог композитног материјала представља предмет истраживања ове докторске дисертације, а иницијална идеја за његову израду проистекла је из патентног решења светлосног филтера, проф. Ђуре Коруге. Светлосни филтер, описан у патенту, сачињен је од стаклене или пластичне подлоге на коју је наносен танак фулеренски филм, дебљине од 10 до 500 nm. Сврха оваквог филтера је да изврши конверзију дифузне светлости у такозвану „хармонизовану светлост“, која подразумева уређеност фотона различитих енергија по закону златног пресека. Уређеност фотона постиже се њиховом интеракцијом са слојем фулерена, који има наноструктуру Фибоначијевог типа јер је изграђен од структура са квази ОД. [75]

Фотони пропуштени кроз овакав нанофилтер, због интеракције са наноматеријалом, требало би да буду уређени по икосаедарској симетрији, коју можемо видети код биолошких структура као што је клатрин (биомолекул присутан у синапсама мозга). Идеја је да се уређењем дифузне светлости, по закону златног пресека, генерише излазни светлосни сигнал способан да благотворно делује на функционисање биомолекула клатрина, а да ће се изазване промене моћи регистровати уз помоћ електроенцефалографије (ЕЕГ). Прво тестирање ове идеје је у патенту показано кроз ЕЕГ студију, обављену на 14 добровољаца. Патентним решењем добијени су материјали искоришћени за прављене такозваних „нанофотонских“ наочаре, а студија је подразумевала да се путем електроенцефалографа прате промене ЕЕГ сигнала пре и

након ношења оваквих филтера. Како је промена у ЕЕГ сигналу била видљива а добровољци се позитивно изјаснили о психо-физичким утицајима ношења оваквих наочара, претпоставило се да је хармонизована светлост имала ефекта на лучење одређених хормона и неуротрансмитера. [41,76]

Прелиминарни резултати овог истраживања покренули су развој нових материјала за оптичка помагала, у оквиру пројекта по називом ИИИ45009 „Функционализација наноматеријала за добијање нове врсте контактних сочива и рану дијагностику дијабетеса“, Министарства науке и технолошког развоја Републике Србије. Задатак пројекта је да нови материјал, поред могућности да буде преточен у функционално корективно помагало, поседују и фотодејство односно терапијски ефекат. Резултати истраживања у оквиру пројекта су представљени кроз бројне научне радове и неколико докторских дисертација. Примаран фокус досадашњих истраживања пројекта стављен је на израду контактних сочива, како тврдих тако и у виду хидрогелова, односно меких контактних сочива. Коришћени су комерцијално доступни материјали за израду ових оптичких помагала и у њих су инкорпорирани фулерени и фулеренски деривати. Овако добијени нанокмпозитни материјали су карактерисани са становишта оптичких, механичких и магнетних својстава. [66–68,77–89] Сва ова испитивања су јасно показала да се адирањем фулерена и њихових деривата добијају повољне оптичке карактеристике новодобијених материјала, што је резултирало наставак истраживања и у оквиру ове дисертације.

Предмет ове докторске дисертације представља наставак досадашњих истраживања у погледу испитивања карактеристика нанокмпозитних материјала, на бази полимера и фулерена, а за потребе израде оптичког помагала, уз одговарајуће измене састава материјала, као и процеса добијања финалног нанокмпозита. Нанокмпозитни материјал је подразумевао синтезу четири различите концентрације фулерена и полимерног материјала. Карактеризација је рађена уз помоћу УВ/ВИС/НИР и ФТИР спектроскопије, као и помоћу микроскопије атомских и магнетних сила (АФМ/МФМ). Спектроскопским техникама испитиване су трансмитивне карактеристике нових материјала, а МФМ техником магнетне особине материјала као и дистрибуција фулерена унутар полимера. Такође, акценат овог истраживања стављен је и на испитивање степена заштите очних структуре, то јест на потенцијалну употребу нових нанокмпозитних материјала у виду заштитних филтер сочива за наочаре.

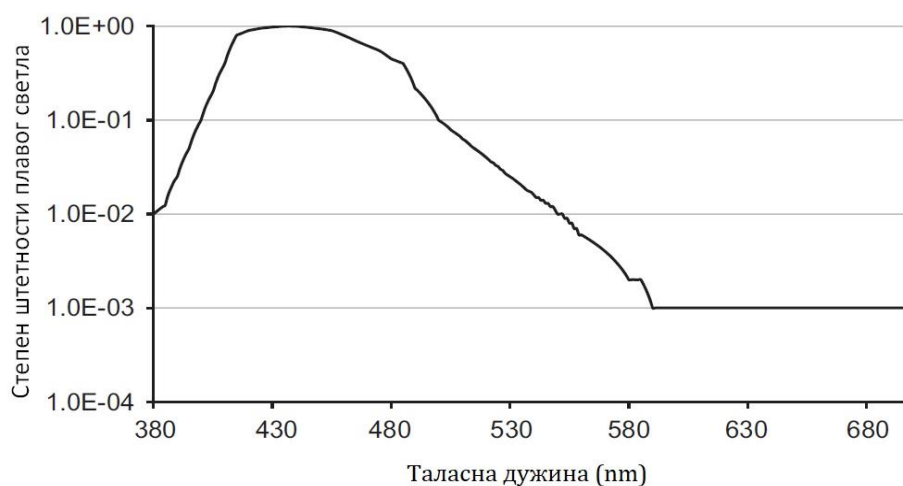
3. УОЧАВАЊЕ ПРОБЛЕМА И ЦИЉЕВИ ИСТРАЖИВАЊА

Плаво светло је кратко-таласно електромагнетно зрачење, у видљивом делу спектра, у опсегу од 400-500 nm, које носи највећу количину енергије по фотону. Сунце и вештачки извори светлости представљају примарне изворе плаве светлости, при чему неки од тих извора емитују количине плаве светлости које су близу међународне границе изложености. Гледајући кроз историју, у периоду од скоро једног века, инкандесцентне сијалице представљале су главни извор вештачког осветљења и то захваљујући карактеристикама емитоване светлости која је веома слична спектру природне сунчеве светлости. Напредак науке као и све веће интересовање за изналажење енергетски ефикаснијих решења, резултовао је производњом штедљивих сијалица, као што су компактне флуоресцентне сијалице и ЛЕД сијалице (ЛЕД диоде). Свеprisутна употреба широко доступних технологија и све већа изложеност савременим изворима осветљења, која за разлику од традиционалних извора светлости емитују релативно велике количине кратко-таласног плавог зрачења, заступљеног готово у истој мери како у радном тако и у кућном окружењу, покренула је бројна питања у вези са његовим потенцијалним штетним ефектима. [90–92]

Свакодневно вишечасовно коришћење рачунара, мобилних телефона, таблета и осталих дигиталних уређаја, повезано је са појавом низа негативних симптома као што су замор ока, сувоћа, иритабилност ока, главобоље и промене визуелних функција. Збир свих ових и сличних симптома насталих услед продужене изложености зрачењу дигиталних уређаја, дефинисан је као „синдром рачунарског вида“ (СРВ, енг. *Computer Vision Syndrome (CVS)*). [93,94] Иако је тешко одредити јасну везу између плавог светла и СРВ-а, јер СРВ у многоставно зависи и од постојећег стања органа чула вида појединца, у смислу постојећих рефрактивних аномалија и других поремећаја, постоје бројне импликације о штетности емисије плаве светлости са дигиталних уређаја, као и докази да плаво светло може да индукује фотохемијска оштећења мрежњаче и других очних структура. [11,91]

Једна од организација која се бави сумирањем доказа о биолошком утицају нејонизујућег зрачења, међу које спада и плава светлости, је Међународна комисија за заштиту од нејонизујуће зрачење (eng. *International Commission on Non-ionising Radiation Protection (ICNIRP)*). Задатак ове комисије је да истражи потенцијалне ризике нејонизујуће зрачења по здравље, као и да развије међународне препоруке о границама изложености овом зрачењу. Ове препоручене смернице представљају граничне вредности зрачења, нивое испод којих су негативни ефекти по здравље мало вероватни. Посматрајући интеракцију светлости и мрежњаче, уочено је да светлост одређених таласних дужина неповољније утиче на мрежњачу. Штетност плавог светла у зависности од таласне дужине приказан је на слици 3.1..

Истраживања о штетности плавог светла из вештачких извора покренула су развој бројних, комерцијалних решења, као што су стакла за наочаре, филтер додаци за екране дигиталних уређаја, софтверска решења са подешавањима ноћног режима рада уређаја или одабиром жељене корекције плавог светла, све са циљем смањења трансмисије плавог светла ка оку. Поред опасности по очне структуре, претерана изложеност плавом светлу дигиталних уређаја повезује се и са лошим квалитетом сна, поремећајима циркадијалног ритма као и смањењем будности током дана. Сматра се да ови ефекти на људску хронобиологију зависе од дужине изложености, интензитета и спектралних карактеристике светлости, али и делу дана односно ноћи у којем долази до појачане изложености. [92,95,96]



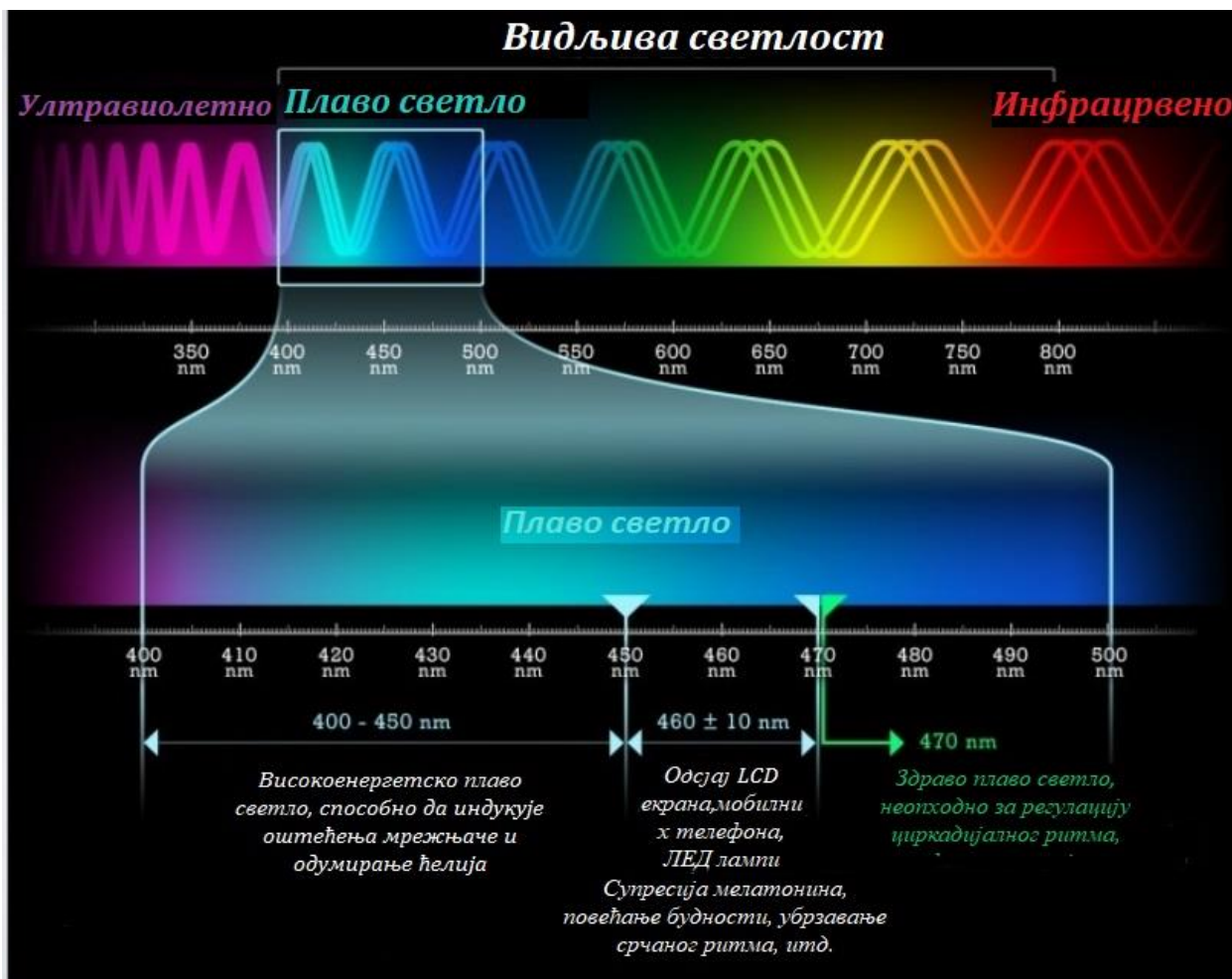
Слика 3.1. Дијаграм штетности плавог светла (видљиве светлости) за ретину, у зависности од таласне дужине [90]

Такође све је више доказа који указују да нарушавање билошког и циркадијалног ритма има негативне последице по здравље, у виду поремећаја спавања и метаболичких дисфункција које за последицу имају појаву кардиоваскуларних болести, дијабетеса, гојазности па чак и развоја канцера. [92,97]

Подаци добијени из *in vitro* студија и испитивања на животињама показала су да са старењем ока долази до акумулације пигмента липофусцина у пигментном епителу мрежњаче и чини да мрежњача постане подложнија оштећењу услед изложености високо-енергетском плавом зрачењу, што даље доводи до апоптозе ћелија. [30,98] Такође појава старосне дегенерације макуле доводи се у везу са претераним излагањем сунчевој светлости, а представља трећи водећи узрок слепила. [28,99]

Иако постоје бројне индикације о штетности плавог светла, његова адекватна количина је неопходна за нормалне визуелне функције као што је способност ока да разликује боје или за ноћни вид, као и за нормалну секрецију мелатонина и успостављање циркадијалног ритма. Бројне студије указују да штетност плавог дела ЕМ спектра потиче од уског опсега, у распону од 400 до 450 nm, а да део од 470 nm има неопходан позитиван утицај. [30,92,100] На слици 3.2 дат је уопштен приказ опсега плаве светлости и његовог утицаја на очни апарат и организам генерално.

На основу представљених научних студија и анализа може се закључити да је неопходно, на адекватан начин, заштити очне структуре од УВ и високо-енергетског плавог зрачења, поштујући при томе и потребу организма да буде здраво стимулисан прикладном количином плавог светла. Један од потенцијалних начина јесте управо истраживање и испитивање нових материјала за израду оптичких помагала. Ови материјали би поред заштитне улоге и евентуалне могућности кориговања рефракционих аномалија ока, требало да поседују и оптичке карактеристике које ће имати позитиван утицај на когнитивне способности, секрецију хормона или имати терапијски учинак. Нови оптички материјали треба да поседују способност подешавања и прецизног дефинисања карактеристика таласних дужина трансмитованог зрачења јер су многи фотофизички и фотохемијски процеси управо зависни од избора таласне дужине. Оптички филтери са различитим трансмисионим карактеристикама омогућавају фотостимулацију тих процеса и као такви потوماжу развоју нових фотонских уређаја, фототерапијских апарата и заштитних филтера.



Слика 3.2. Уопштена подела утицаја плавог светла на око и организам [101]

Уочено је да приликом затамњења оптичких помагала, стављања блокатора за УВ и плаву светлост, нису задовољени критеријуми осетљивости ока на улазне спектре па долази до појаве нежељених ефеката као што су расејање светлости у оку, чије дејство изазива напрезање очних структура, а затим и њихово оштећење. Код затамњења оптичких помагала није увек једноставно одредити оптималан спектар, како по таласним дужинама, тако ни по интензитету.

У складу са анализом предмета истраживања и уоченим проблемима основни циљеви истраживања ове дисертације су:

1. Дефинисање оптичких карактеристика помагала за чуло вида на бази нанокмпозитних материјала, у зависности од извора светлости
2. Испитивање оптималне концентрације наноматеријала у основном материјалу за израду оптичког помагала
3. Високи степен усаглашености добијених спектра, када светлост прође кроз оптичко помагало направљено од нанокмпозитног материјала, са спектром које највише одговара сензитивности чула вида
4. Заштита очних структура од потенцијалних оштећења проузрокованих УВ и високо-енергетским плавим светлом

4. МАТЕРИЈАЛ

Наноконпозитини материјали за оптичка помагала, испитивани у овој дисертацији, израђени су од полимера (поли (метил метакрилата), ПММА) и молекула C_{60} . Коришћен је фулерен, у виду праха, произвођача *Materials and Electrochemical Research (MER) Corporation*, САД, чистоће $\geq 99.5\%$. За синтезу ПММА коришћен је метил метакрилат (познат и као ММА, 2-метил метакрилат), хемијске формуле $C_5H_8O_2$, произвођача *Solventis*, Велика Британија.

Како је описано у Поглављу 2, материјали на бази фулерена и ПММА истраживани су у оквиру пројекта Министарства науке и технолошког развоја Републике Србије, пројекат под ознаком ИИИ45009, чији део је и ова дисертација. Материјале, синтетисане и карактерисане за потребе истраживања овог рада, разликује другачији процес синтезе односно полимеризације материјала. Примењени процес полимеризације омогућио је другачију организацију наноматеријала унутар полимерне мреже, а самим тим и потенцијално различите новодобијене карактеристике финалног материјала. Како су активни модулатори упадне светлости управо молекули C_{60} (величине 1 nm, ротације („твистовања“) $1.8 \times 10^{10} s^{-1}$), уређени у слојеве полимера, од великог је значаја за особине наноконпозитног материјала начин њихове дистрибуције или самоорганизације унутар полимерне матрице.

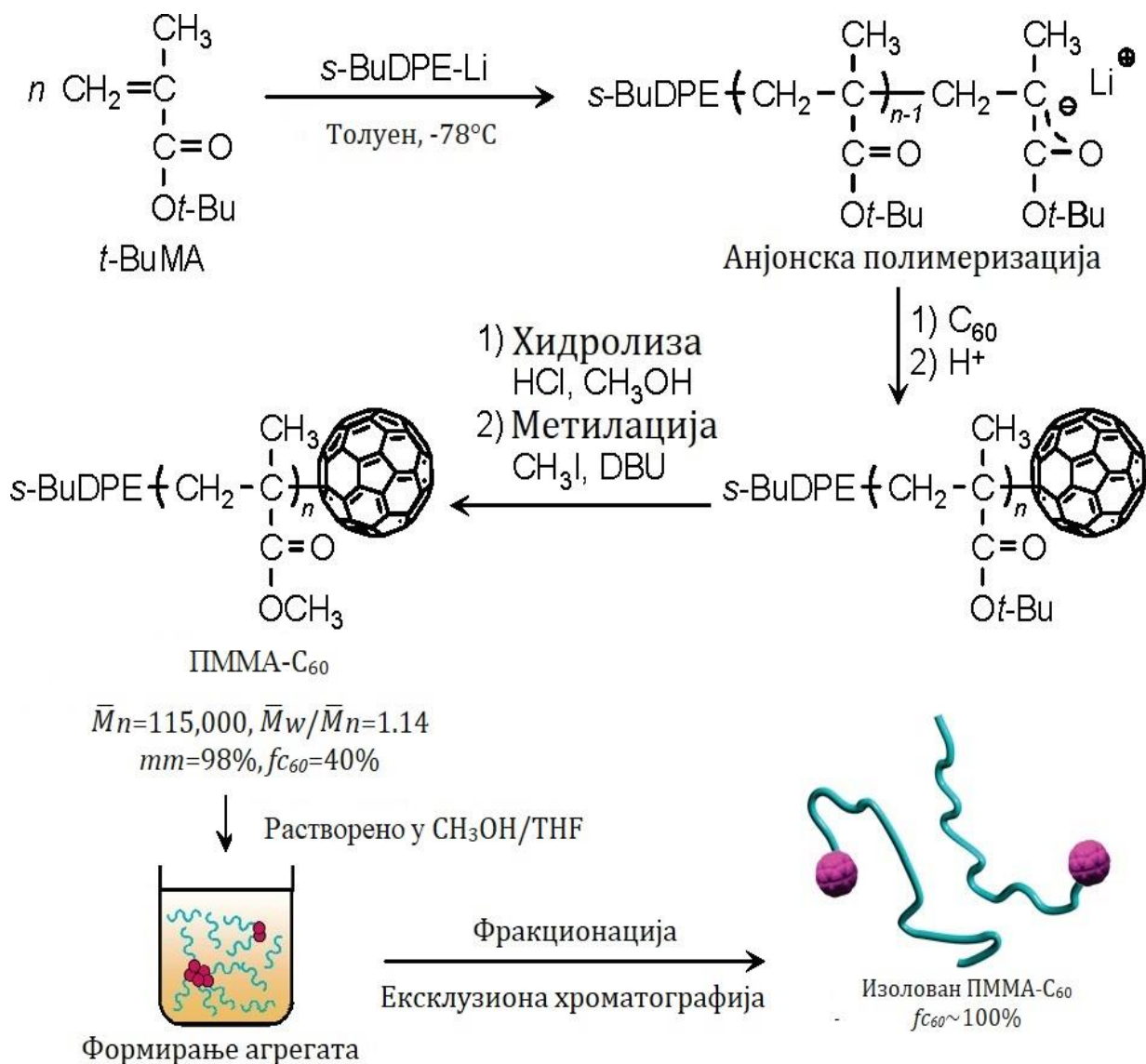
Досадашња истраживања подразумевала су и употребу комерцијално доступних база за РГП или мека сочива. У готове базне смеше додаван је фулерен или његови деривати и вршена је полимеризација [66,79,81]. За тврда гас пропусна (РГП) сочива коришћена је полимерна база код које је удео ПММА био око 50%. [66]

Полимерни материјали са инкорпорираним наноматеријалима, међу којима је и молекул C_{60} , предмет су истраживања многих истраживачких група. [102–104] При синтези оваквих комплекса, доста пажње посвећује се и налажењу адекватних везујућих молекула како би се контролисало уређење односно организација наноматеријала/молекула C_{60} унутар полимерне матрице.

Посебно интересантан наноконпозит је полимер са молекулом C_{60} у виду „капе“ на крају полимерног ланца. У раду *Kawauchi, T., Kumaki, J. и Yashima, E. (2005.)* описан је поступак синтезе контролисане структуре стереорегуларног полимера, ПММА и молекула C_{60} (велике молекулске масе, у виду „капе/поклопца“ полимерног ланца). Стереорегуларни ПММА су познати по супра-молекуларном асемблирању у структуре вишег реда, као што је дволанчани хеликс изотактичног ПММА. Захваљујући хидрофобном средишту молекула C_{60} , у поларном растварачу долази до њиховог само-асемблирања, на нано нивоу, и формирању агрегата/кластера у виду мицела или везикула. Тако, стереорегуларни ПММА који имају контролисано закачен молекул C_{60} на крају ланца, у комбинацији са њиховом јединственом кристалном структуром и формирањем стереокомплекса омогућавају стварање софистицираног само-асемблирајућег система који омогућава 2Д и 3Д организацију молекула C_{60} или C_{60} кластера унутар полимерног материјала. [105,106]

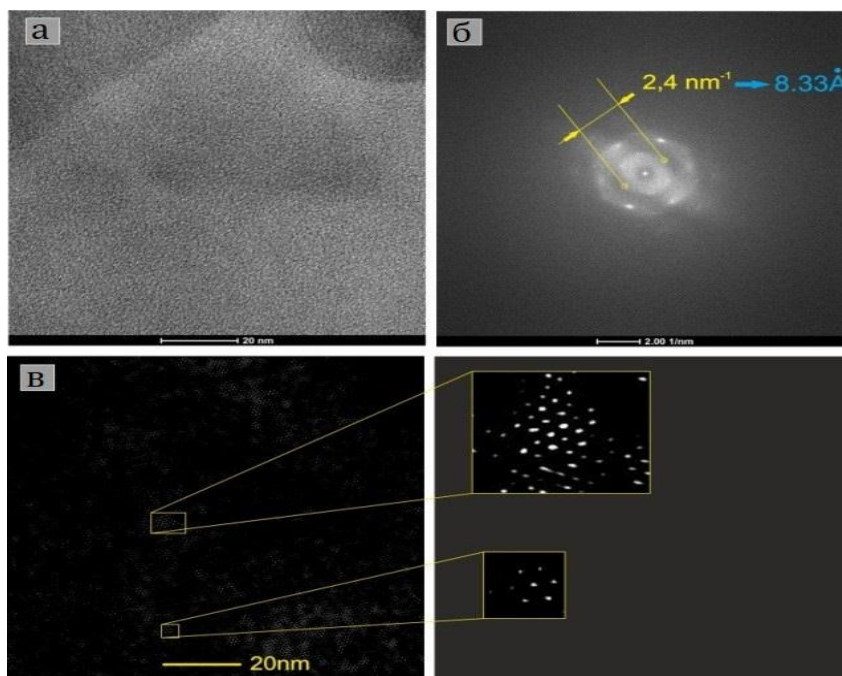
Овакав приступ добијања (синтезе) ПММА/ C_{60} материјала омогућава добијања униформне величине наносфера и наномрежа унутар полимерне матрице, а постиже се променом и контролисањем молекуларне масе ПММА. На овај начин се производи материјал са 2Д и 3Д организацијом самоасемблирајућих, термостабилних фулеренских кластера. [107]

Синтеза нанокompatитних материјала за потребе дисертације урађена је по узору на процедуру објављену у литератури *Kawauchi et. al.* [105,107], а од стране *Zepter International* (Пољска). Шематски приказ корака синтезе нанокompatитног материјала дата је на слици 4.1.



Слика 4.1. Шематски приказ процедуре синтезе ПММА- C_{60} комплекса (преузето и прерађено из [105])

За потврду добијеног ПММА/ C_{60} комплекса коришћен је скенирајући трансмисиони електронски микроскоп, Thermo Scientific™ Talos F200X. Кратак опис принципа рада СТЕМ дат је у прилогу А. Анализа материјала обављена је у лабораторији за Микроскопију и електронску спектроскопију, Биолошког и хемијског истраживачког центра на Универзитету у Варшави. Добијени подаци дати су на слици 4.2.



Слика 4.2. ПММА/ C_{60} наноконтропит карактерисан СТЕМ: (а) Микроскопска слика испитиваног узорка; (б) Дифракциони прстен; (в) дистрибуција C_{60} у полимерној матрици (десно) и увећани прикази означених регија (лево) [86]

На микроскопској слици (слика 4.2а) уочава се постојање слабо видљивих диспергованих кристалних форми унутар полимерне матрице. Даљом анализом добијених слика потврђено је постојање фулеренских кристалних агломерата (фулерита) и приказана њихова дистрибуција, на испитиваној регији узорка. Растојање од 8.33 Å (0,833 nm), означено на слици 4.2(б), упућује да је у питању рефлексиона симетрија кристалне решетке C_{60} , којој одговара фамилија равни ознаке {111}. Дато растојање израчунава се следећим изразом (једначина 4.1.5):

$$d = \frac{2\lambda L}{D} \quad (4.1.5)$$

Где λ означава таласну дужину електрона који формирају електронски сноп (за $U = 200$ kV $\rightarrow \lambda = 0.02508$ Å = 2.508 pm), L је позиција фиксне камере, D пречник дифракционог круга (прстена). Пречници дифракционих кругова одговарају међураванском растојању између кристалних структура у узорку.

Наноконтропитни материјал произведен је у четири концентрације фулерена, 0.025mas%, 0.050mas%, 0.075mas% и 0.10mas%, а узорци за испитивање карактеристика израђени су виду кружних плочица дебљине 2mm. На слици 4.3 приказани су коришћени узорци.

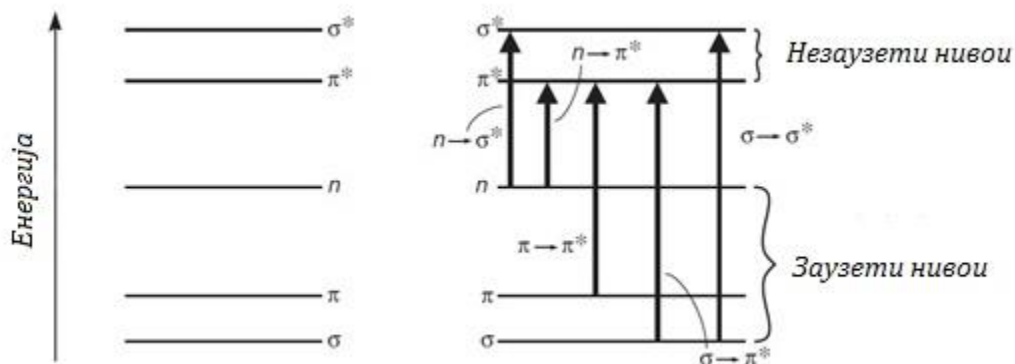


Слика 4.3. Узорци наноконтропитних материјала: 1) ПММА са 0,025mas%, 2) са 0,05 mas%, 3) са 0,075 mas%, 4) са 0,100 mas%

5. МЕТОДЕ И ТЕХНИКЕ

5.1. УВ/ВИС спектроскопија и колориметрија

Ултраљубичаста (ултравиолетна)/видљива спектроскопија (УВ-Вис или енг. *UV-VIS, ultraviolet-visible*) спада у домен електронске спектроскопије, а једна је од најстаријих метода молекулске спектроскопије. Молекулска спектроскопија изучава промене енергетских стања молекула, које настају услед апсорпције, емисије или расејања електромагнетног зрачења при интеракцији са испитиваним молекулом. УВ-Вис спектроскопија подразумева анализу апсорпције електромагнетног зрачења у домену од 200 до 780nm, односно експерименталном одређивању концентрације материјала у неком узорку мерењем количине зрачења коју је дати материјал апсорбовао, базирајући се на Ламбер-Беровом закону (енг. *Beer-Lambert*). Иако УВ/ВИС апсорпциона спектроскопија подразумева уску област фреквенција или таласних дужина, у односу на распон који обухвата комплетан електромагнетни спектар, од великог је интереса управо због енергетских разлика које одговарају електронским стањима атома и молекула. Резултат апсорпције енергије доводи до преласка атома или молекула из стања ниске енергије (почетног, основног стања) у ексцитовано (побуђено стање) стање више енергије, односно до прелаза између електронско - енергетских нивоа. (Слика 5.1)



Слика 5.1. Прелази између електронско - енергетских нивоа [108]

Апсорпцијом енергије електрон бива унапређен са заузете орбитале на слободну орбиталу веће потенцијалне енергије. Генерално, највероватнији прелази су са најзаузетије молекулске орбитале (ХОМО) на најнижу, незаузету молекулску орбиталу (ЛУМО). Разлика у енергијама између електронских нивоа зависи од врсте молекула.

Дефинисањем Ламбер-Беровог закона апсорпције 1852. године, постављене су основе за квантитативно испитивање апсорпције, што је првобитно довело до развоја колориметрије, затим до фотометрије и коначно до спектрофотометрије. [109,110]

Код свих спектроскопских метода важи да се атомска апсорпција описује експоненцијалним законом смањења интензитета пропуштеног зрачења у зависности од природе средине која га апсорбује. Апсорпција на одређеној таласној дужини одређује се Ламберт-Беровим законом који гласи:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (5.1.1)$$

при чему је:

ϵ - моларна апсорптивност (моларна екстинкција) [$dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$]

l - дужина оптичког пута [cm]

c - концентрација *apsorbicione materije* [mol/dm^3] односно [mol/L]

A - апсорбанса

T - трансмитанса

I_0 - интензитет упадног зрачења

I - интензитет трансмитованог зрачења

Када имамо меше, без њихове међусобне интеракције, свака меша апсорбује па је укупна апсорпција једнака збиру апсорпција сваке меше:

$$A_{\text{укупно}} = A_1 + A_2 + A_3 + \dots$$

5.1.1. Инструментација за УВ/ВИС спектроскопију и колориметрију

Оптичке особине нанокompatитних материјала испитиване су уз помоћ двозрачног УВ/ВИС/НИР спектрометра, под фабричким називом *Lambda 950*, произвођача *Perkin Elmer, Италија* (Слика 5.2а), мини спектрометра *TM-UV/VIS-CCD C10082CA*, произвођача *Hamamatsu Photonics, Јапан*. (Слика 5.2б) и преносивог спектрофотометра/колориметра (енг. *Illuminance Spectrophotometer - Chroma Meter*), ознаке *ILT350*, произвођача *International Light Technologies, САД*. (Слика 5.3). Преглед основних карактеристика наведених уређаја дат је у табелама 5.1, 5.2 и 5.3.



Слика 5.2. а) УВ-Вис-НИР спектрометар *Lambda 950*, *Perkin Elmer*; б) УВ-Вис мини спектрометар *TM-C10082CA* *Hamamatsu*

Табела 5.1. Карактеристике УВ-Вис мини спектрометра *TM-C10082CA* *Hamamatsu*

Спектрални опсег	200 to 800
Типична спектрална резолуција	4 nm
Максимална спектрална резолуција	6 nm
А/D резолуција	16 bits
Сензор	CCD

Табела 5.2. Карактеристике УВ/ВИС/НИР спектрометра Lambda 950, Perkin Elmer

Спектрални опсег	175-3300 nm
Детектор	Фотомултипликатор (УВ/ВИС) PbS (НИР)
УВ/ВИС резолуција	0,05-5 nm, инкремент 0,01 nm
НИР резолуција	0,2-20 nm, инкремент 0,04 nm
Принцип рада	Двозрачни, дупли монохроматор
Извор зрачења	Волфрам-халогена лампа и деутеријумска лампа
Фотометријски опсег	8А



Слика 5.3. Портбилни ILT 350 спектрофотометар

Табела 5.3. Спецификација и карактеристике ILT 350 спектрофотометра

Спектрални опсег	380-780 nm, инкремент 1 nm
Опсег осветљености (илуминације)	20-100000 lx
Опсег озрачености (ирадијанце)	0,1-500 W/m ²
Мерни отвор	Косинусни рецептор
Оптички сензор	Линеарни CCD детектор, резолуција 16 bit A/D
Динамички опсег	20-100000 lx
Температурни радни опсег	0-40°C
Стандардни посматрач	2°, 10°
Спектрална ширина линије	2.5 nm (половина ширине), тачности +/- 0.3 nm
Калибрациони стандарди	NITS, ISO 17025

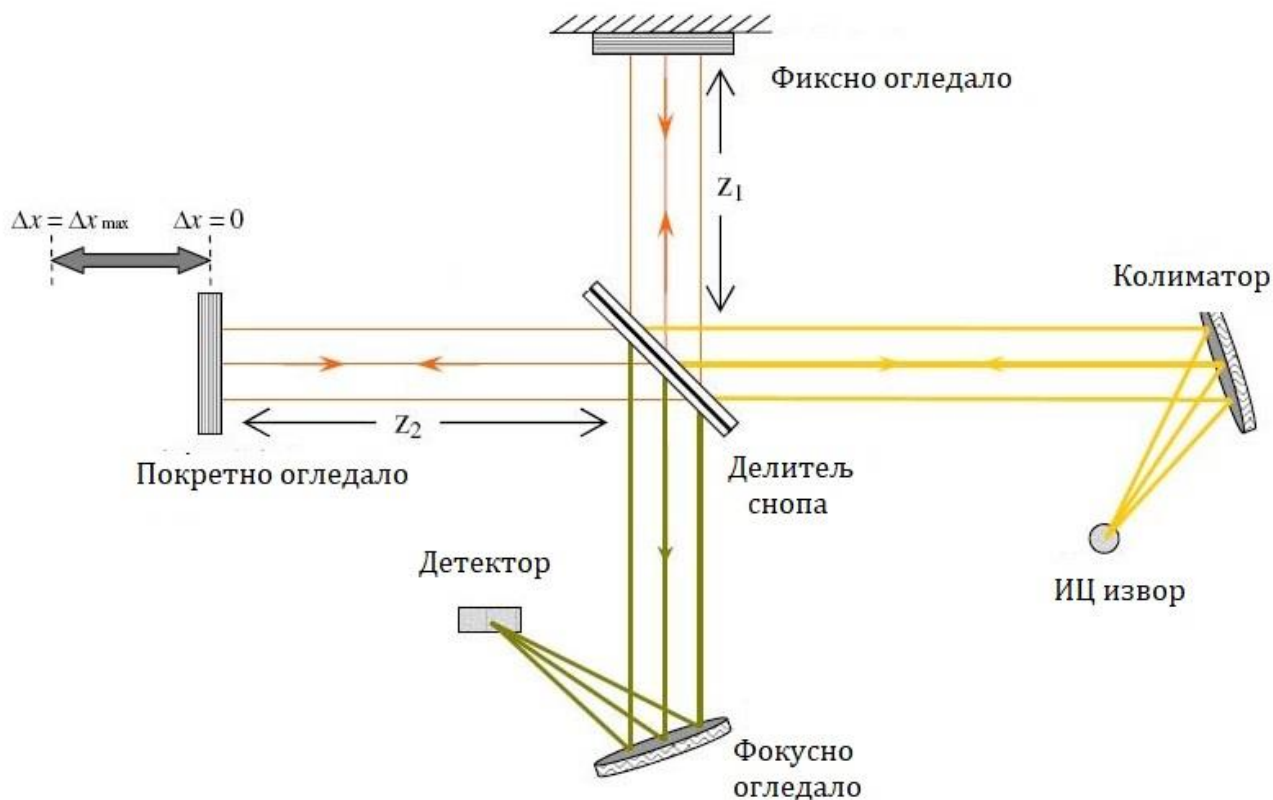
5.2. ФТИР спектроскопија

Од открића инфрацрвеног зрачења од стране Фридриха Вилхелма Хершела (*Friedrich Wilhelm Herschel*) 1800. године, коришћене су бројне методе како би се побољшале експерименталне технике за одређивање и аквизицију инфрацрвених спектра. Иако је потенцијал инфрацрвене спектроскопије уочен још почетком 20. века, активан развој и примена инфрацрвене спектроскопије, као хемијске аналитичке методе, почиње тек четрдесетих година 20. века, конструкцијом првог комерцијалног оптичког, дисперзивног спектометра. Конструкција инструмента провобитно је подразумевала коришћење оптичке призме као дисперзивног елемента, да би од половине педесетих године 20. века почела и употреба дифракционих решетки. Комерцијални дисперзивни инструменти омогућили су велики напредак у анализи ИЦ зрачења и убрзо постали једна од главних карактеризационих техника сваке хемијске лабораторије. Данас, инфрацрвена (ИЦ) спектроскопија представља једну од најважнијих аналитичких техника, а њена предност се огледа у могућности њеног коришћења за испитивање готово свих врста узорака, у различитим стањима (течности, раствори, пасте, прашкасте супстанце, филмови, влакна, гасови итд.). [111]

5.2.1. Мајкелсонов интерферометар

У раним годинама 19. века поклања се и све већа пажња проучавању светлости, електрицитета и магнетизма. Јављају се идеје о магнетном и електричном пољу, као и о њиховој међусобној повезаности. Закључено је да се електромагнетни таласи простиру тачно одређеном брзином која одговара брзини светлости. Прочавајући брзину светлости и покушавајући да нађе експериментални метод којим би било могуће прецизно мерити брзину светлости Алберт А. Мајкелсон (*Albert Abraham Michelson*) конструисао је први интерферометар (Слика 5.4). Мајкелсонов интерферометар, као и спектрофотометар, мери излазну енергију која је модулисана материјалом који се нађе између извора зрачења и детектора али се као излаз, уместо спектра, генерише интерферограм.

Интерферометар се састоји од два, међусобно управна, равна огледала и од делитеља снопа (енг. *beamsplitter*). Једно огледало је фиксно, а друго има могућност кретања-покретно огледало. Зрачење са ИЦ извора бива усмерено ка делитељу снопа, који у идеалном случају омогућава трансмисију и рефлексију једнаким делова зрачења. Зрачење из извора, фокусирано колиматором, пада на посребрено огледало (делитељ снопа на шематском приказу) које га једним делом одбија (рефлектује), а делом трансмитује (пропушта). Одбијени зраци путују ка фиксном огледалу (дужина пута одређена је дужином крака Z_1), од кога поново бивају рефлектовани и враћени, за исту дужину пута, ка делитељу снопа. Одбијени снап дакле прелази пут дужине $2Z_1(2L)$. На исти начин, пропуштени зраци путују дуж другог крака интерферометра (Z_2) и након рефлексије од покретно огледало бивају враћени ка делитељу снопа. Како покретно огледало може да врши кретање дуж x правца, дужина крака Z_2 може да варира за вредност x у односу на неку почетну дужину L , па је укупна дужина пута коју пређе пропуштен зрак $2Z_2 = 2(L+x)$. Дакле, две половине зрака се након рефлексије од огледала (фиксног и покретног) поново враћају на делитељ снопа, где долази до њихове рекомбинације и интерференције, а излазни зрак интерферометра пролази кроз узорак. Након интеракције излазног снопа интерферометра са узорком, снап зрачења се фокусира на детектор. [112,113]



Слика 5.4. Шематски приказ Мајкелсоновог интерферометара у ФТИР спектрометру[112]

1949. године, астрофизичар Питер Фелгет (*Peter Berners Fellgett*) користи интерферометар за мерење светлости небеских тела и први пут, уз помоћ математичке методе- Фуријеове трансформације (ФТ), на основу интерферограма, добија спектар. Комбинација интерферограма и Фуријеове трансформације отвара могућност развоја потпуно новог приступа у аквизицији инфрацрвених спектра и развој нове ИЦ спектроскопске методе, данас познате под називом Фуријеова трансформациона инфрацрвена спектоскопија (ФТИР, енг. *Fourier transform infrared spectroscopy*). Примена Фуријеове трансформације омогућила је конверзију интерферограма у спектар али је у то време било потребно веома много време да се она изврши. Због спорих, скувих и великих рачунара било је потребно и до 12 сати да се на основу интерферограма добију инфрацрвени спектри па се ова техника примењивала само за проблеме које није било могуће решити дисперзивним техникама. Све до развоја брзих дигиталних рачунара и одговарајућих алгоритама није било могуће реализовати комерцијалну примену ове технике.[109,111,113]

Касних 60-тих година, са развојем микропроцесора који су могли да подрже алгоритам за извођење брзе Фуријеове трансформације (ткз. "Cooley-Tukey" алгоритам, из 1966. године), почиње и развој комерцијалних ФТИР спектрометара. Данас је напредак технологије омогућио не само брже, економичније и мање ФТИР спектрометре већ и развој ФТИР микроспектроскопских система који комбинују оптичке микроскопе и ФТИР спектрометре.[111]

5.2.2. Принцип рада и основне компоненте ФТИР спектрометра

ФТИР спектрометар је инструмент којим се врши аквизиција спектра у региону од блиског до далеког инфрацрвеног зрачења. Уместо дифракционе решетке ФТИР спектрометри користе интерферометар који омогућава, на основу одзивног сигнала

анализираног узорка, генерисање интерферограма, који се даље уз помоћу Фуријеове трансформације преводи у спектар датог узорка. Математичка трансформација (Фуријеова трансформација) добијеног интерферограма директно даје интензитет пропуштеног зрака у зависности од фреквенције, односно ИЦ спектар узорка. За разлику од дисперзивних иструмената, ФТИР спектрометри покривају цео ИЦ регион симултано, односно прикупљају информације о свим таласним дужинама истовремено. Када се спектар снима коришћењем дисперзивног ИЦ спектрометра свака тачка одговара пропуштеној светлости на датој фреквенцији, док сигнал који обезбеђује ФТИР техника садржи информације о комплетном ИЦ спектру узорка. Овај сигнал се Фуријеовом трансформацијом трансформише из домена времена у домен фреквенције у циљу добијања спектра. [109,111,113]

Сви савремени ФТИР спектрометри састоје се од следећих елемената:

1. Унутрашњег инфрацрвеног извора зрачења
2. Интерферометра - Мајкелсонов интерферометар
3. Детектора који је повезан са појачивачем сигнала
4. Компјутера, са одговарајућим софтвером за извођење Фуријеове трансформације и анализу добијеног спектра

5.2.3. Инструментација за ФТИР спектроскопију

За потребе истраживања у оквиру ове дисертације коришћен је ФТИР микроспектрометар приказан на слици 5.5, под називом *Spotlight 400 FT-IR Imaging System*, произвођача *Perkin Elmer, Италија*. Овај уређај комбинује могућности класичног ИЦ спектрометра и оптичког микроскопа, а у циљу повезивање оптичке слике узорка са одговарајућим ИЦ спектром или хемијском мапом узорка. Ово омогућава селекцију више интересних области на узорку, уз добијање одговарајућих спектралних мапа сваке од њих. Дигиталне слике узорка се снимају уз помоћу камере и могу се посматрати паралелно са снимљеним спектрима (спектралним мапама).

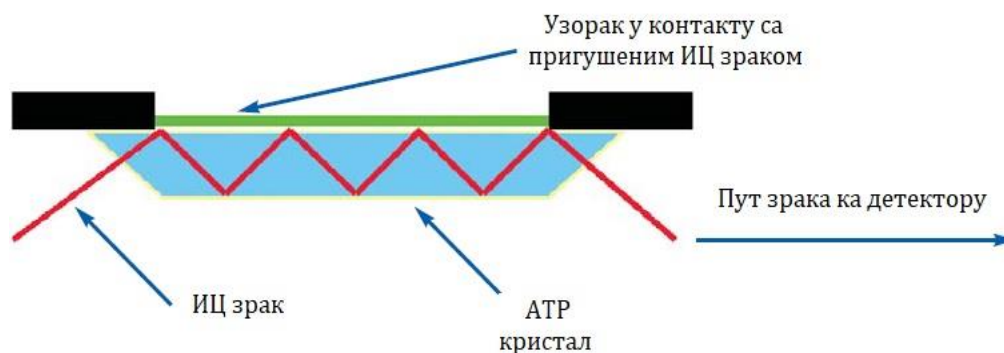
Микро ФТИР анализа се може вршити коришћењем техника трансмисије, трансфлексије (повезује апсорпцију и рефлексију) и атенуиране тоталне рефлексије (АТР).



Слика 5.5. ФТИР систем за микроспектроскопију (*Perkin Elmer FTIR Spotlight 400*), Нанолаб, Машински факултет, Универзитет у Београду

5.2.4. Атенуирана тотална рефлексја

Атенуирана (пригушена) тотална рефлексја (АТР) је техника интерне рефлексје у којој сноп ИЦ зрачења пролази кроз унутрашњи рефлексциони елемент (ИРЕ) и узорак. ИРЕ елемент (енг. *Internal Reflection Element, IRE*) је АТР кристал који има облик призме или неки други геометријски облик. Овај кристал има велики индекс рефракције (већи од индекса рефракције испитиваног узорка) и пропушта ИЦ зраке. Кристал омогућава потпуну рефлексју зрака једном или више пута, при чему само површински (еванесцентни) таласи (део ИЦ зрачења) долазе у контакт са узорком. Зрак се одбија између узорка и кристала стварајући спектар узорка на основу дела апсорбованог зрачења од старне узорка. Након рефлексје од површине узорка (рефлектујући се више пута од горње и доње површине АТР кристала), део енергије ИЦ зрачења бива изгубљено и то на таласним дужинама на којима испитивани узорак апсорбује. Техника интерне рефлексје ради на принципу мерења промена које се јављају у укупном унутрашњем рефлектованом ИЦ зраку, када површински ИЦ зрак долази у контакт са узорком. (Слика 5.6)



Слика 5.6. Принцип атенуиране тоталне рефлектансе [114]

5.3. Микроскопија атомским/магнетним силама (АФМ/МФМ)

Развој и напредак технологија отворио је пут ка истраживању феномена и манипулацији материјалима на атомској, молекуларној и макромолекуларној скали. Нанотехнологије омогућиле су дизајнирање, карактеризацију, производњу и примену структура, направа и система, уз контролу облика и величина, на нанометарској скали. Овакав приступ је, између осталих, омогућио и развој групе техника која се једним именом назива Скенирајућа сондна микроскопија (СПМ, енг. *Scanning Probe Microscopy*). За разлику од оптичке микроскопије, која као оруђе за посматрање морфологије неког узорка користи светлост, СПМ као оруђе користи физичку сонду. Главни представници СПМ техника су:

1. Скенирајућа тунелска микроскопија (СТМ, енг. *Scanning Tunneling Microscopy*)
2. Микроскопија атомских (међуатомских) сила (АФМ, енг. *Atomic Force Microscopy*)
3. Микроскопија магнетних сила (МФМ, енг. *Magnetic Force Microscopy*)

Први уређај из ове групе настао је 1981. године, а заслужни за овај изум су научници Герд Биниг (нем. *Gerd Binnig*) и Хајнрих Рорер (нем. *Heinrich Rohrer*). Уређај је назван Скенирајући тунелски микроскоп (СТМ) јер је принцип рада заснован на квантномеханичком феномену тунеловања електрона.

Тунеловање електрона се региструје као струја тунеловања која почиње да тече између површине узорка и скенирајуће сонде, док се сонда одржава неколико ангстрема изнад површине. СТМ, на основу локалне густине електронских стања у материјалу, креира дводимензионални и тродимензионални приказ испитиване површине. Сходно природи сила интеракција између сонде и површине испитиваног материјала, СТМ зависи од електричне проводности узорка те овом методом могу да се испитују само проводни или полупроводни материјали.

Решење за превазилажење ограничења СТМ уређаја долази 1986. године, из ИБМ лабораторије у Цириху, од групе научника на челу са Бинигом (нем. *G.Binnig, K. Quate, K.Gerber*). Наведена група конструисала је микроскоп чије су основне силе интеракције, између одговарајуће физичке сонде и испитиваног материјала, ван дер Валсове интеракције. Како ове интеракције не зависе од проводности материјала овом техником се могу испитивати и непроводни материјали.

Микроскоп користи посебно дизајниране сонде које се састоје од шиљка (врх, тип) постављеног на слободни крај микроносача (конзола, кантилевер). Скенирање узорка заснива се на превлачењу сонде по или у непосредној близини површине узорка, а слика се формира на основу промене угиба кантилевера односно промене положаја сонде (шиљка) Промена положаја сонде условљена је силама интеракције између атома материјала шиљка и материјала узорка. Слика површине испитиваног узорка генерише се скенирањем интересне регије од тачке до тачке, на основу којих се коначна слика реконструира спајањем тачака у ред (линију), а потом суседних редова (линија) у дводимензионални приказ (површину). Због природе интеракције сонде са узорком овом техником се врше мерења како у условима стандардне атмосфере, тако и у условима вакуума, атмосфере различитих гасова и у течностима.

Снимци добијени микроскопијом атомских сила омогућавају мерења свих величина, како геометријских тако и физичких (електричне, магнетне и механичке особине узорка) што представља корак напред у карактеризацији, у односу на електронску микроскопију.

Први АФМ је радио у такозваном контактном моду (енг. *Contact mode*), који подразумева непосредно превлачење и контакт сонде са површином узорка. Користи се за мерење одбојних ван дер Валсових сила, зато што се шиљак налази у сталном контакту са површином узорка (одбијање је последица преклапања електронских орбитала). Током скенирања узорка, услед утицаја његове топографије на кретање сонде, долази до помераја сонде у односу на почетни, равнотежни положај. Добијени померај представља сигнал повратне спреге, која за циљ има одржавање константног растојања сонде и површине узорка. С обзиром на то да је сонда у директном контакту са површином, ниво статичког сигнала је сколон шуму, па крутост конзоле мора да буде мања од константе крутости која држи атоме на окупу. Такође овај режим рада подразумева испитивање релативно глатких и тврдих материјала, како би се спречило оштећење сонде при скенирању. Нешто касније развијен је и безконтактни мод (енг. *Non-contact mode*), где кантилевер слободно осцилира (малим амплитудама) изнад површине узорка. Праћењем промена у фази или амплитуди осциловања кантилевера, које су последица деловања атрактивно-репулзивних сила између атома сонде и атома узорка, и њиховим бележењем ствара се слика топографије површине. [115,116]

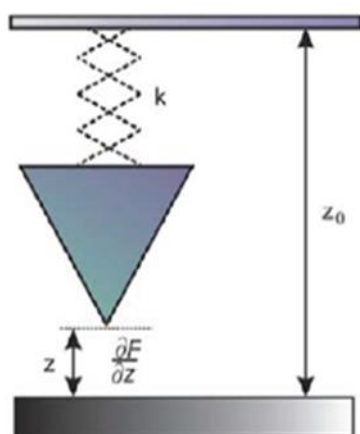
Следећи развијен режим (мод) је спрега претходна два мода и назива се полуконтактни мод (енг. *Tapping mode, Intermited contact mode*). Овај мод је уједно ји основа динамичког рада АФМ, као и подтехнике МФМ, која је коришћена за потребе карактеризације

материјала у оквиру ове дисертације. Полуконтактни мод комбинује предности контактнoг и безконтактнoг режима, а омогућава добијање слика високе резолуције уз очување интегритета како сонде тако и узорка. При нормалним атмосферским условима на већини материјала се ствара слој течности који знатно отежава одржавање сонде довољно близу површине, како би кратко дoметне силе могле да буду детектоване, уз истовремено спречавање њеног „лепљења“ за површину узорка. Управо, како би се превазишао наведени проблем, развијен је полуконтактни мод односно динамички контактни режим. У овом моду конзола осцилује фреквенцијом која је једнака или је приближно једнака његовој резонантној фреквенцији (уз помоћ пиезоелектричног елемента), а АФМ слика се добија снимањем сила интеракција односно сила наизменичних контаката врха са површином узорка. Силе интеракције (ван дер Валсове, електростатичке, дипол-дипол интеракције и сл.) проузрокују опадање амплитуде осцилација како се врх конзоле приближава узорку. Корекциони механизам користи пиезоелемент за контролу висине конзоле изнад узорка и тиме се одржава жељена амплитуда осциловања сонде у току скенирања. Услед атрактивно-репулзивних сила које делују на сонду, у сваком периоду осцилације сонда ће додирнути узорак. [116,117]

Овај мод има могућност да, поред топографије, мери и промене у фази осциловања сонде. Промене у фази осциловања класичне сонде су условљене међуатомским силама, односно променама у структури узорка. Међутим, промена фазе и амплитуде осциловања сонде, уколико је сонда обложена одговарајућом магнетном превлаком, биће показатељ промене у магнетним особинама површине испитиваног материјала, што је уједно и основни принцип на којем се заснива микроскопија магнетних сила (МФМ).

5.3.1. Микроскопија магнетних сила, МФМ

Микроскопија магнетних сила је посебан начин рада микроскопа атомских сила. Ова техника користи магнетну сонду која се доводи у непосредну близину узорка и интерагује са магнетним пољем које се јавља у близини његове површине. Јачина локалних магнетостатичких интеракција одређује вертикално померање сонде у току снимања узорка. МФМ је представљена недуго након проналаска АФМ и веома брзо је постала популарна захваљујући високој резолуцији слике, без потребе за посебном припремом узорака или специјалним амбијенталним условима.



Слика 5.7. Поједностављен модел сонде као опруге [116]

Микроскопија магнетних сила подразумева испитивање магнетних особина материјала употребом физичке сонде, обложене материјалом који има способност намагнетисања. Како користи полуконтактни мод рада, сонда и њено кретање се могу апроксимирати опругом која осцилира у присуству магнетне силе. Овај поједностављен модел је приказан на слици 5.7, при чему је:

z - растојање сонде (шиљка) од узорка

z_0 – растојање кантилевера од узорка

F – магнетна сила, која се јавља између намагнетисане сонде и узорка

k – крутост опруге датог модела

Фреквенција осциловања може се представити као систем слободних хармонијских осцилација при чему је резонантна фреквенција исказана изразом:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{ef}}{m}} \quad (5.3.1.1)$$

где k_{ef} и m представљају ефективни коефицијент крутости и ефективну масу целог система (кантилевер и сонда). Из овога следи да се ефективна крутост целог система као опруге може разложити на следеће две компоненте:

$$k_{ef} = k - \frac{\partial F}{\partial z} \quad (5.3.1.2)$$

где k представља крутост кантилевера као опруге, а извод силе по растојању од узорка $\partial F / \partial z$ (градијент силе) може се посматрати као крутост интеракције опруге, који је стационаран само приликом једног периода осцилације. Док се сонда приближава површини узорка, овај извод ће се мењати само због промене самог растојања узорка и врха сонде. Заменом формуле (5.3.1.2) у формулу (5.3.1.1), добија се следећи израз:

$$f = f_0 \sqrt{1 - \frac{\frac{\partial F}{\partial z}}{k}} \quad (5.3.1.3)$$

где је f_0 фреквенција слободног осциловања кантилевера, под условом да не постоји интеракција између сонде и површине узорка.

Постоје два начина на који се може одређивати резонантна фреквенција:

1. мерењем промене амплитуде
2. мерењем промене фреквенције

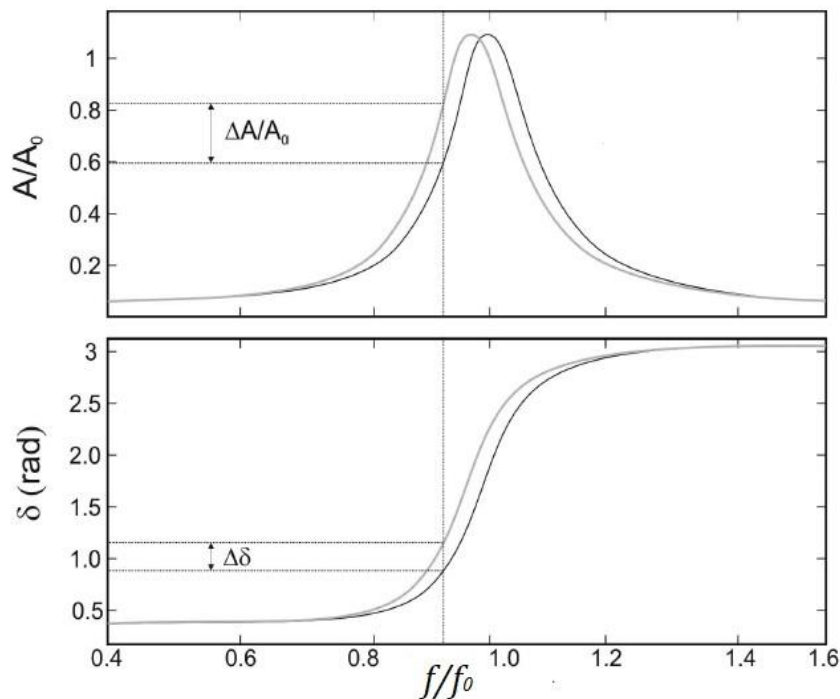
Мерење промене амплитуде се базира на принуди кантилевера да осцилира на датој фреквенцији, која је виша од резонантне фреквенције самог кантилевера што за последицу има да промене резонантне фреквенције доводе до помераја сонде (шиљка). На слици 5.8 (горњи график) представљен је одзив сензора у одсуству поља Ван дер Валсових сила и магнетног поља узорка (тамнија линија). Светлија линија означава последичну промену амплитуде која се одвија у присуству градијента поља сила. У динамичком режиму рада сензор се побуђује фреквенцијом која је блиска резонантној, а мерење градијента силе спроводи се посредно, кроз мерење промене амплитуде или фазе до које долази услед присуства поља сила.

Мерење промена фреквенције се изводи побуђивањем кантилевера на осциловање на сопственој резонантној фреквенцији ω_0 , при чему се повратном спрегом контролише амплитуда осциловања. Тачне вредности овог режима могу бити очитане FM демодулатором. (слика 5.8, доњи график).

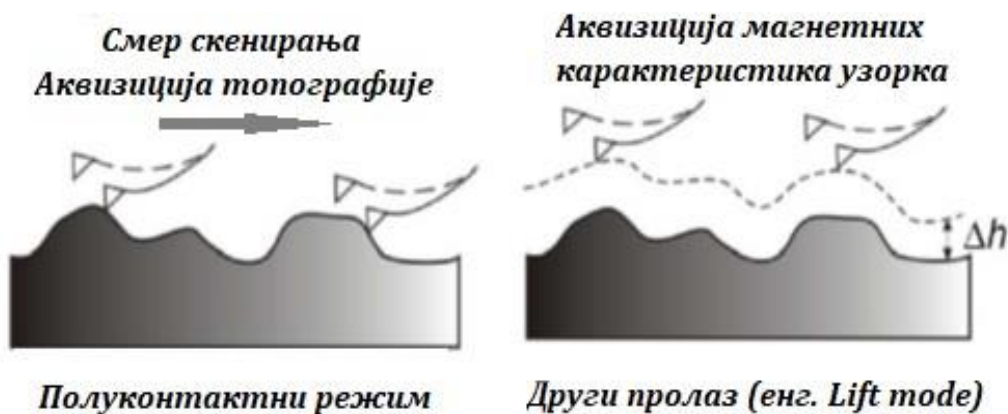
МФМ генерише слике на основу градијента магнетног поља али потенцијалне силе интеракције сонде и узорка нису само магнетног карактера, те се морају узети у разматрање. Силе које делују, поред магнетних (ван дер Валсове, капиларне...) су такозане силе дугог домета и опадају са растојањем сонде од узорка. У циљу њихове елиминације МФМ техника подразумева методу два пролаза. Ова метода је проширење

динамичког рада уређаја, а настала је и као решење проблема неједнаке удаљености сонде од површине узорка што је за последицу имало неједанке градијенте магнетног поља. [117–119]

Метода два пролаза подразумева прво аквизицију профилне линије површине узорка (топографије, у полуконтактном режиму), а затим удаљавање сонде (подизање за неку задату вредност по z оси, такозвани *Lift mode*) и мерење градијента магнетних сила кретањем по истој, претходно запамћеној путањи то јест профилној линији површине узорка. Удаљавањем сонде од површине испитиваног материјала раздваја се утицај ван дер Валсових сила од утицаја магнетних сила које спорије опадају са растојањем. (слика 5.9)



Слика 5.8. Амплитудна и фазна карактеристика кантилевера у функцији фреквенције осциловања [119]



Слика 5.9. Метода два пролаза. Први пролаз врши аквизицију топографије узорка, а други пролаз мерење градијента магнетног поља (преузето и прерађено из [117])

5.3.2. Инструментација за АФМ/МФМ карактеризацију

Нанокарактеризација узорака урађена је на инструменту JSPM 5200, познате фирме JEOL из Јапана (слика 5.10). JSPM 5200 је скенирајући сондни микроскоп који омогућава карактеризацију материјала са све три споменуте технике (СТМ, АФМ и МФМ), пружајући могућност снимања топографије узорака али и мерење различитих физичких величина. Поред стандардних радних режима, који укључују и ФФМ (Микроскопију силама трења, енг. *Friction force microscopy, FFM*) и фазни режим, JSPM 5200 има могућност и надоградње опционалних режима који покривају широк дијапазон расположивих мерења као што је мерење површинског потенцијала, вискоеластичности и магнетне силе. Узорке је могуће снимати у амбијенталним условима, у вакууму, контролисаној атмосфери или течностима.



Слика 5.10. Скенирајући сондни микроскоп, ознаке JSPM 5200, произвођача JEOL из Јапан (Нанолаб, Машински факултет у Београду)

Табела 5.4. Основе карактеристике уређаја JSPM 5200

Резолуција	АФМ: атомска резолуција СТМ: атомска резолуција
Систем дрифт	0.05 nm/s или мање
Мерни режими (АФМ)	АФМ контактни мод АФМ динамички мод (AC mode), МФМ Без контактни мод (FM mode) СТМ мод
Опсег скенирања	XY : 0 to 20 μm (стандардни скенер) резолуција: 25 bits (са offset) Z : 0 to 3 μm (стандардни скенер) резолуција: 21 bits (gain $\times 32$)
Величина узорка	Могућност до 50 mm \times 50 mm \times 5 mm Стандардни: 10 mm \times 10 mm \times 3 mm

6. АНАЛИЗА И ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА

6.1. Спектроскопска карактеризација нанокompatитних материјала

6.1.1. ИЛТ 350 спектрофотометар: протокол аквизиције података и резултати

Испитивање оптичких својстава нанокompatитних материјала рађено је спектрофотометром ИЛТ 350, (детаљне карактеристике уређаја дате у табели 5.3, поглавље 5.1.1), у опсегу од 380 до 780nm, односно у домену видљивог спектра електромагнетног зрачења. Добијени подаци се накнадно обрађују комплементарним програмом, под називом Luxmeter 1.0.2. Карактерисано је пет узорка, четири синтетизована ПММА-С₆₀ композита и пети, референтни узорак, израђен од основног полимерног материјала, ПММА. Нанокompatитни материјали у даљем тексту имаће ознаке по концентрацији фулерена:

1. Ознака 0,025 - материјал 0,025 mas% + полимер (ПММА)
2. Ознака 0,050 - материјал 0,050 mas% + ПММА,
3. Ознака 0,075 - материјал 0,075 mas% + ПММА,
4. Ознака 0,100 - материјал 0,100 mas% + ПММА,
5. Ознака ПММА - чист полимерни материјал

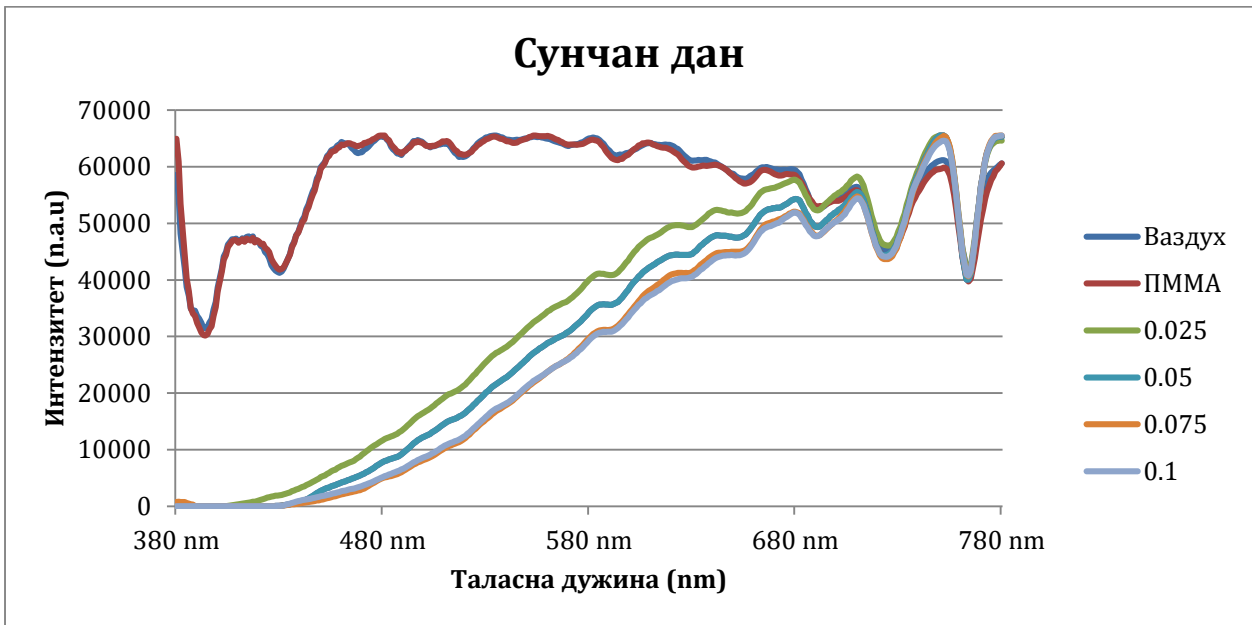
За потребе фиксирања и осигуравања хоризонталног налегања узорка на мерни отвор уређаја коришћен је држач узорка (сталак) приказан на слици 6.1. Пре сваког мерења снимано је и референтно мерење амбијенталних услова.



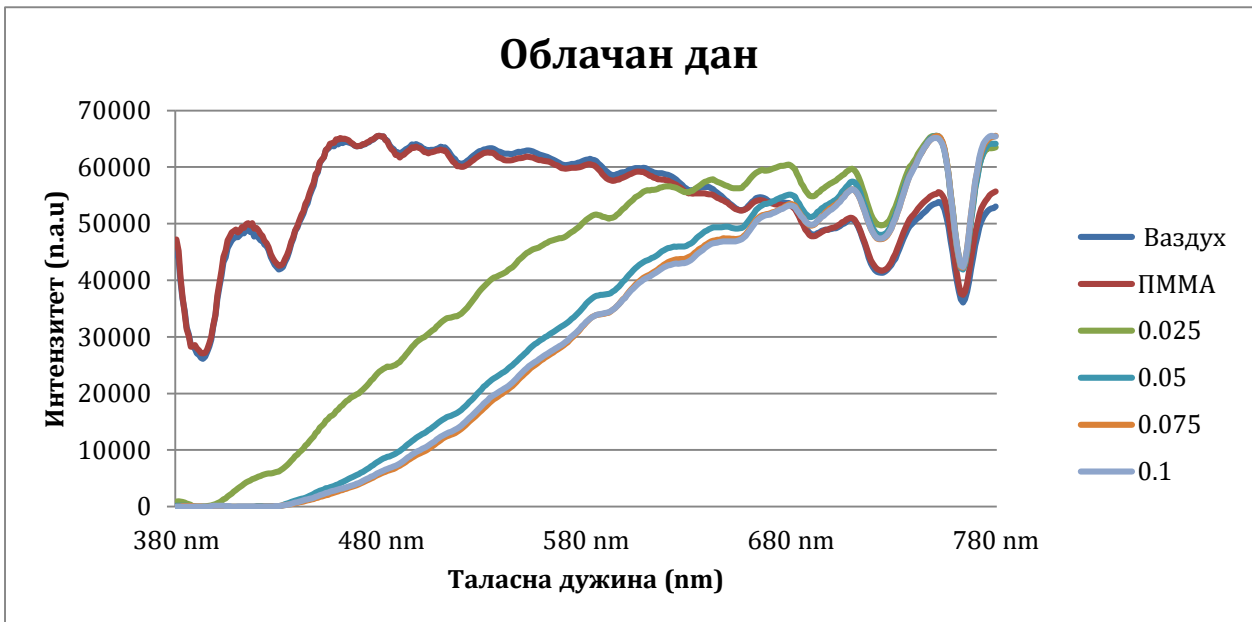
Слика 6.1. Држач узорка коришћен за снимања ИЛТ350 спектрофотометром

За сваки узорак мерења су рађена под условима изложености узорка директној сунчевој светлости (сунчан дан, у подне) и изложености индиректној сунчевој светлости, под углом од 60 степени, као и при облачном времену.

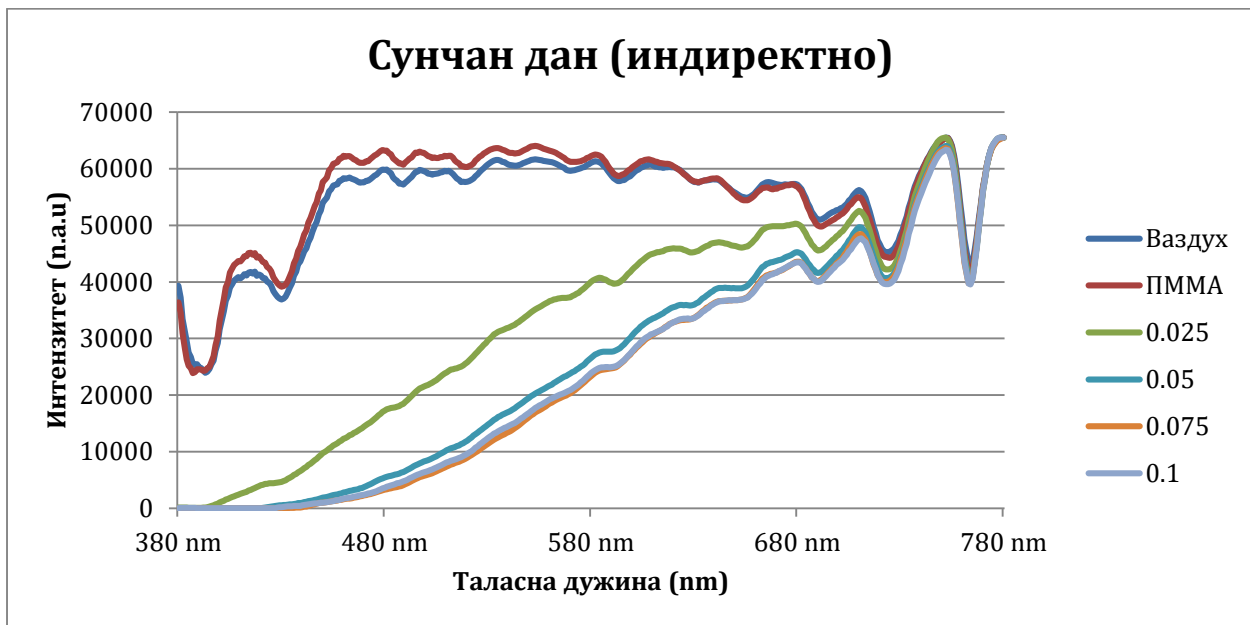
Карактеристике нанокompatитних материјала испитиване су и под различитим амбијенталним осветљењем, која се најчешће користе у радном и затвореном животном простору (халоген светло и флуоресцентно (неонско) светло), као и под утицајем светлости беле ЛЕД диоде. Добијени резултати наведених снимања приказани су на сликама од 6.2 до 6.7.



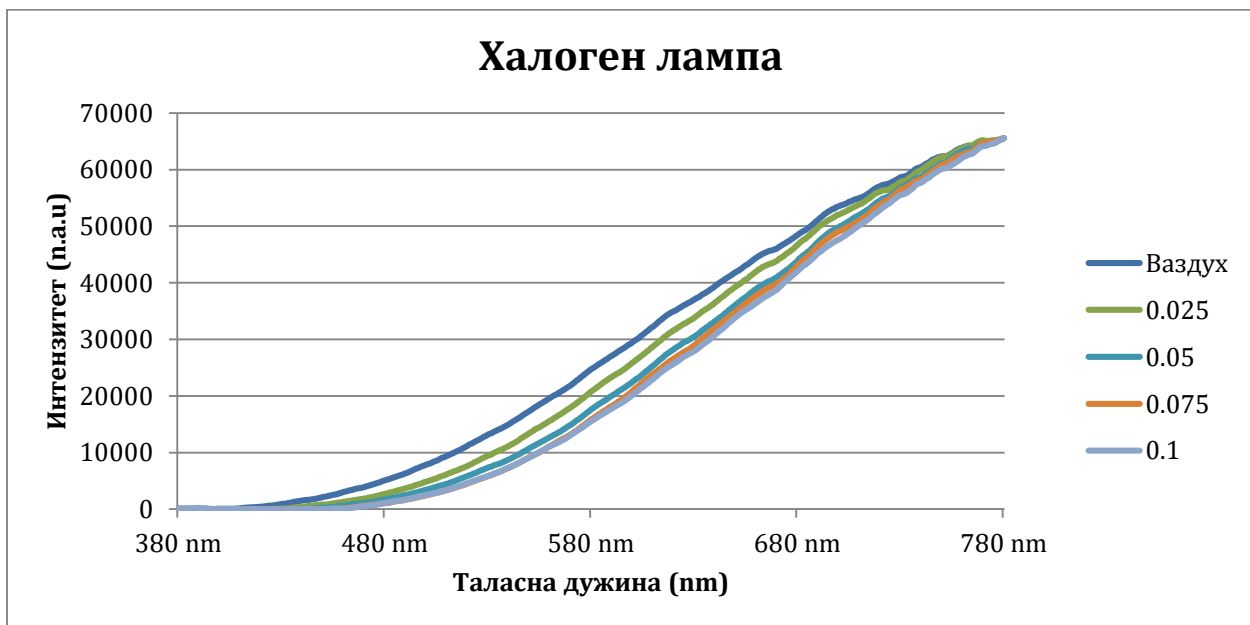
Слика 6.2. Спектралне карактеристике сунчеве светлости (сунчан летњи дан, мерење око 12h) детектоване спектрофотометром, пре и након трансмисије кроз ПММА и 4 нанокompозитна материјала



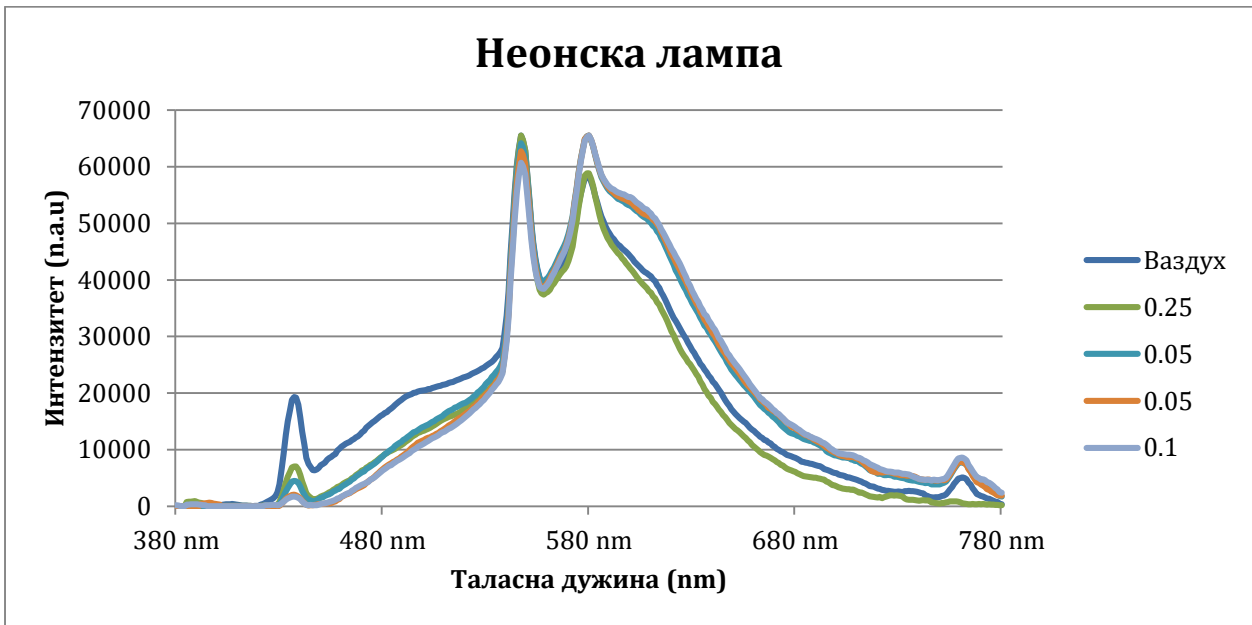
Слика 6.3. Спектралне карактеристике сунчеве светлости детектоване (облачан летњи дан, мерење око 13h после подне) спектрофотометром, пре и након трансмисије кроз ПММА и 4 нанокompозитна материјала



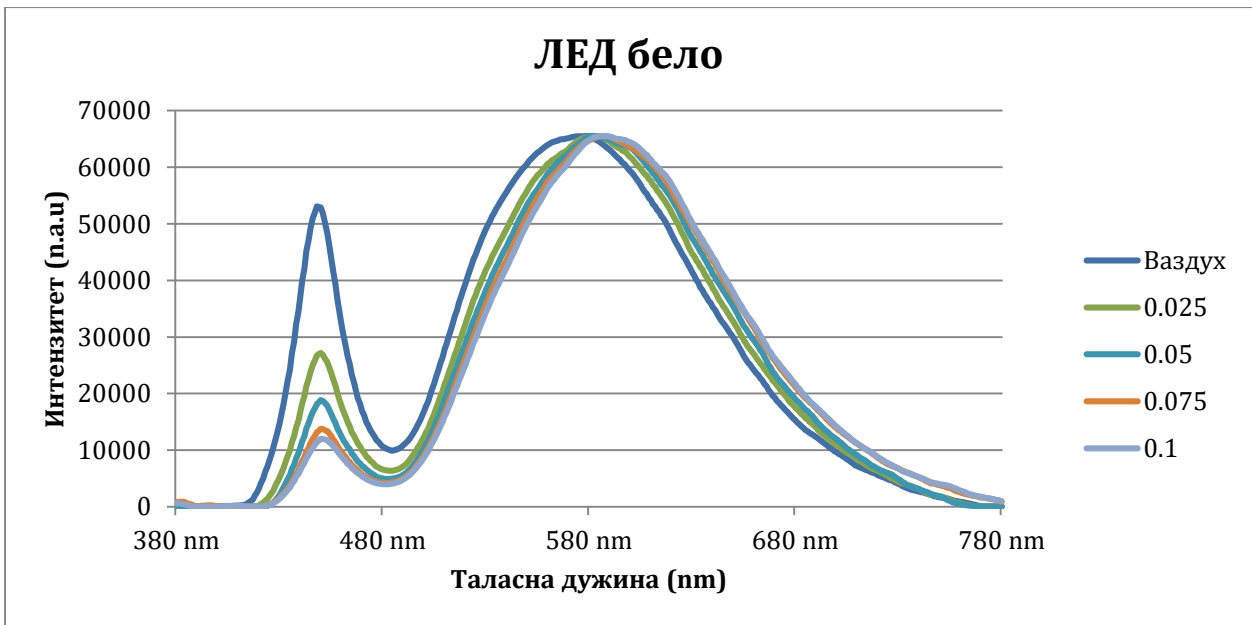
Слика 6.4. Спектралне карактеристике сунчеве светлости детектоване (сунчан летњи дан, мерење око 15h после подне под углом од 60°) спектрофотометром, пре и након трансмисије кроз ПММА и 4 нанокompозитна материјала



Слика 6.5. Спектралне карактеристике светлости халоген лампе, пре и након трансмисије кроз ПММА и 4 нанокompозитна материјала



Слика 6.6. Спектралне карактеристике светлости неонске лампе, пре и након трансмисије кроз ПММА и 4 наноконтропозитна материјала



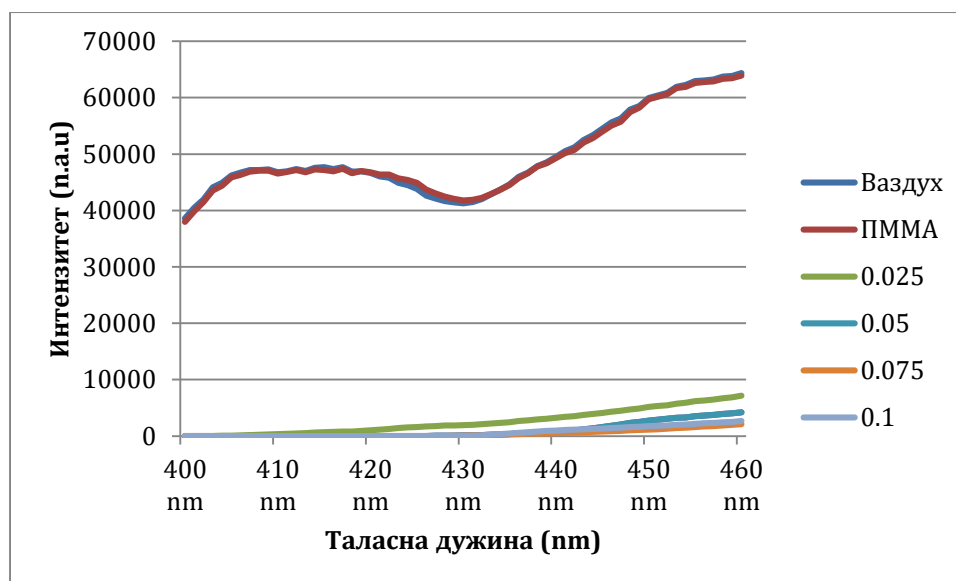
Слика 6.7. Спектралне карактеристике светлости беле ЛЕД лампе, пре и након трансмисије кроз ПММА и 4 наноконтропозитна материјала

6.1.2. Анализа и дискусија резултата ИЛТ 350 спектрофотометра

Фотометрија нам омогућава проучавање карактеристика извора зрачења у области видљивог дела ЕМ спектра. За разлику од физичких величина које користе енергетску анализу светлости, фотометријске величине вреднују светлост на основу осетљивости људског ока.

Мерењем спектралних карактеристика светлости након проласка кроз основни или наноконтропитни материјал, уз помоћ спектофотометра/колориметра, добијају се информације о спектралном саставу трансмитоване светлости у односу на уопштени модела сензитивности људског ока. (ЦИЕ стандард, односно ЦИЕ стандардни посматрач). На овај начин добијене фотометријске величине описују оптичка својства материјала, чиме се проверава да ли светлости након проласка кроз наноконтропитни материјал има спектрални састав приближно једнак спектралном саставу светлости која највише одговара људском оку. Ове карактеристике су важне јер нам говоре да ли материјал, било при дневном било при вештачком осветљењу, омогућава добру оштрину вида, виђење предмета у природној боји и брзину опажања, као и да ли омогућава адекватну заштиту оку. Осветљење има важан физиолошки утицај на нервни систем и на активацију метаболичких процеса, као и бројне друге функције унутар организма и зато је важно да трансмитована светлост кроз оптички филтер, односно наноконтропитни материјал намењен за израду оптичког помагала буде одговарајућих карактеристика.

На основу добијених резултата (спектралне карактеристике трансмитоване дневне светлости приказане на сликама од 6.2 до 6.4) уочава се значајно пригушење интензитета упадне светлости, у спектралном опсегу који припада штетном високоенергетском плавом светлу (400-455). Такође се види да до антенуације долази без обзира на доба дана као и на услове изложености. Увећан приказ релативног спектралног интензитета у функцији таласне дужине, у опсегу штетног високоенергетског плавог светла (400 до 455), за сунчан дан дат је на слици 6.8.



Слика 6.8. Релативни интензитет дневне светлости након проласка кроз основни и наноконтропитне материјале, у опсегу таласних дужина од 400 до 460 nm

Са приказаних спектра на слици 6.8 уочава се да сва 4 нанокомполитна материјала вишеструко смањују интензитет трансмитоване светлости у домену од 400 до 460nm и то са почетних вредности, у распону од 40000 до 65000 п.а.у., на вредности испод 15000 п.а.у. Посматрајући спектре приказане на сликама 6.2 до 6.4 може се видети да са повећањем концентрације фулерена у ПММА расте и способност атенуације светлости у домену плавог, али и зеленог спектра. Уочавају се разлике у степену трансмисије између материјала, односно материјал са најмањом концентрацијом наноматеријала (ознаке 0,025) показује слабије пригушење у области највеће осетљивости људског ока (од 507 до 555 nm), што је од изузетног значаја за даљу анализу и одабир најповољније концентрације адираног наноматеријала.

Коришћењем спектрофотометра поред добијене спектралне расподеле светлости односно релативног интензитета осветљења у функцији таласне дужине аутоматски се израчунавају и други параметри као што су озрачење (радиометријска величина, E_e [W/m^2]), осветљеност (E_v [lx]), температура боје (T_{cp} [K]) и хроматске координате (x, y). Уопштени изрази на основу који се рачунају наведени параметри су дати једначинама од 6.1.2.1. до 6.1.2.4., уз напомену да су физичке величине означене индексом „e“ (од енергетске), а фотометријске са „v“ (од визуелне).

Израз за фотометријску величину осветљености, која подразумева меру густине светлосног флукса (интензитета светлости) који падне на неку површину је:

$$E_v = K_m \int_{380nm}^{780nm} E_{e\lambda}(\lambda) V(\lambda) d\lambda \text{ [lx]} \quad 6.1.2.1.$$

где је K_m максимална светлосна ефикасност зрачења при адаптацији за дневно светло ($K_m = 683 \text{ lm/W}$, то је константа која повезује фотометријске и физичке величине) а добија се на основу једначине:

$$K = \frac{\Phi_v}{\Phi_e} \text{ [lm/W]} \quad 6.1.2.2.$$

$E_{e\lambda}$ је спектрална густина озрачења пондерисана по таласној дужини, што тој физичкој величини даје фотометријски (субјективни) карактер.

$$E_{e\lambda}(\lambda) = \frac{dE_e(\lambda)}{d\lambda} \quad 6.1.2.3.$$

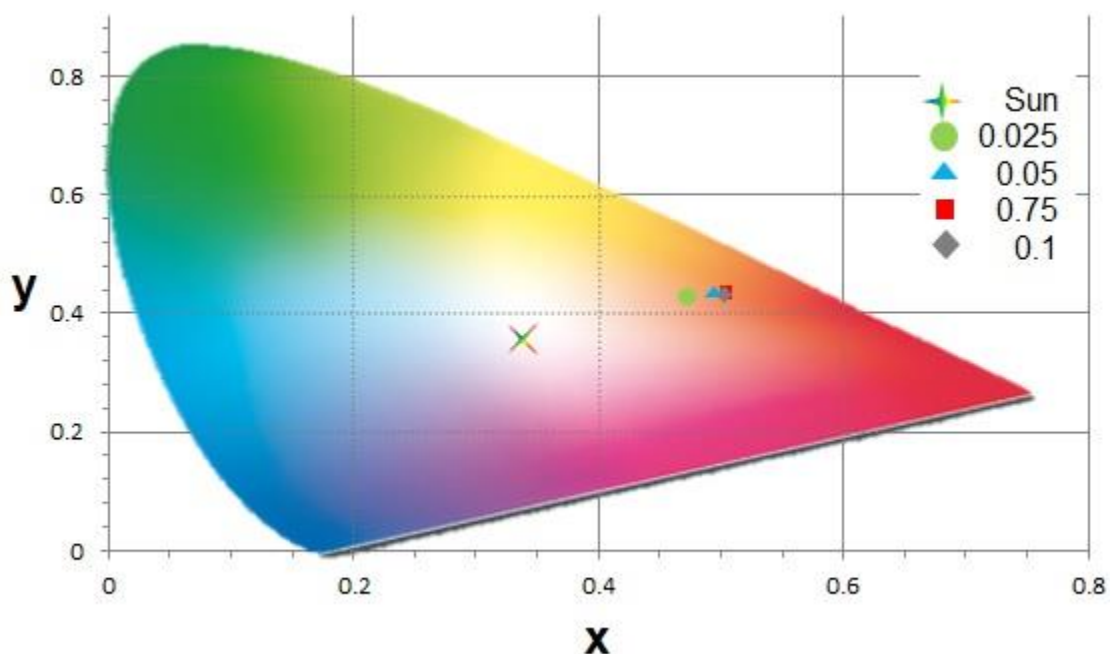
Израз за физичку величину еквиваленту фотометријској величини осветљености, озраченост је:

$$E_e = \frac{\Phi_e}{A} \text{ [W/m}^2\text{]} \quad 6.1.2.4.$$

Параметри добијени за мерења под директном и индиректном сунчевим зрачењем дати су у табели 6.1, а на слици 6.9 је приказан ЦИЕ дијаграм хроматичности за услове директне изложености сунчевом зрачењу.

Табела 6.1. Приказ фотометријских параметара и физичких величина сунчеве светлости пре и након интеракције са наноконтроитним материјалима

		Материјал					
		Ваздух	ПММА	0.025	0.05	0.075	0.1
Сунчан директно	Параметар						
	E_v	101615	93415.2	17334.1	8682.81	9472.06	11439.9
	T_{cp}	5211	5247	2669	2468	2240	2293
	R_a	93.19	93.36	92.29	90.62	89.8	90.83
	λ_d	567	566	583	584	585	585
	CIE-1931 x	0.3397	0.3388	0.4774	0.4979	0.5187	0.5125
	CIE-1931 y	0.3508	0.3507	0.4377	0.4432	0.4404	0.4394
E_e [mW/cm ²]	1.286	0.988	0.577	0.443	0.407	0.332	
Сунце индиректно	E_v	40338.9	26109.5	8455.67	6041.88	5634.99	4047.37
	T_{cp}	5088	5265	3106	2357	2159	2228
	R_a	93.43	93.67	93.71	91.37	89.85	90.23
	λ_d	570	565	580	585	586	586
	CIE-1931 x	0.3431	0.3384	0.4413	0.5059	0.5256	0.5194
	CIE-1931 y	0.3547	0.3521	0.4267	0.4391	0.4373	0.4396
	E_e [mW/cm ²]	0.634	0.578	0.272	0.232	0.193	0.168

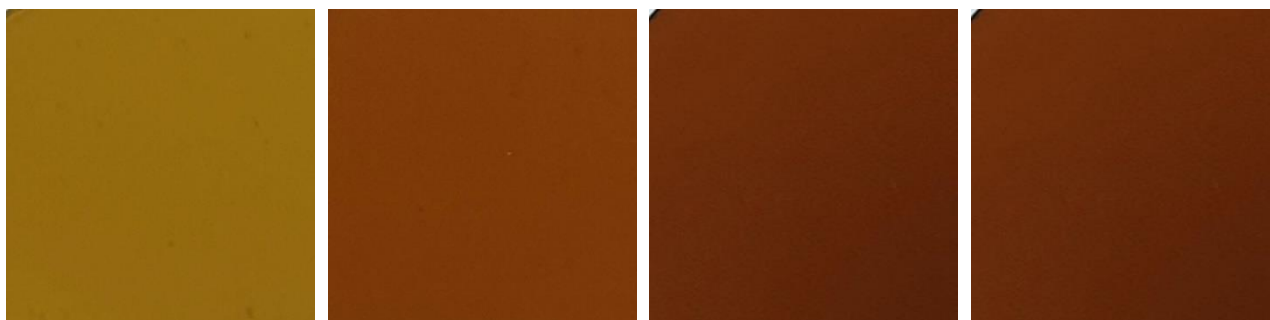


Слика 6.9. ЦИЕ 1931 дијаграм хроматичности, параметри добијену за директну изложност сунчевој светлости (табела 6.1)

На основу вредности из табеле 6.1 уочава се тренд смањења осветљености, зрачења и температуре боје светлости након проласка кроз наноконтроитне материјале. Осветљеност површине, у овом случају детектора уређаја, вишеструко се смањује након интеракције упадне светлости са наноконтроитним материјалима.

Уколико се упореде измерене вредности зрачења (величина $E_e[mW/cm^2]$), пре и након проласка светлости кроз све материјале, закључује се да основни полимерни материјал умањује почетне вредности параметра за око 10% (максимално 25% у случају директне изложености, услед велике рефлексије и саме површине материјала) док нанокмпозитни материјали доводе до пригушења иницијалног зрачења преко 50-60%.

Нанокмпозитни материјали са инкорпорираним фулеренима показују видљиву оптичку промену у боји материјала. Са порастом концентрације фулерена долази до затамњења материјала односно боја се мења од загасито жуте ка браон боји, што је у складу са литературним подацима као и досадашњим истраживањима материјала за контактна сочива. [66,72,73]



Слика 6.10. Карактеристична промена боје материјала у зависности од концентарције фулерена адираног у ПММА, материјал: А) 0,025, Б) 0,050, В) 0,075, Г)0,100

Из података представљених у табели 6.1 види се да са променом концентрације фулерена у нанокмпозитном материјалу долази и до промене температуре боје светла, што је очекивано с обзиром на већ поменуто жуто-браон пребојеност новодобијених материјала. Температура боје опада са порастом концентрације инкорпорираног наноматеријала, док постоје мања одступања овог тренда када се пореде концентрације 0,075 и 0,1. Температура боје и интензитет светлости (у случају нанокмпозитних материјала ова својства се односе на својства пропуштене светлости ка очним структурама), су веома значајни са аспекта стимулације лучења хромона и функционисања циркадијалног ритма организма. Плава светлост и бела дифузна светлост са великим уделом краткоталасног зрачења доказано сузбијају лучење мелатонина и утичу на стање поспаности односно будности. Нижа температура боје и смањен интензитет светлости симулирају стање сумрака и на тај начин спечавају инхибицију мелатонина. [95,96]

Уколико погледамо дијаграме релативног интензитета светлости у функцији таласне дужине за најчешће коришћене вештачке изворе светла (слике 6.5 до 6.7), уочава се исти тренд атенуације зрачења по свим таласним дужинама, а у зависности од концентрације фулерена. Ово је важно првенствено због чињенице да су вештачко осветљење и вештачки извори део свакодневнице, а код не тако малог броја људи представљају и већинске изворе зрачења током већег дела дана и ноћи. Како се показало да светлост има и одложене ефекте на циркадијални ритам, коришћењем нанокмпозитних материјала као заштитних филтер наочара током вечери и при коришћењу рачунара, мобилних телефона или током боравка у затвореном простору са вештачким осветљењем спречило би инхибицију мелатонина, а самим тим и негативне последице по циркадијални ритам.

Карактеризација нанокомполитних материјала коришћењем спектофотометра-колориметра омогућава и информације о особинама материјала са становишта њиховог дејства на перцепцију боја и генералне закључке у којој мери би такви материјали могли бити коришћени у сврху заштите очних структура, уз очување што природнијег визуелног приказа.

Репродукција боја је општи појам који описује способност неког извора светлости да пружи реалистичне, објективне информације о боји предмета који је осветљен тим извором, а у складу са сензитивношћу људског ока. Особине приказивања боје извора светлости не могу се тачно проценити визуелним прегледом извора светлости или површним испитивањем његове спектралне расподеле снаге (СПД), већ се за то користе одговарајући прорачуни које колориметри/спектрофотометри аутоматски израчунавају. Индекс репродукције (приказа) боје (*CRI*, енг. *Color Rendering Index*) тренутно је једина међународно призната метричка величина за описивање боја (стандарди ЦИЕ 1986, 1995) и интернационално је коришћена у индустрији расвете и осветљења.

CRI се дефинише као мера способности светлосног извора да „природно“ прикаже боју, која се добија при коришћењу познатог референтног светлосног извора, односно инкадесцентног светла или дневног светла. Израчунава се на основу разлика у хроматичности 8 ЦИЕ стандардних узорака боја (уз могућности и додатних 7) осветљених испитиваним светлосним извором и осветљених референтним светлосним извором исте температуре (ССТ). За сваки узорак добија се вредност *CRI* ознаке *R_i*, тако да је са *R_a* означена средња вредност свих 8 добијених вредности мерења. Мања просечна вредност разлике хроматичности даје већу вредност *CRI* индекса, тако да вредност *CRI* 100 представља најбољи и најприроднији приказ. За ССТ мање од 5000 К, за референтни извор се користи СПД зрачења црног тела, а за вредности веће од 5000 К користи се математички модел СПД дневног светла.

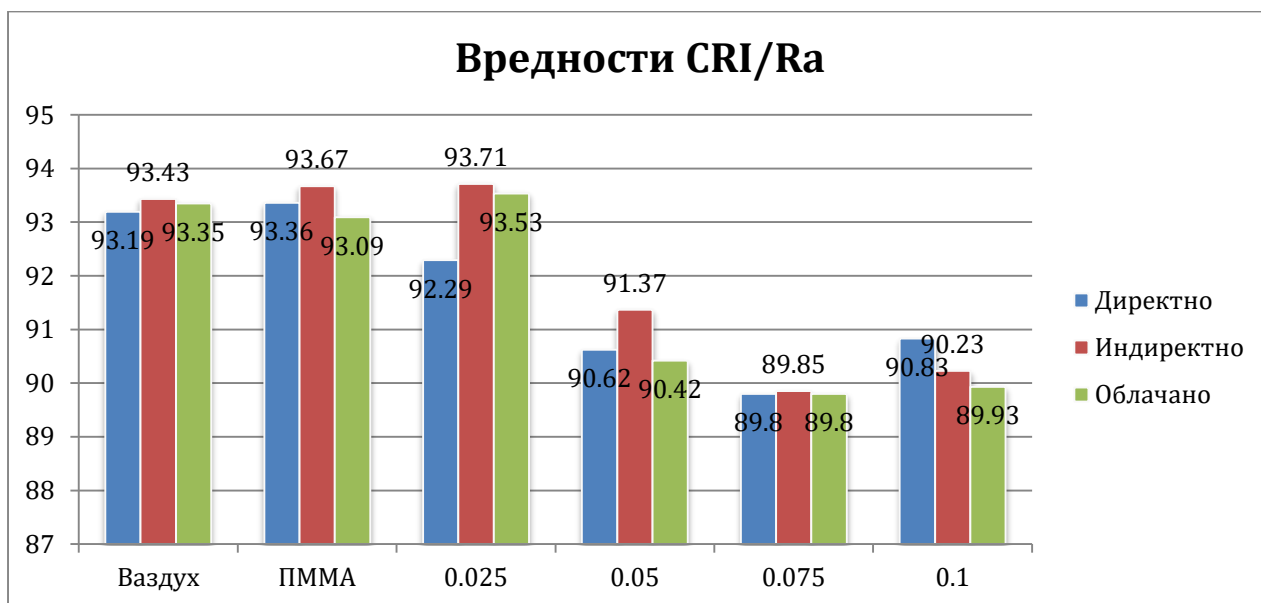
Инкадесцентне лампе имају вредност *CRI* индекса око 95, док флуоресцентне варирају од 60 до 80 у зависности од пуњења. Постоје и друге предложене методе [120] за процену репродукције боја али свака од метода поседује извесна ограничења. Све методе користе СПД светлосног извора, а већина користи и референце више различитих извора светлости као и референтни сет бојених узорака за илуминацију (приказаних на слици 6.11).



Слика 6.11. *CRI/R_a* тест узорци боја за процену *CRI/R_a* вредности (преузето са [121])

Табела 6.2. Табеларни приказ израчунатих CRI/Ra вредности (уз помоћ ILT 350 софтвера), за све материјале изложене директној сунчевој светлости

	Ваздух	ПММА	0.025	0.05	0.075	0.1
R1	91.88	92.2	92.41	91.49	90.34	91.22
R2	92.88	93.06	93.45	92.28	91.58	92.2
R3	94.4	94.3	95.03	93.42	92.83	93.22
R4	91.67	92.06	90.52	87.86	87.37	89.04
R5	91.53	91.84	90.62	89.05	87.79	88.85
R6	89.43	89.65	91.2	89.58	88.06	88.74
R7	96.05	96.06	94.89	92.5	92.96	94.12
R8	97.72	97.71	90.23	88.76	87.49	89.25
R9	92.39	93.42	75.12	72.88	69.93	73.36
R10	84.11	84.41	85.38	82.86	80.95	82.19
R11	88.91	89.38	88.88	85.76	84.19	86.18
R12	81.23	81.58	78.27	73.69	73.14	74.01
R13	90.91	91.23	91.87	90.72	89.55	90.46
R14	97.61	97.52	97.23	96.34	95.86	96.05
R15	93.93	94.31	89.46	88.11	87.39	88.64



Слика 6.12. Вредности Ra ПММА и наноконтролних материјала при излагању директној и индиректној сунчевој светлости као и у току облачног дана

Са графикана приказаних на слици 6.12. види се да са порастом концентрације опада и вредност индекса репродукције боја што је и очекиван резултат с обзиром на очигледну разлику у боји узорка. Такође се уочава да материјал са најнижом концентрацијом фулерена (0.025mas%) даје уопштено најбоље карактеристике, без значајног утицаја на вредности CRI. Ако посматрамо дијаграме, у зависности од интензитета светлости (доба дана и временских услова) примећујемо да су највећа одступања за вредности при директној изложености сунчевој светлости, како унутар категорија истог материјала тако и међу материјалима међусобно. Оно што се чини веома занимљиво јесте промена која се дешава код концентрације ознаке 0,1, која

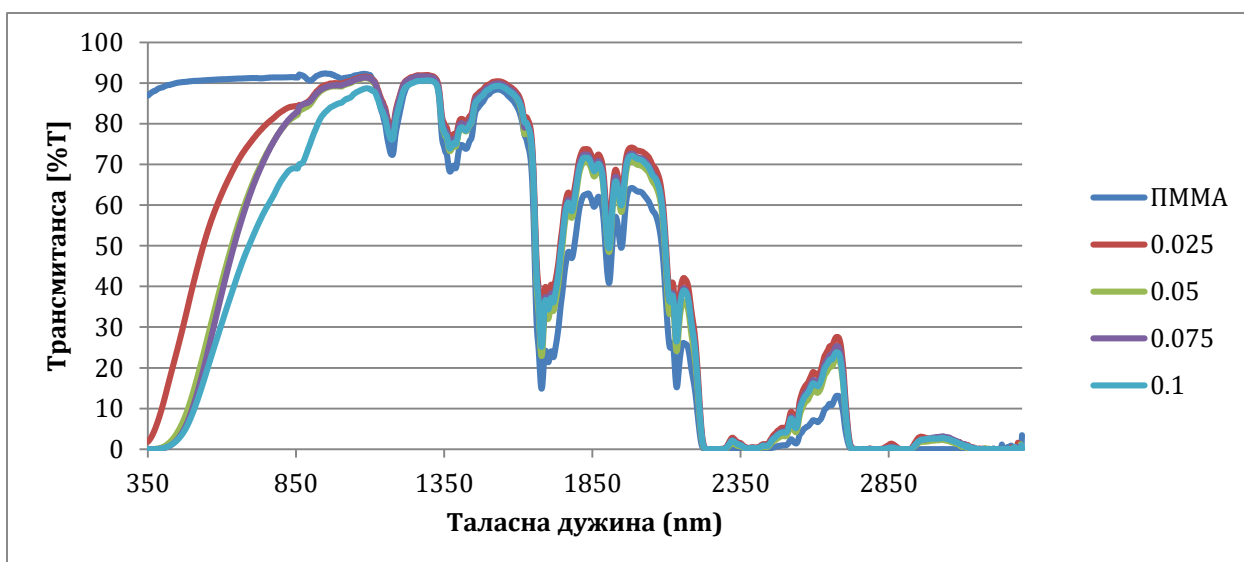
показује за нијансу боље вредности у односу на материјал ознаке 0,075, а код 0,075 уочава се уједначеност вредности без обзира на ниво светлости. Закључак би био да генерално материјал концентрације 0,025 даје најмања одступања и као такав представља најбољи избор, за све три врсте дневне изложености. Материјал 0,075, иако има највећа одступања у односу на основни материјал и даље задовољава високу вредност CRI, али се примећује одсуство промене то јест адаптације материјала на услове изложености.

Закључак који се може извести на основу свих мерења добијених ИТ350 спектрофотометром јесте да сви наноконтрозитни материјали могу бити коришћени као филтери плавог светла али да са аспекта перцепције боја, затамњења и сензитивности ока у домену зеленог спектра најбоље резултате показује материјал са најнижом концентрацијом инкорпорираниог наноматеријала. Важно је напоменути да постојеће разлике између материјала потичу од разлике у концентрацији молекула C_{60} , али да материјал ознаке 0,075 показује одступања у односу на материјал ознаке 0,1 и у односу на тренд уочених промена сва три преостала материјала заједно, што ће додатно бити размотрено са аспекта структуре и уређености наноконтрозита.

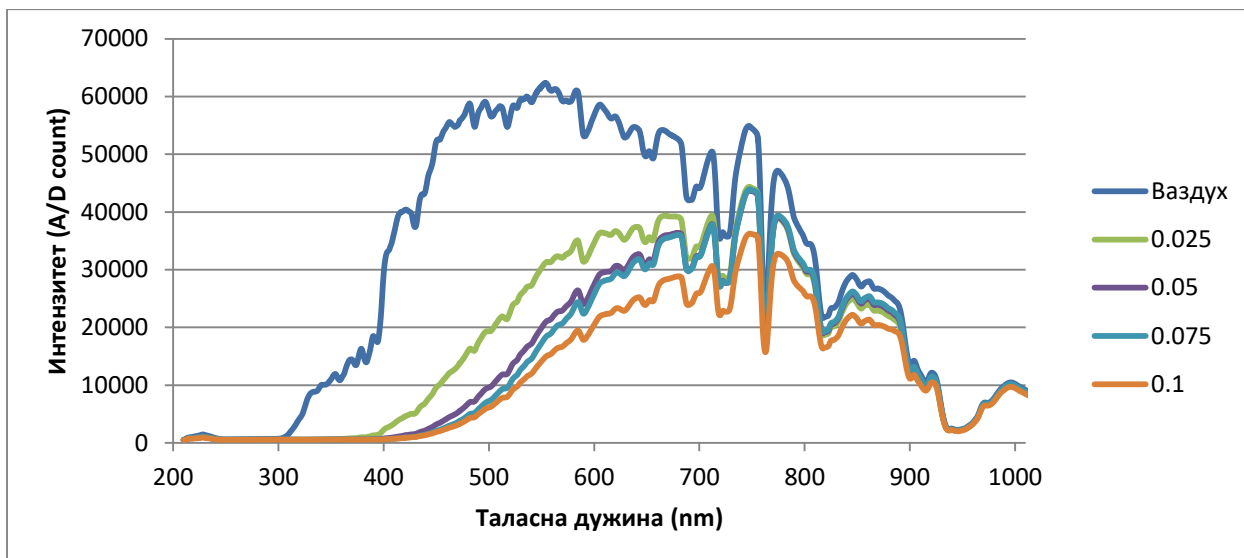
6.1.3. Lambda 950 спектрометар: протокол и резултати карактеризације

УВ/ВИС/НИР спектроскопска анализа је рађена на врсти лабораторијског УВ/ВИС/НИР спектрометра, уређај под називом Lambda 950, Perkin Elmer, у циљу карактеризације материјала у домену УВ/ВИС/НИР зрачења. Снимање је рађено у моду трансмитансе, у опсегу од 350 до 3300 nm, са резолуцијом од 2 nm уз обавезно снимање референце пре сваког узорка (спектар ваздуха). Добијени спектри, исказани као проценат трансмитоване зрачења у функцији таласне дужине, за свих пет материјала представљени су на слици 6.13.

За трансмитивне карактеристике наноконтрозитних материјала у домену УВ зрачења, односно у интересном опсегу од 200 до 400nm коришћен је мини спектрометар ТМ-С10082СА, произвођача Hamamatsu Photonics, Јапан. Резолуција снимања је била 4 nm, укупан опсег снимања од 200 до 1000 nm, референтни снимак је ваздух (стање без узорка). Добијени спектри приказани су на слици 6.14.



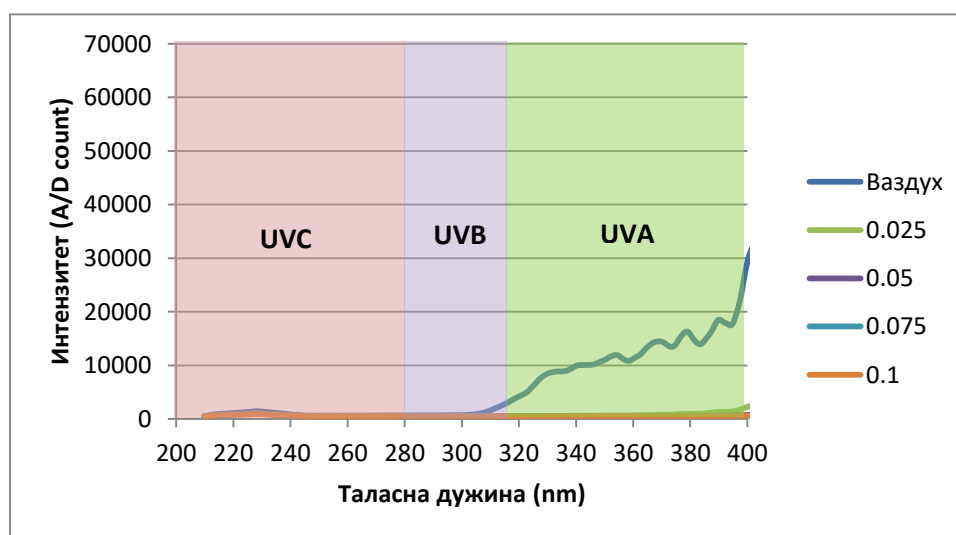
Слика 6.13. Трансмисиони спектри четири врсте наноконтрозитних материјала и основног полимерног материјала, у домену од 350 до 3300 nm



Слика 6.14. Спектралне карактеристике светлости детектоване Hamamatsu мини спектрометром, пре и након трансмисије кроз четири нанокompatитна материјала

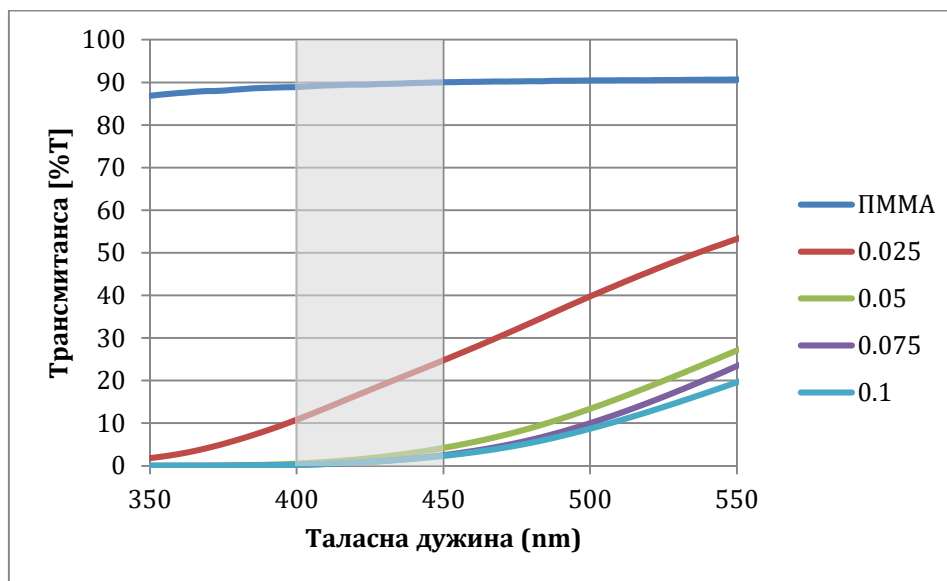
6.1.4. Анализа и дискусија резултата добијених УВ/ВИС/НИР спектрометром

На основу трансмитивних својстава очних структура, описаних у поглављу 1.3.5., закључује се да око поседује довољну самозаштиту од штетног УВ зрачења и да његово додатно филтрирање од стране оптичког помагала није потребно. Међутим, ова претпоставка није у потпуности исправна јер се, у датом прегледу својстава ока, ради о здравом оку појединца, што не мора бити случај у пракси. Због могућности да очне структуре закажу у природној заштити мрежњаче од УВ зрачења, данас је стандард да свако сочиво намењено заштити ока треба да елиминише или атенуише УВ зрачење. На увећаном приказу (слика 6.15) спектралних карактеристика пропуштене светлости кроз четири нанокompatитна материјала, у опсегу од 200 до 400 nm, јасно се види да сва четири новодобијена материјала скоро у потпуности апсорбују зрачење из овог дела спектра.



Слика 6.15. Трансмисивна својства нанокompatита у зони УВ зрачења

Једна од основних полазних идеја и постављених циљева овог истраживања је да се инкорпорирањем фулерена у полимерни материјал добија могућност заштите очних не само блокирањем УВ зрачења већ и атенуисањем упадног плавог светла, у опсегу који је у литератури доказано штетан. На основу добијених трансмисионих спектра уочава се да је спектрална ефикасност блокирања високоенергетског плавог светла (опсег од 400 до 455 nm) наноконтролних материјала веома висока. Увећан приказ опсега таласних дужина штетног високоенергетског плавог светла (од 400 до 455nm) на слици 6.16.



Слика 6.16. Спектрална ефикасност блокирања високоенергетског плавог светла наноконтролних материјала

Табела 6.3. Приказ максималних, минималних и просечних вредности трансмитансе у издвојеним регијама ЕМ спектра, за све материјале

Трансмитања [%]							
Врста зрачења	Опсег таласних дужина	Вредност	Материјал				
			ПММА	0.025	0.05	0.075	0.1
УВ А	350-400nm	Макс.	88.910	10.841	0.530	0.194	0.229
		Мин.	86.872	1.830	0.004	0.000	0.000
		Просек	88.092	5.587	0.147	0.043	0.055
Високо енергетска плава светлост	400-455nm	Макс.	90.070	25.910	4.720	2.830	2.612
		Мин.	88.910	10.841	0.530	0.194	0.229
		Просек	89.582	18.363	2.202	1.170	1.149
Плава светлост	455-500nm	Макс.	90.466	39.776	13.392	9.980	8.692
		Мин.	90.110	26.487	4.991	3.026	2.778
		Просек	90.278	33.064	8.782	6.051	5.357
Видљива светлост	500-760nm	Макс.	91.307	80.585	73.912	73.741	60.575
		Мин.	90.466	39.776	13.392	9.980	8.692
		Просек	90.930	65.213	47.181	45.021	36.652
ИР	760-2000nm	Макс.	92.339	92.019	91.498	91.708	90.611
		Мин.	14.847	28.241	22.867	25.931	25.104
		Просек	75.208	79.308	76.961	78.089	75.084

На основу максималних и просечних вредности трансмитансе, приказаних у табели 6.3 као и на основу спектра приказаних на слици 6.15 закључује се да су сва 4 нанокompatитна материјала задовољила императив заштите ока од УВ зрачења. Иако материјал ознаке 0,025 пропушта максимално око 10% упадног УВА зрачења, тај део УВА зрачења је у опсегу од 350 до 400 nm и у тој мери не представља опасност по здравље људског ока. Тренутно важећи европски стандард који прописује категоризацију заштитних наочара и наочара за сунце, у односу на УВ зрачење (стандард ознаке ISO 12312-1:2013/AMD1:2015) овај материјал сврстава у трећу категорију трансмитивности (од 8 до 18%) и као такав се може користити као ефикасна заштита при јаким изорима зрачења. Трансмивност преосталих материјала, по наведеном стандару и одговарајућој категоризацији, је изван чак и категорије 4 (трансмитивност од 3 до 8%), што ове материјале сврстава у потпуне блокаторе УВА зрачења. Овде је важно напоменути да ова карактеристика није добра у случају употребе датих материјала за израду оптичког помагала које би се користило за поједине свакодневне активности јер по наведеном стандарду материјали трансмитивности испод 8% нису препоручљиви за коришћење у току вожње.

Уколико посматрамо регион ИР зрачења, који се на добијеним спектрима креће у распону од 760 до 3300 nm, видимо да се мање разлике између материјала јављају тек од 1200nm. Просечне вредности трансмитансе у ИР региону до 2000 nm, дате у табели, показују да нанокompatитни материјали не показују атенуацију овог дела зрачења и да наноматеријали практично немају утицај на карактеристике основног материјала. Одступања просечних, као и максималних и минималних вредности трансмитансе свих материјала у односу на основни су готово незнатне те их сматрамо одступањима насталим при самом процесу мерења. Како очне структуре, конкретно очна водица, у великој мери апсорбује зрачење од 1200 до 2300 nm (погледати поглавље 1.3.5.) овај део зрачења није од значаја за даљу карактеризацију материјала за потребе израде оптичког помагала.

У поређењу са основним полимерним материјалом, који пропушта 90% зрачења из домена штетног високо-енергетског плавог светла, сва четири нанокompatитна материјала показују висок степен атенуације истог. Максималну трансмитивност у овом региону има нанокompatитни материјал ознаке 0,025 и износи око 25%, али је ова вредност добијена за изузетно узак опсег таласних дужине од 450 nm до 455 nm. Иако пропушта просечно 18% зрачења из ове области, он истовремено атенуише чак 82% укупног зрачења из овог региона, што представља значајан резултат у поређењу са степеном атенуације заштитних наочара доступних на тржишту. [26,30] Преостала три нанокompatитна материјала показују изузетну филтрацију штетног плавог светла и до 97%, али истовремено показују и превисок степен атенуације у домену читавог опсега плаве светлости, елиминишући преко 88% корисног и „здравог“ дела плавог светла преко 470nm.

Резултати спектроскопске и фотометријске анализе у домену УВ/ВИС и ВИС зрачења показују да су сва четири нанокompatитна материјала задовољила услов да буду класификовани као заштитни филтери за УВ и плаво светло, али да са аспекта сензитивности људског ока и стимулације светлосно-зависних процеса људског организма најбоље карактеристике поседује материјал са најмањом концентрацијом инкорпорираних молекула C₆₀. У прилогу В налазе се трансмисиони спектри, добијени Hamamatsu спектрометром, различитих комерцијалних сочива за заштиту од сунца и нанокompatитног материјала са 0,025mas% фулерена. На основу приказаних спектра у прилогу, може се уочити да нанокompatитни материјал пропушта више светлости из

домена „здравог“ плавог односно зеленог спектра и као такав представља филтер који даје излазни спектар светлости компатибилнији својствима људског ока.

6.1.5. Spotlight 400 FT-IR Imaging System протокол и резултати карактеризације

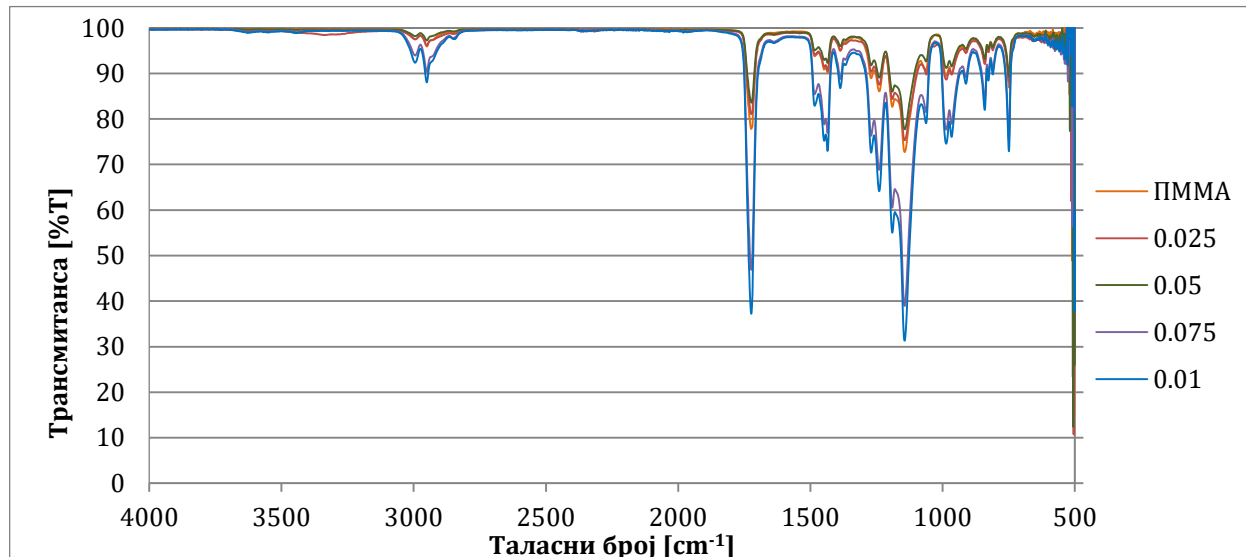
Скенирање узорка ФТИР микроспектроскопијом рађена су АТР техником (описана у поглављу 5.2.3), уз помоћ универзалне АТР јединице (слика 6.17) придружене *Spotlight 400 FT-IR* систему. Пре аквизиције спектра сваког узорка АТР кристал је чишћен ацетоном, према препоруци произвођача. За референцу је узиман спектар ваздуха, такође пре снимања сваког узорка а након чишћења, у циљу елиминације амбијенталних утицаја. Сваки спектар добијен је осредњавањем 10 мерења, ради смањења шума излазног сигнала. Параметри снимања дати су у табели 6.5.



Табела 6.4. Параметри снимања узорка ФТИР микроспектроскопијом

Опсег скенирања	4000-500 cm^{-1}
Резолуција	2 cm^{-1}
Осредњавање	10
АТР кристал	Zn-Se
Брзина скенирања	0,2
Детектор	MIR TGS

Слика 6.17. Универзална АТР јединица ФТИР микроспектрометра [114]



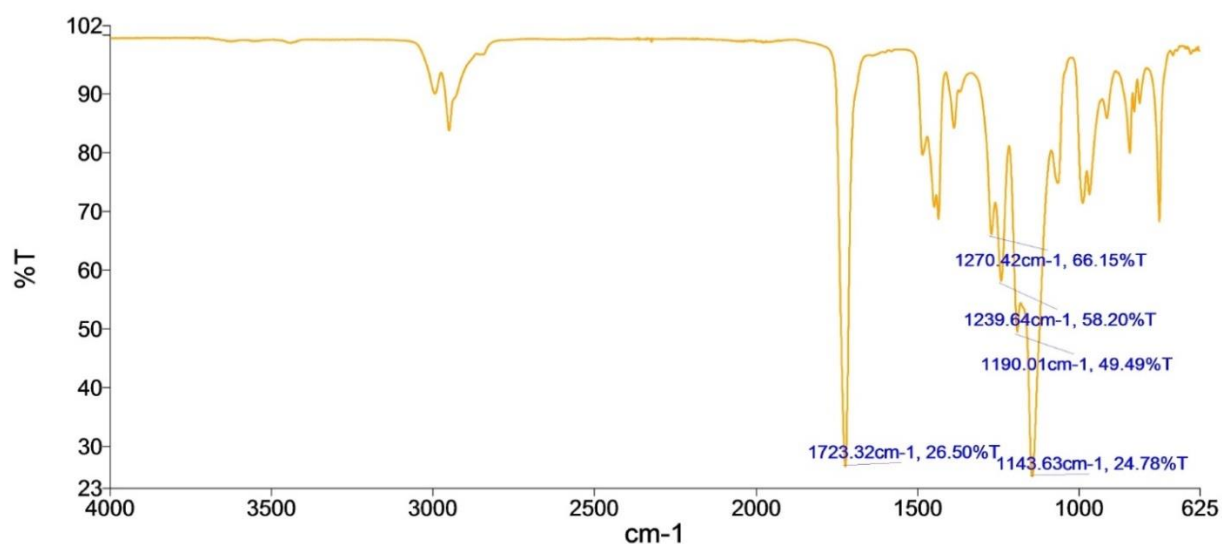
Слика 6.18. ФТИР спектри основног материјала и четири наноконтролитна материјала

6.1.6. Анализа и дискусија резултата добијених ФТИР спектрометром

Интеракција материје са инфрацрвеним зрачењем омогућава идентификацију органских и неких неорганских једињења, захваљујући апсорпцији одређеног дела упадног зрачења од стране испитиване материје, што за последицу има ексцитацију њених молекула ка вишим вибрационим стањима. ФТИР спектроскопијом испитујемо структурне особине наноконтролитних материјала, добијајући информације о постојању

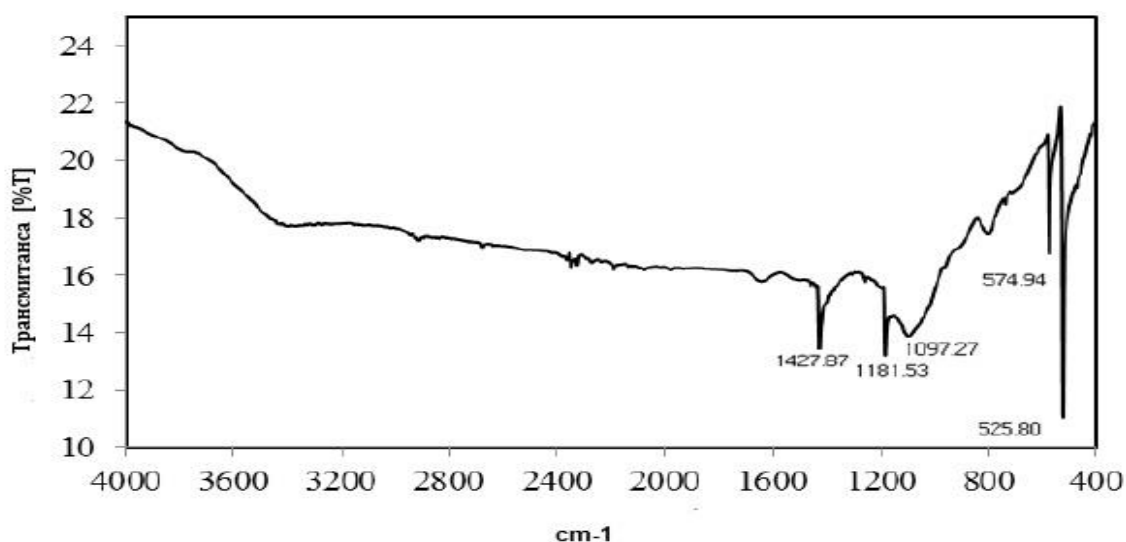
хемијских веза и функционалних група у испитваном материјалу. Таласна дужина на којој материја апсорбује (или пропушта) зрачење детерминише одређену молекулску структуру унутар узорка, а ради утврђивања о којој структури је реч, добијени ФТИР спектар се пореди са постојећим базама података или одговарајућим познатим спектром.

Спектрална карактеризација поли (метил метакрилата) уз помоћ ФТИР дата је на слици 6.19. На основу добијеног спектра, уочавањем карактеристичних апсорпционих трака између 750 cm^{-1} и 1190 cm^{-1} (CH_2 увијање, луљање и превијање), између 1140 cm^{-1} и 1240 cm^{-1} (истезања, вибрације C-O-C везе), затим између 1489 и 1444 ($-\text{CH}_2$ луљање и $-\text{CH}_3$ асиметрично истезање или деформација ПММА), траке на $1723,32\text{ cm}^{-1}$ (C=O везе) и две траке које се појављују на 3000 и 2900 cm^{-1} ($-\text{CH sp}^3$), потврђује се извршена полимеризација ММА у ПММА. [122]



Слика 6.19. ФТИР спектар ПММА

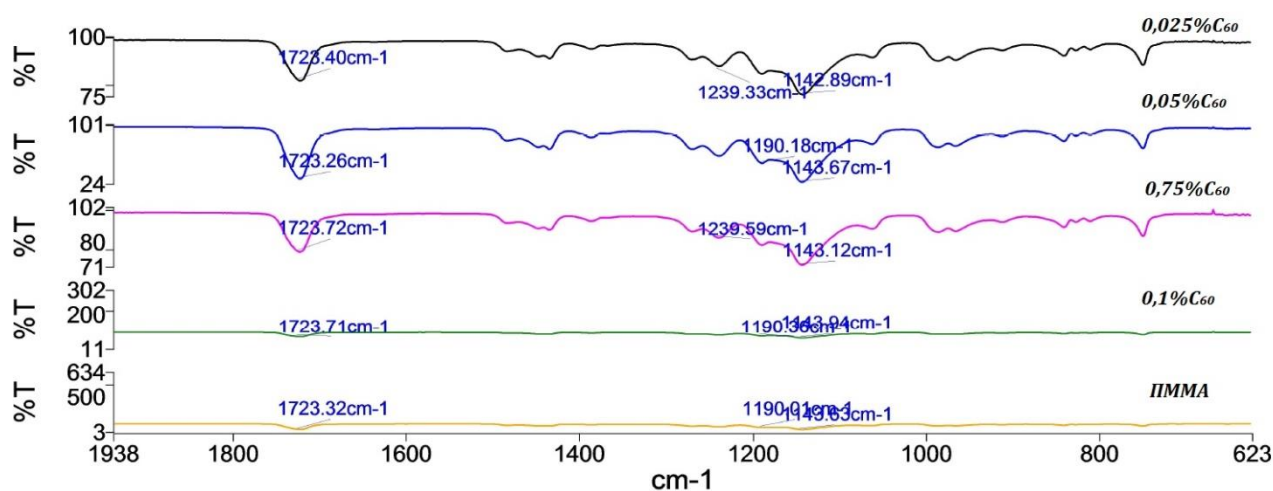
На слици 6.20. приказан је карактеристичан ИР спектар молекула C_{60} са четири вибрациона мода, на око 527 , 576 , 1183 и 1428 cm^{-1} .



Слика 6.20. ФТИР спектар молекула C_{60} [123]

Вибрациони модови на 527 и 576 cm^{-1} повезани су примарно са кружним кретањем атома угљеника, док су модови на 1182 и 1427 cm^{-1} у основи повезани са атангенцијалним кретањем атома угљеника. [124]

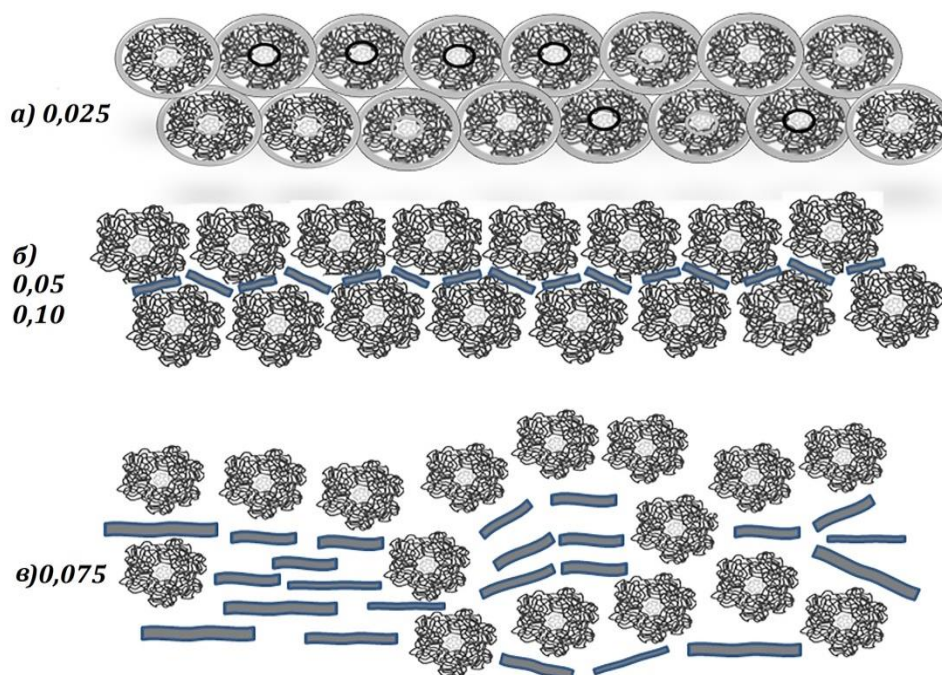
Ова четири фреквенцијска опсега преклапају се са ПММА спектром, што се види са збирно приказаних спектра на слици 6.18 као и упоредном приказу спектра са слике 6.21., те не можемо видети јасне пикове молекула C_{60} , што је случај и у доступној литератури. Највећа разлика између спектра ПММА и нанокompatитних материјала је у очигледној промени трансмитансе (односно апсорбансе) са променом концентрације фулерена.



Слика 6.21. Увећан упоредни приказ ФТИР спектра добијених за ПММА и нанокompatитне материјале, у опсегу од 625 до 1938 cm^{-1}

На основу спектроскопске анализе нанокompatитних материјала, коришћењем различитих техника и уређаја, намеће се потреба за могућим објашњењем интеракције фулерена и полимерне матрице, а са аспекта уређености новонастале композитне структуре. Варијације особина материјала у функцији промене концентрације наноматеријала настају управо због разлика у структури односно уређености наноматеријала унутар полимера. Како је полимеризација материјала рађена по узору на метод представљен у [105], са потенцијално везаним молекулом C_{60} у виду „капе“ на крају полимерног ланца, а затим полимерни ланци међусобно састављени у полимерну мрежу са могућим самоасемблираним 2Д и 3Д кластерима фулерена, очекивана структура би требало да буде веома организована али истовремено није прецизно контролисана. Доказ одређеног степена униформне организованости се огледа у својствима материјала, која по истом тренду прате промене концентрације наноматеријала. Имајући у виду да ковалентна веза полимера са наночестицама угљеника мења π -конјугацију фулерена, чинећи их кратким и реметећи ароматичну природу π -електрона и самим тим мењајући њихова својства, нековалентне интеракције су пожељније [125]. То је зато што ван дер Валсове и Лондонове силе чувају суштинска својства наночестица. [126] На слици 6.22. дата су три упрошћена модела могућих интеракција ПММА и C_{60} . Интеракције зависе од концентрације фулерена у полимеру, који је индуковао различиту организацију ПММА и њиховог редоследа у ПММА. На слици 10(а), $0,025\text{ mas}\%$ C_{60} даје најбољу организацију ПММА јер су на снази јаке Лондонове силе, док код $0,05\text{ mas}\%$ и $0,1\text{ mas}\%$ C_{60} делују мање стабилне силе

(слика 10(б)), а код 0,075mas% C₆₀ концентрација C₆₀ даје слабе Лондонове силе (слика 10(в)). Вреди напоменути да је упркос што је 0,075 нижа концентрација од 0,1, делује да је самоорганизација наноматеријала и ПММА много боља код материјала ознаке концентрације 0,1 него код 0,075.



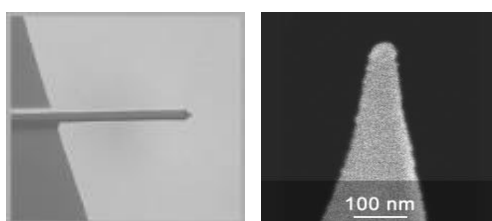
Слика 6.22. Упрощен модел интеракције ПММА и молекула C₆₀. у зависности од концентрације наноматеријала[86]

6.2. Карактеризација нанокмпозитних материјала уз помоћ скенирајуће сондне микроскопије

6.2.1. JEOL SPM 5200 скенирајући микроскоп: протокол снимања и резултати карактеризације

Снимања су рађена у полуконтактном режиму рада МАС, са магнетном сондом (МФМ), у циљу карактеризације магнетних карактеристика нанокмпозитних материјала. Претпоставка од које се полази у овом делу истраживања је да додавањем фулерена долази до промена у магнетним особина нанокмпозитног материјал, а како је светлост електромагнетни феномен ове карактеристике материјала су од значаја са аспекта интеракције материјал/светлост. МФМ мод генерише топографски приказ површине узорка и мапу фазних промена односно градијента магнетног поља на датој површини (Lift Р мод, метод две пролаза објашњен у поглављу 5.3.) Како топографске слике нису од интереса за истраживања магнетних особина оне у дисертацији неће бити анализирани.

За карактеризацију АФМ/МФМ техником коришћене су сонде произвођача MikroMasch (САД), ознаке HQ:NSC18/Co-Cr Al BS (Слика 6.23) У питању су високо квалитетне сонде (HQ серија), намењене за употребу у безконтактном или полуконтактном режиму рада уређаја. Сонда има магнетну превлаку, која се састоји од слоја кобалта, поликристалног филм који омогућава сталну намагнетисаност у правцу осе врха сонде. Слој кобалта је даље прекривен слојем хрома да би се спречила оксидација, што даје резулујући радијус сонде од око 60 nm. Карактеристике сонде и кантилевера приказане су у табелама 6.6 и 6.7. Снимања су рађена на собној температури, на узорцима дебљине 2mm и укупне просечне површине од око 1cm². За карактеризацију узорака снимане су интересне површине од 3,5x3,5 односно (5,5x5,5)μm², са резолуцијом од 256x256 пиксела. Након снимања подаци су даље обрађивани и анализирани уз помоћ *WinSPM Processing Software, v. 2.1.5.0*, који представља комплементарни софтвер JEOL SPM 5200 уређаја.



Слика 6.23. СЕМ слика кантилевера и сонде

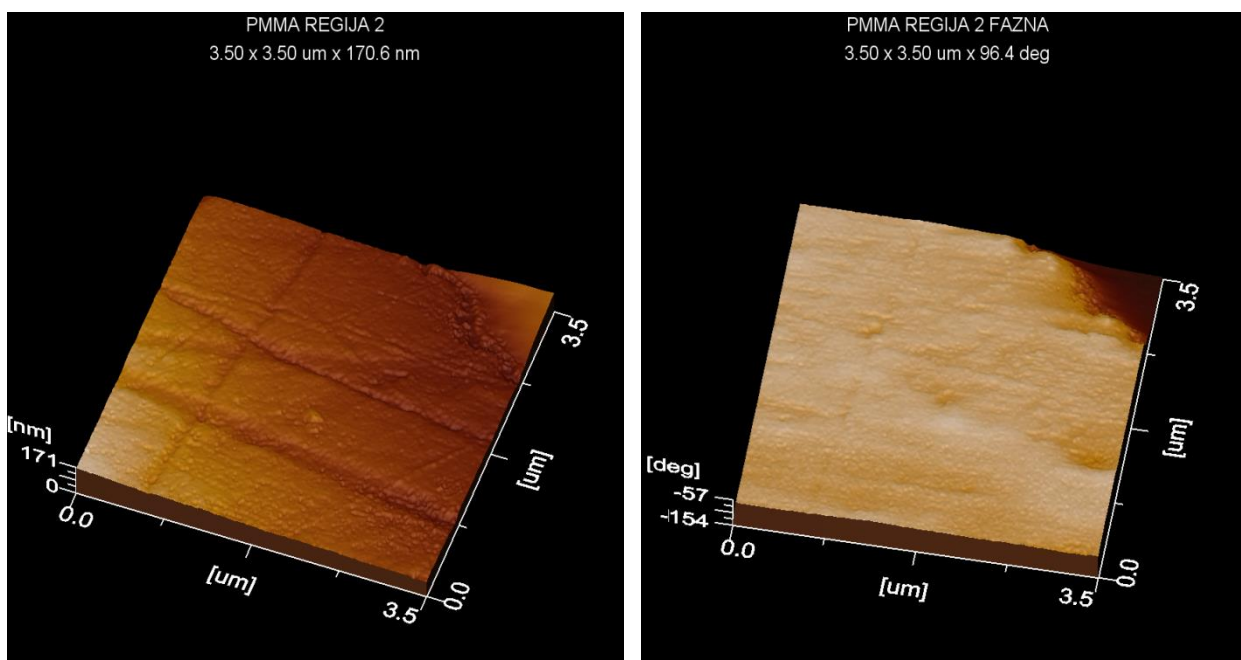
Табела 6.5. Карактеристике СПМ сонде HQ:NSC18/Co-Cr Al BS, MikroMasch [127]

Материјал сонде	Силицијум (n типа)
Превлака сонде	Магнетна, кобалт/хром легура
Дебљина сонде са превлаком	60 nm
Пречник необложеног врха	8 nm
Превлака кантилевера	Алуминијум
Висина врха	12-18μm
Угао конуса врха	40°

Табела 6.6. Карактеристике кантилевера NSC 18 [127]

Кантилевер NSC 18/ Co-Cr Al BS	Резонантна фреквенција [kHz]			Крутост [N/m]			Дужина $l \pm 5, [\mu\text{m}]$	Ширина $w \pm 3, [\mu\text{m}]$	Дебљина $t \pm 0.5, [\mu\text{m}]$
	min	typ	max	min	typ	max			
18 серија	60	75	90	1.2	2.8	5.5	225	27.5	3.0

Добијени резултати АФМ/МФМ снимања приказани су на сликама од 6.24 до 6.31. Win SPM софтвер има могућност приказивања више профилних линија исте површине, као и приказ исте профилне линије на различитим сликама снимљених површина. Софтвер израчунава параметре храпавости, по неколико стандарда, а могуће је добити и 3Д модел површине узорака. Изрази за израчунавања параметара храпавости или промена магнетних особина површине дати су у прилогу Б. Сlike 6.24 и 6.25 представљају упоредни приказ резултата АФМ (топографије узорка) и одговарајуће фазне слике (градијента магнетног поља) дате површине, за основни материјал и наноконтролнати материјал концентрације 0,025.



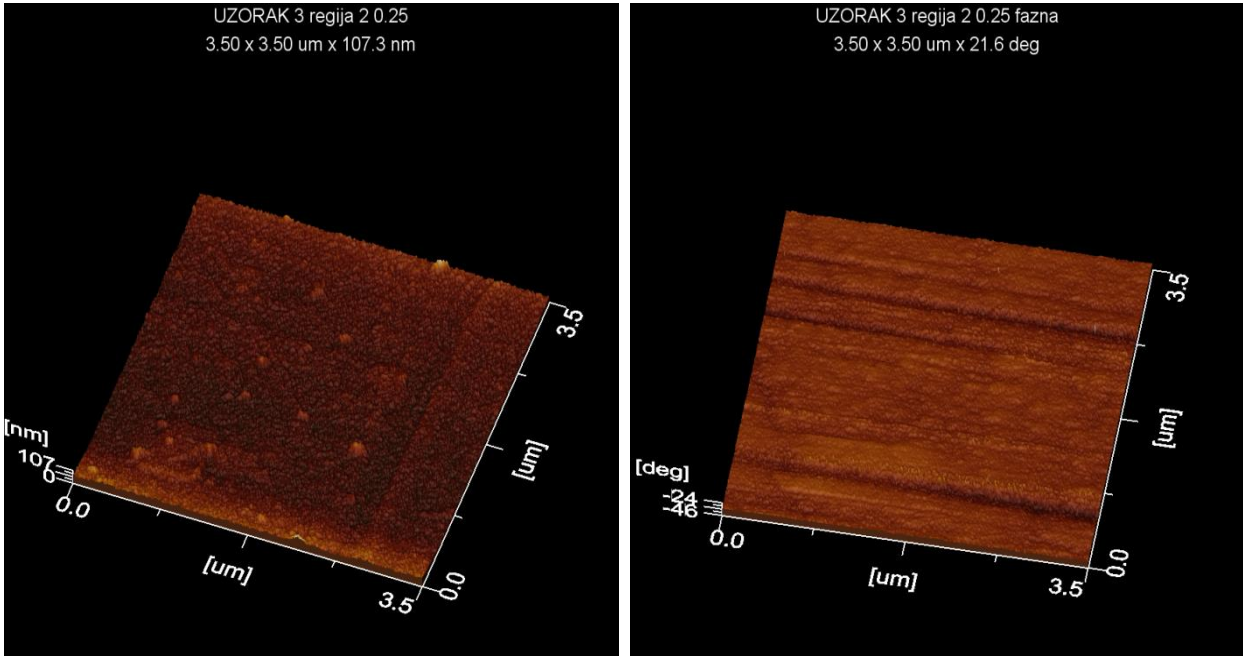
Слика 6.24. 3Д приказ топографије (лево) и фазних промена (градијента магнетног поља, десно) за полимерни материјал, ПММА

Са слике 6.24. се види да је карактерисана површина узорка величине $3,5 \times 3,5 \mu\text{m}$. Топографија узорка је генерисана у првом пролазу за сваку линију површине, да би у другом пролазу, по запамћеној профилној линији, одређена профилна линија фазних промена односно градијента магнетног поља. Са слика се добија и информација о максималној висинској промени структура на површини, односно фазног угла магнетног кантилевера респективно.

За сваки узорак параметри снимања се подешавају непосредно пре снимања, уз могуће корекције и за време снимања. У циљу прилагођавања опсега, брзине, одзива, филтрације и других параметара снимања индивидуалним карактеристикама површине и добијања валидиних података о истој, могу постојати мање варијације у финалним параметрима снимања између узорака или различитих регија истог узорка.. У табели 6.7, дат је приказ софтверски сачуванх параметра и њихових вредности, а за потребе снимања узорка ПММА.

Табела 6.7. Карактеристиче вредности параметара АФМ/МФМ снимања узорка ПММА

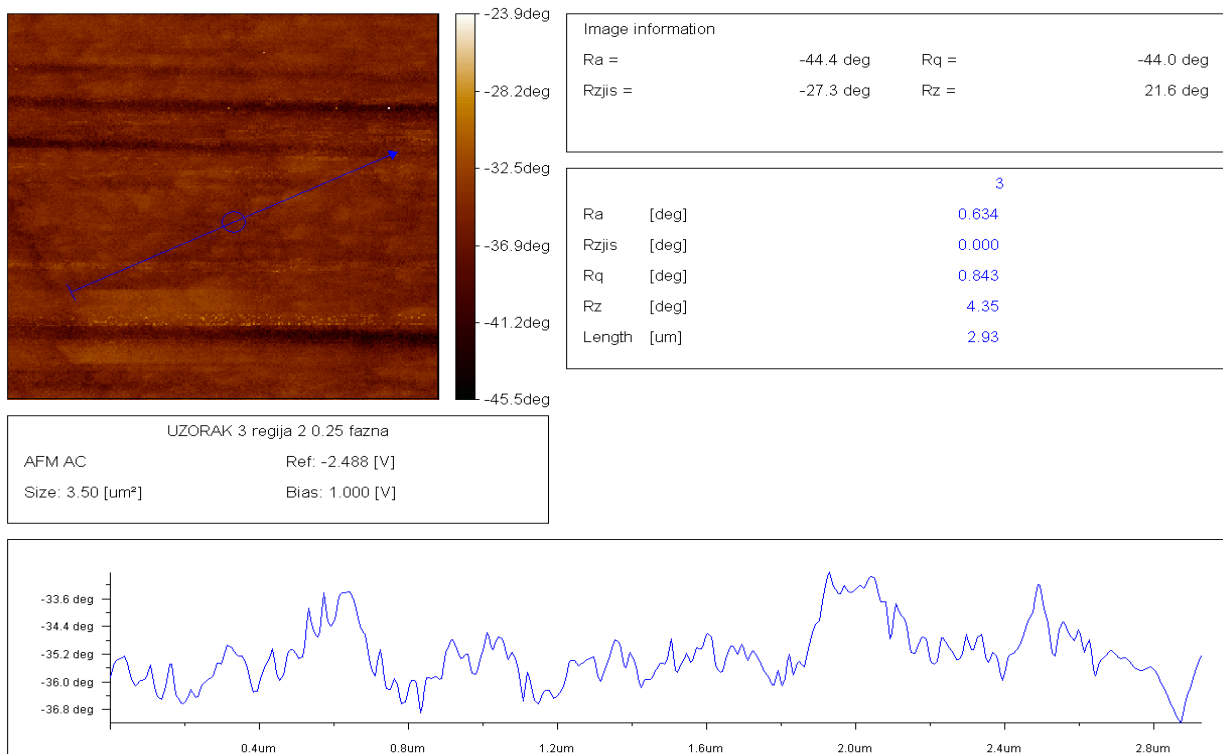
PMMA REGIJA 2		PMMA REGIJA 2 FAZNA
2 Inputs:AFM AC:Topography(FW)		2 Inputs:AFM AC:Phase(FW)
Image size : 3.50 x 3.50 um		Image size : 3.50 x 3.50 um
Image height : 0.171 um		Image height : -153.67 : -57.27 deg
Reference : -2.13 V		Reference : -2.13 V
Bias Voltage : 1.000 V		Bias Voltage : 1.000 V
No of pixels (256,256)		No of pixels (256,256)
GENERAL	CANTILEVER	PROCESSING
Measured by JSPM-5200 SPM PARAMs : Clock speed : 8.33 ms Image Angle : 0deg Feedback Filter : 1.00 Hz Loop gain : 16 Image Offset : 3092.3 x -7844.0 nm	Peak Frequency : 68.609 [kHz] Q Factor : 187.116 OSC Frequency : 68.419 [kHz] Output Amp. : 3.827 [V] Phase Shifter : -9.023 [deg] Phase Polarity : Normal High Pass Filter : 10 [kHz] Low Pass Filter : 600 [kHz] RMS-DC Output : 10 RMS Filter : Normal	Subtract Background AC



Слика 6.25. 3Д приказ топографије (лево) и фазних промена (градијента магнетног поља, десно) за материјал 0,025

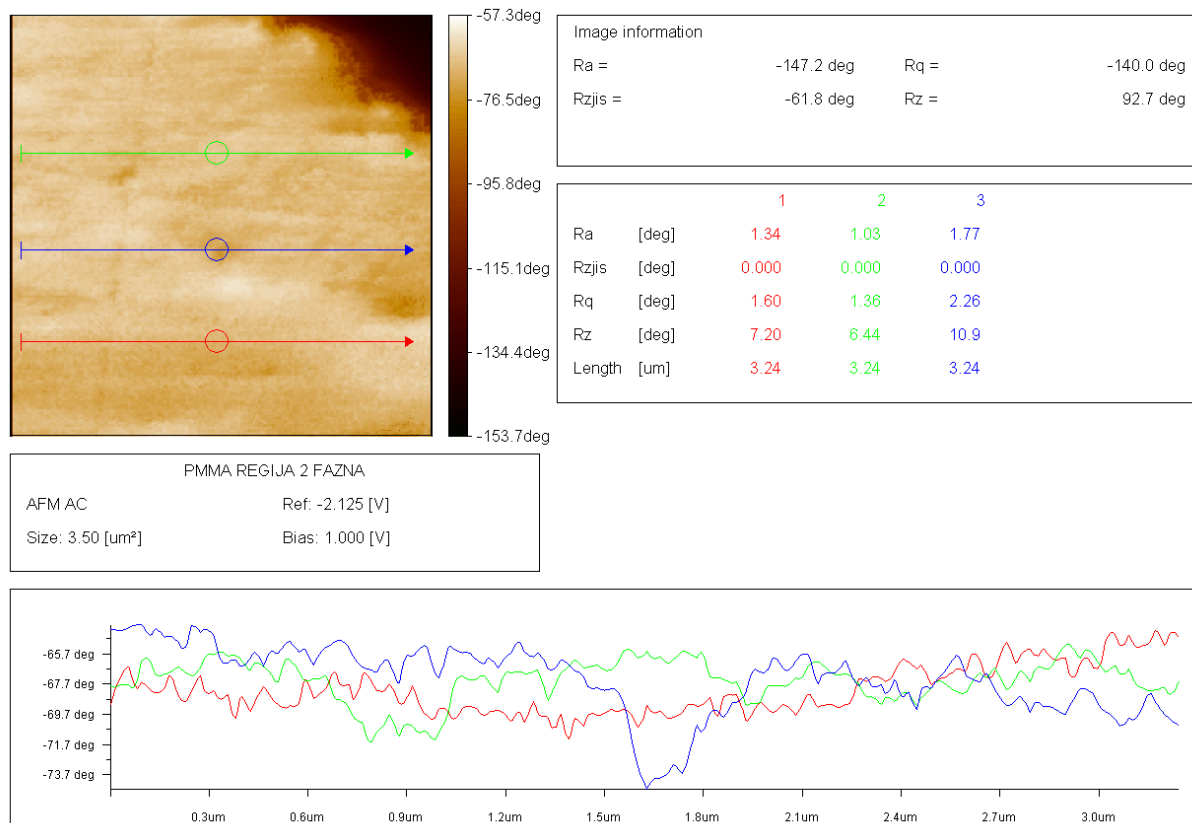
Са слике 6.25. се види да је карактерисана површина узорка величине 3,5x3,5μm. Максимална висина структура на површини узорка је 107nm, а промена фазног угла је у опсегу од -46 до -24°.

На слици 6.26. дат је пример приказа једне профилне линије, произвољног правца, као и параметара које израчунава програм WinSPM.



Слика 6.26. Једнопрофилни приказ фазне МФМ слике за материјал ознаке 0,025

Вредности Ra , Rq и Rz у случају анализе топографске слике представљају параметре површинске хрпавости док код фазних слика представљају параметре промене магнетизације материјала (промене градијента магнетног поља узорка).

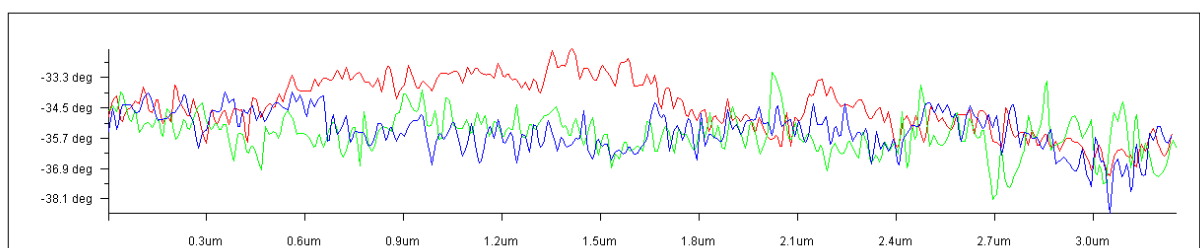
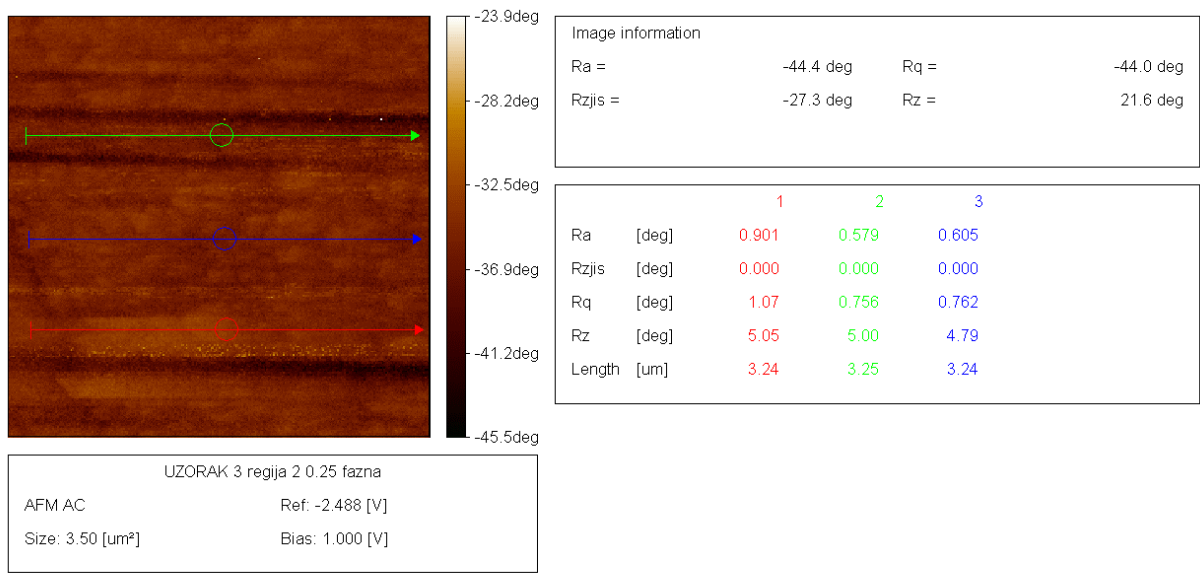


Слика 6.27. Вишепрофилни приказ фазне МФМ слике (градијента магнетног поља) за основни полимерни материјал

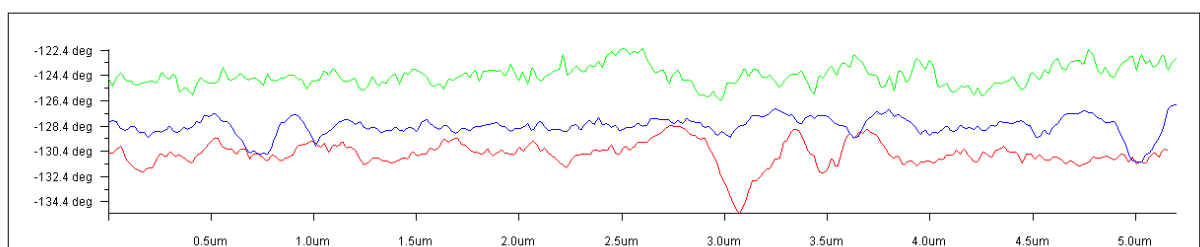
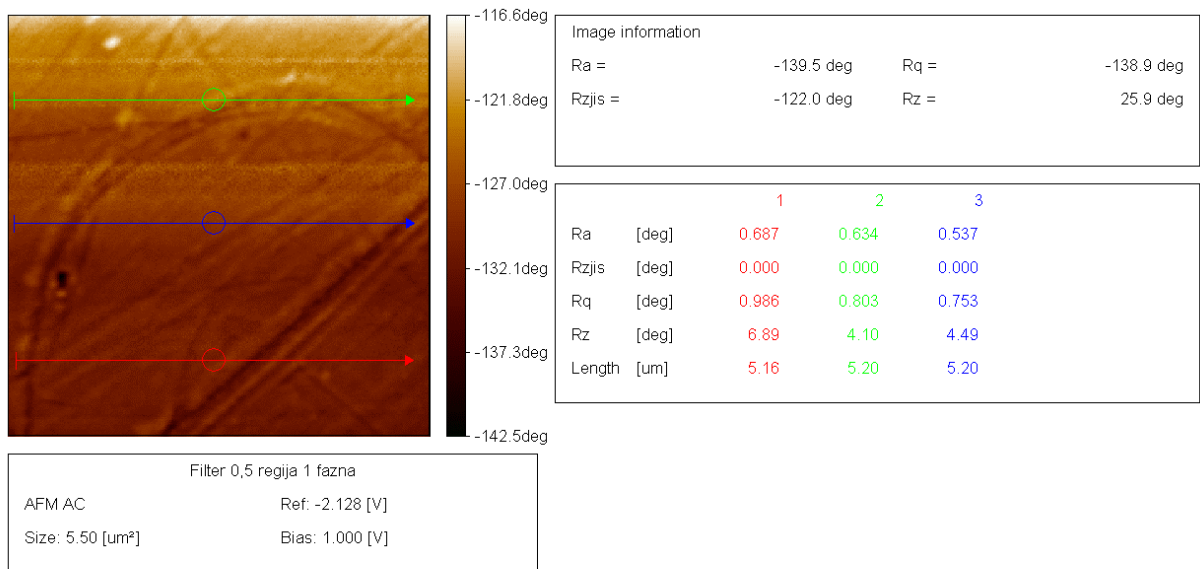
На слици 6.27. дат је градијент магнетног поља материјала ПММА, са три издвојене профилне линије. Промена фазног угла (фазни померај), проузрокована променом крутости кантилевера услед изложености магнетним силама, креће се у распону вредности од $-153,7^\circ$ до $-57,3^\circ$. Магнетизација дата преко Ra је $-147,2^\circ$. Посматрајући издвојене профилне линије, уочава се распон граничних вредности градијента од -75° до -64° , што даје укупан опсег промене (варијабилности) градијента од приближно 11° .

На слици 6.28, дат је градијент магнетног поља материјала 0,025 са које се уочава промена фазног угла у распону од $-45,5$ до $-23,9$. Магнетизација дата преко Ra параметра износи $-44,4^\circ$. Посматрајући издвојене профилне линије, уочава се распон граничних вредности градијента од -39 до -32° , што даје укупан опсег промене (варијабилности) градијента од приближно 7° .

На слици 6.29, дат је градијент магнетног поља материјала 0,05 са променом фазног угла у распону од $-142,5$ до $-116,6$. Магнетизација дата преко Ra параметра износи $-139,5^\circ$. Посматрајући издвојене профилне линије, уочава се распон граничних вредности градијента од $-135,4$ до $-122,4^\circ$, што даје укупан опсег промене (варијабилности) градијента од приближно 13° .



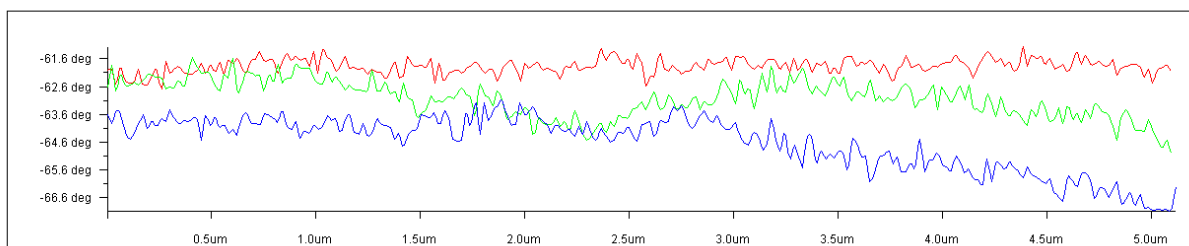
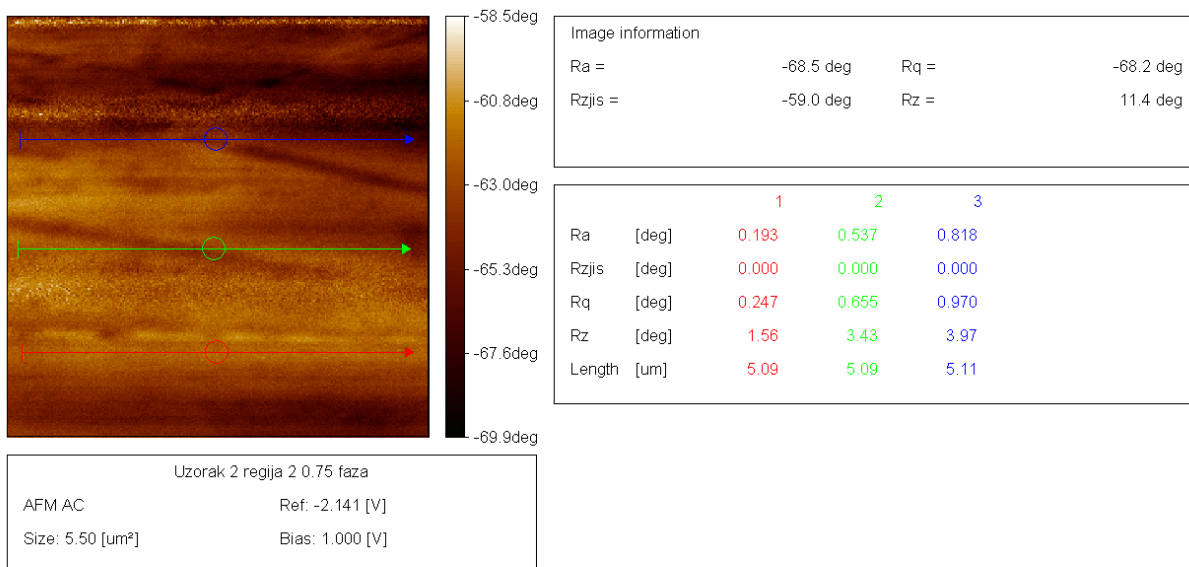
Слика 6.28. Вишепрофилни приказ фазне МФМ слике за материјал ознаке 0,025



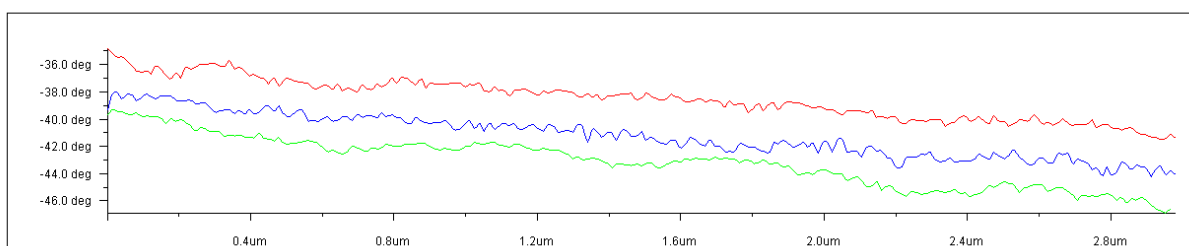
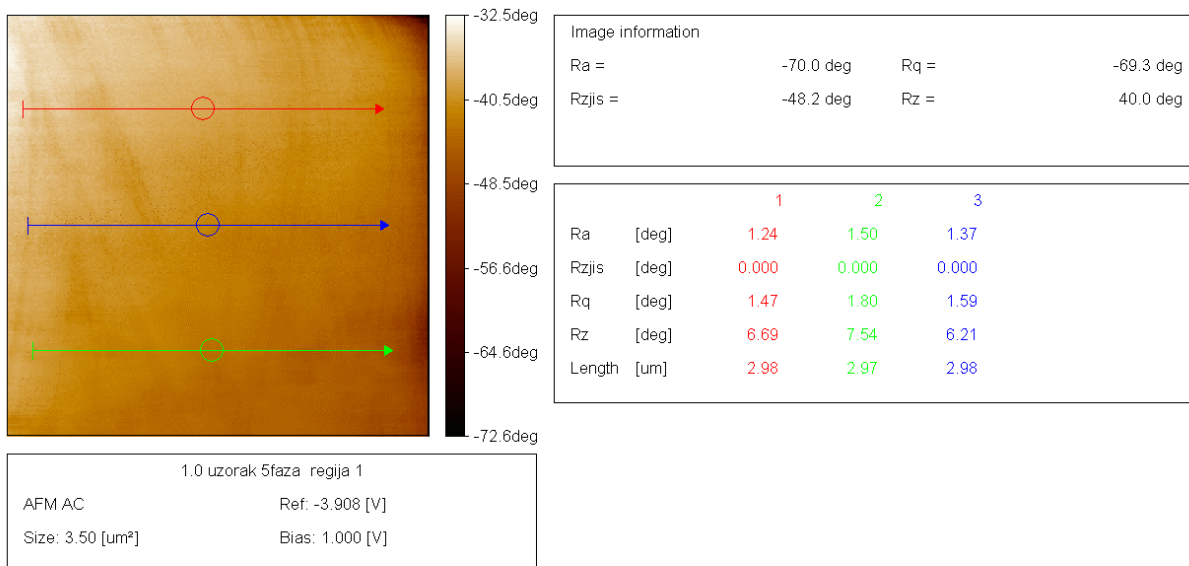
Слика 6.29. Вишепрофилни приказ фазне МФМ слике за материјал ознаке 0,05

На слици 6.30, дат је градијент магнетног поља материјала 0,075 са које се уочава промена фазног угла у распону од -69,9 до -58,5. Магнетизација дата преко Ra параметра износи - 68,5°.

Посматрајући издвојене профилне линије, уочава се распон граничних вредности градијента од $-67,6$ до $-60,6^\circ$, што даје укупан опсег промене градијента од приближно 7° .



Слика 6.30. Вишепрофилни приказ фазне МФМ слике за материјал ознаке 0,075



Слика 6.31. Вишепрофилни приказ фазне МФМ слике за материјал ознаке 0,1

На слици 6.31, дат је градијент магнетног поља материјала 0,1 са које се уочава промена фазног угла у распону од -72,6 до -32,5. Магнетизација дата преко Ra параметра износи - 70°. Посматрајући издвојене профилне линије, уочава се распон граничних вредности градијента од -47 до -37°, што даје укупан опсег промене (варијабилности) градијента од приближно 10°.

6.2.2. Анализа и дискусија резултата добијених скенирајућом сондном микоскопијом (АФМ/МФМ)

Микроскопија магнетних сила подразумева употребу сонде сензитивне на промене магнетних својстава узорка, захваљујући дипол-дипол интеракцији између молекула саме сонде и молекула испитиваног материјала. Како диполни моменти узорка зависе од спарених односно неспарених електрона, анализа интеракције базира се на детектовању атрактивно-репулзивних сила које се јављају између атома/молекула сонде и узорка.

Како је објашњено у поглављу 5.3., принцип МФМ технике је у основи исти као и код АФМ. Код МФМ, као и код АФМ, разликујемо статички и динамички режим рада. Статички режим рада подразумева мерење сила интеракције посредством праћења промена угиба кантилевера (δ) у односу на почетно, равнотежно стање, а може се описати изразом:

$$\delta \approx \frac{F}{k} \quad (6.2.1)$$

где је k коефицијент крутости кантилевера.

Динамички режим подразумева, поред детекције угиба кантилевера, праћење и промена резонантних особина осцилаторног система кантилевер-узорак. У динамичком режиму иницира се осциловање сонде (кантилевера) фреквенцијом која је блиска резонантној фреквенцији, што овај режим чини осетљивијим на промене сила интеракције јер се прате и амплитуда (A), фаза (φ) и фреквенција (f) осциловања кантилевера. У статичком режиму детектују се магнетне силе које делују на сонду (врх кантилевера) док се у динамичком моду мери извод силе по растојању од узорка (у правцу z осе), $\partial F/\partial z$ (градијент силе), а наведени параметри који се прате могу се описати следећим изразима:

$$\Delta\varphi \approx \frac{Q}{k} \frac{\partial F}{\partial z} \quad (6.2.2)$$

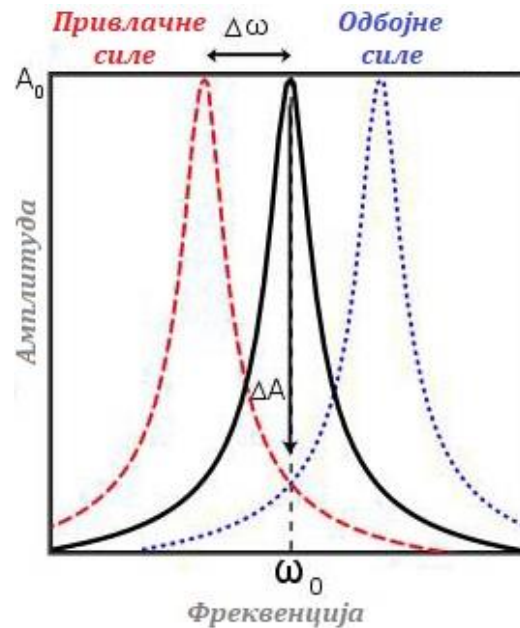
$$\Delta A \approx \left(\frac{2A_0 Q}{3\sqrt{3}k} \right) \frac{\partial F}{\partial z} \quad (6.2.3)$$

$$\Delta f \approx -\frac{1}{2k} \frac{\partial F}{\partial z} f_0 \quad (6.2.4)$$

где је k коефицијент крутости кантилевера, Q квалитативни фактор осцилаторног система (коефицијент резонанције), A_0 је амплитуда осциловања кантилевера резонантном фреквенцијом f_0 , без утицаја спољашњег градијента силе. [119,128]

Дакле, промена градијента силе одређена је динамичким променама кантилевера, односно променама у фази, амплитуди осциловања или резонантној фреквенцији.

Довођењем кантилевера у побуђено осцилаторно стање, блиско његовој резонантној фреквенцији, можемо га апроксимирати са хармонијским осцилатором чија се фреквенција мења по изразу 6.2.4. Када је $\partial F/\partial z > 0$ јављају се привлачне силе интеракције, односно долази до негативног помераја (промене) фреквенције, док за $\partial F/\partial z < 0$ важи оброто. [128]



Слика 6.32. Промена резонантне фреквенције кантилевера услед дејства привлачних или одбојних сила (преузето и прерађено из [129])

Динамички режим рада АФМ/МФМ технике, код JSPM 5200 уређаја подразумева одржавање константне амплитуде осциловања сонде, такозвани мод фреквентне модулације (ФМ).

Фреквентна модулација у општем смислу подразумева модулацију носеће фреквенције пропорционално сигналу информације. У случају АФМ/МФМ, сигнал информације бива генерисан од стране узорка. Резонантна фреквенција кантилевера мења се у зависности од сила интеракције између врха кантилевера (сонде) и узорка. Промене резонантне фреквенције детектује ФМ демодулатор, а систем активне повратне спреге одржава осциловање кантилевера на почетној резонантној фреквенцији и константној амплитуди. [128]

У ФМ моду АФМ/МФМ измерена промена фреквенције Δf је пропорционална просечној вредности градијента силе $\langle k_{ts} \rangle$, тако да је $k_{ts} = -\partial F_{ts}/\partial z$, а F_{ts} је сила интеракције између сонде и узорка у току једног периода осцилације (z оса је нормална на површину узорка). Из наведеног, уз апроксимацију градијента, следи да је Δf [130]:

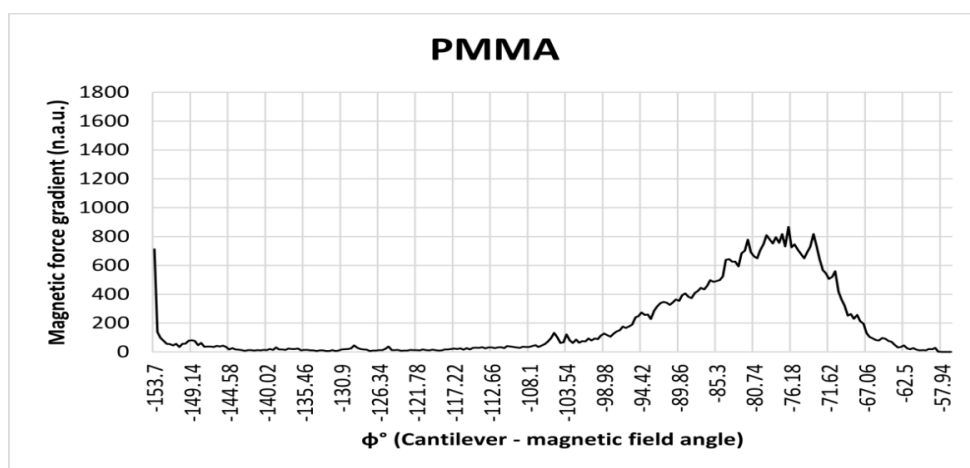
$$\Delta f = \frac{f_0}{2k} \langle k_{ts} \rangle \quad (6.2.5)$$

Промена фреквенције кантилевера Δf мерена је у функцији угла магнетног поља кантилевера ϕ ($^\circ$) при интеракцији сонде и узорка. Φ је угао између магнетног момента и ху равни (раван површине узорка).

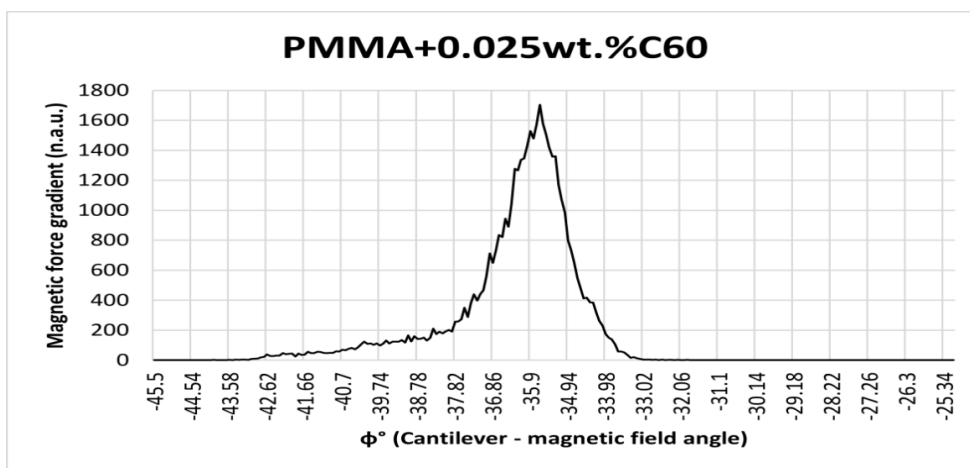
Вредност односа $\Delta f/f_0$ може бити позитивна или негативна, а позитивна вредност кореспондира стању спарених електрона код атома узорка (дијамагнетизам), а негативна вредност одговара стању неспарених електрона односно парамагнетизму узорка. [131]

На основу вредности $\phi(^{\circ})$ и $\Delta f/f_0$, сваки узорак може се класификовати у категорију узорка са парамагнетним или дијамагнетним особинама. Што нам даје увид како концентрација фулерена мења карактеристике ПММА односно финалног наноконтропитног материјала.

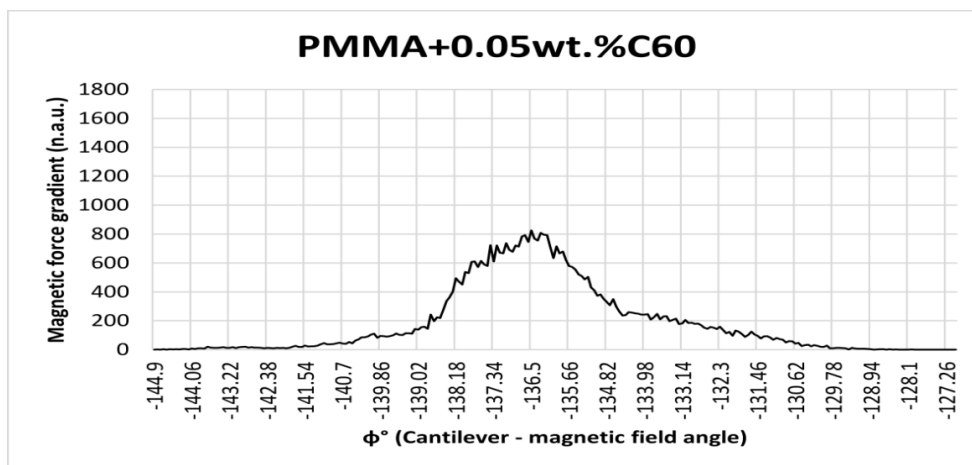
На сликама од 6.33. до 6.37. приказани су дијаграми наведене зависности градијента магнетног поља у функцији промене угла ϕ . У табели 6.8. дата је класификација наноконтропитних материјала на основу добијених вредности.



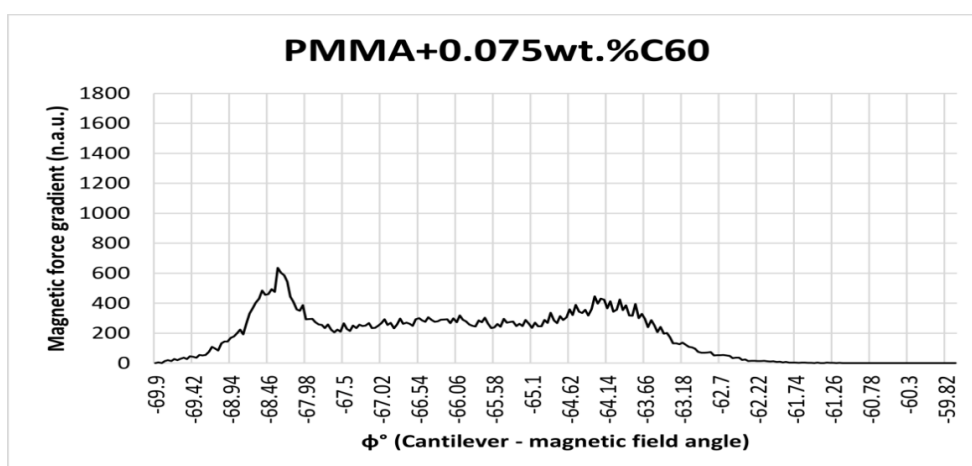
Слика 6.33. Својства ПММА материјала на основу градијента магнетног поља и промене угла ϕ [-57.94, -153.70] [86]



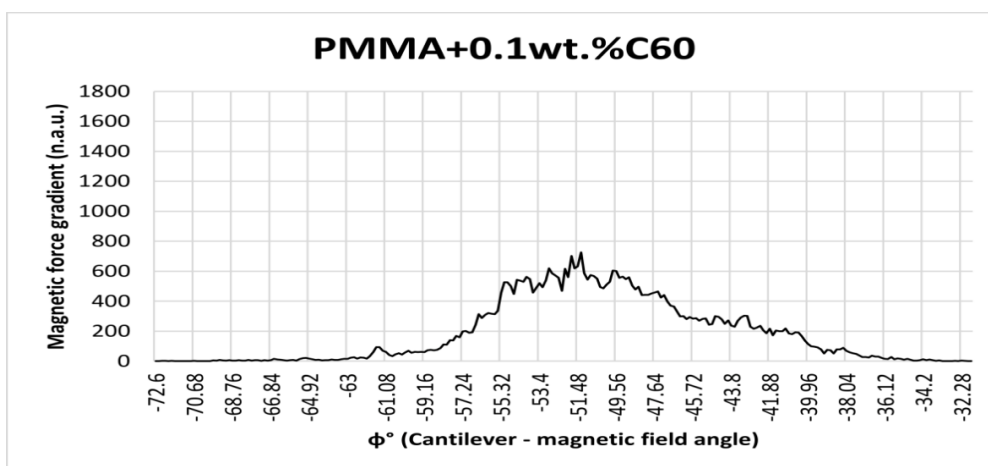
Слика 6.34. Својства ПММА са 0.025wt.%C60, на основу градијента магнетног поља и промене угла ϕ [-25.3, -45.5] [86]



Слика 6.35. Својства ПММА са 0.050mas%, на основу градијента магнетног поља и промене угла ϕ [-127.2, -144.9] [86]



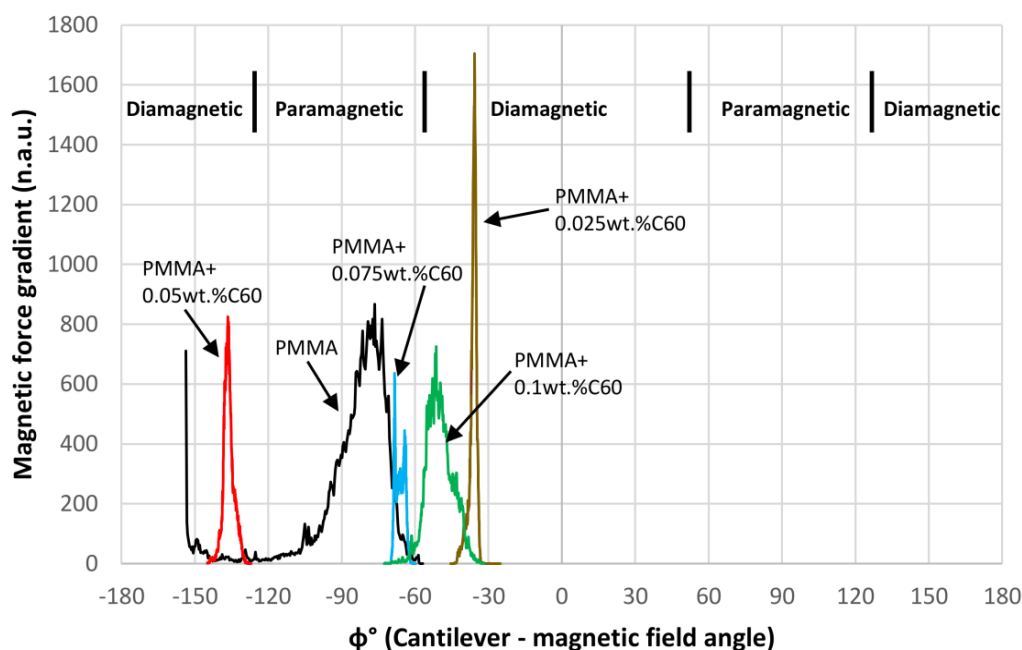
Слика 6.36. Својства ПММА са 0.075mas%, на основу градијента магнетног поља и промене угла ϕ [-59.8, -69.91] [86]



Слика 6.37. Својства ПММА са 0.100mas%, на основу градијента магнетног поља и промене угла ϕ [-32.2, -72.6] [86]

Табела 6.8. Преглед парамагнетних и дијамагнетних карактеристика ПММА и четири наноконтропозитна материјала (преузето и модификовано из[86])

Материјал (узорак)	ϕ ($^{\circ}$)	Градијент магнетне силе (<i>n.a.u</i>)	Особине материјала (%)	
			Дијамагнетне	Парамагнетне
ПММА	-153.7 до -57.3	867-51.32	12%	88%
ПММА +0.025 mas% C_{60}	-45.5 до -23.9	1704-35.66	100%	-
ПММА +0.050 mas% C_{60}	-142.5 до -116.6	825-136.5	100%	-
ПММА +0.075 mas% C_{60}	-69.9 до -58.5	636-68.35	-	100%
ПММА +0.100 mas% C_{60}	-72.6 до -32.5	725-51.32	92%	8%



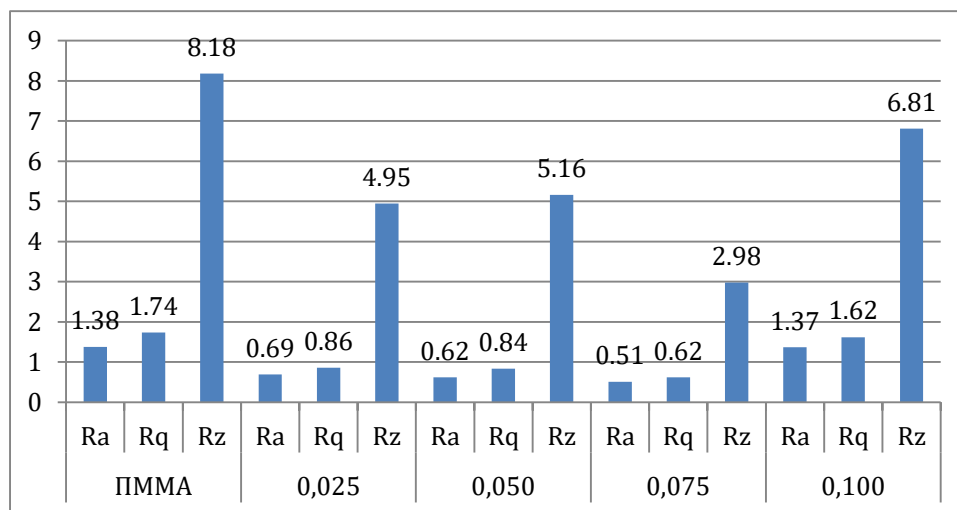
Слика 6.38. Упоредни приказ вредности угла ϕ ($^{\circ}$) и $\Delta f/f_0$ за све четири концентрације наноконтропозитних материјала, као и за основни ПММА [86]

Имајући у виду да вредности параметара R_a , R_q и R_z , дуж три одабрана профила са сваке слике (табела 6.9 и слика 6.39), не означавају површинску хрпаовост већ промене у магнетном пољу на површини узорка, дуж дате профилне линије, можемо закључити да материјали ознаке 0,025 и 0,05 показују знатно бољу дистрибуцију магнетних карактеристика по површини, у односу на базни материјал. Материјал 0,075 такође има ниже вредности сва три наведена параметра како у односу на базни тако и у односу на претходна два, што га сврстава у категорију материјала са најбољим карактеристикама. Материјал 0,1 показује веће вредности у односу на све друге наноконтропозитне материјале што се може довести у везу са лошијом расподелом магнетних особина дуж наведених профилних линија, која може бити последица појаве агломерата наноматеријала због повећања адирание концентрације фулерена. Важно је напоменути

да су ово параметри за три произвољне профилне линије и да уколико у разматрање узмемо и параметре укупне површинске магнетизације (за целу површину сваког узорка) добијамо да је материјал са најнижом концентрацијом уједно и материјал са најбољом расподелом магнетних карактеристика, што одговара најбољој уређености структуре нанокмпозита.

Табела 6.9. Приказ вредности Ra , Rq и Rz дуж три одабрана профила у (°)

Узорак	Параметар	Профил 1	Профил 2	Профил 3	Просек
ПММА	Ra	1,34	1,03	1,77	1,38
	Rq	1,60	1,36	2,26	1,74
	Rz	7,20	6,44	10,9	8,18
0,025	Ra	0,90	0,57	0,61	0,69
	Rq	1,07	0,76	0,76	0,86
	Rz	5,05	5,00	4,79	4,95
0,050	Ra	0,68	0,63	0,54	0,62
	Rq	0,98	0,80	0,75	0,84
	Rz	6,89	4,10	4,49	5,16
0,075	Ra	0,19	0,54	0,82	0,51
	Rq	0,25	0,65	0,97	0,62
	Rz	1,56	3,43	3,97	2,98
0,100	Ra	1,24	1,50	1,37	1,37
	Rq	1,47	1,80	1,59	1,62
	Rz	6,69	7,54	6,21	6,81



Слика 6.39. Графички приказ параметара магнетних карактеристика површина узорка ПММА и нанокмпозитних материјала

На основу МФМ слика може се уочити и да се додавањем наноматеријала мења и контрастни образац добијених слика, који је у директној корелацији са магнетним доменима узорка. Ако визуелно упоредимо слике од 6.28 до 6.31. види се да са порастом концентрације фазна слика постаје светлија. Како је магнетно поље директно пропорционално величини наночестица (нанокластера) МФМ, при карактеризацији

нанокмпозитних материјала, не може да детектује и раздвоји појединачне наночестице због њихове нанометарске величине. Што је униформнија структура и/или већа густина наночестица, то је теже да се уоче појединачне наночестице у самом узорку. МФМ контраст генерисан је интеракцијом сонде и магнетног поља у близини површине узорка, а даје информацију о дистрибуцији нанопартикула и градијенту магнетног поља. Негативне вредност фазног помераја проузроковане су атрактивним силама између сонде и наноматеријала унутар испитиваног узорка и као такве могу бити коришћене за карактеризацију природе интеракције између сонде и узорка, као и природе самог узорка.

Повећање контраста који се уочава на узорцима последица је повећања концентрације фулерена, односно густине магнетних домена (индивидуалних честица и нанокластера) унутар површинских слојева узорка, што резултује порастом светлијих структура. Узорци са мање инкорпорираних молекула фулерена имају мање честица (агломерата) које ступају у интеракцију са намегнетисаном сондом.

На основу МФМ карактеризације може се закључити да материјал са најнижом од четири испитиване концентрације показује највећу стабилност својстава, односно да је постигнута жељена стабилна уређеност молекула фулерена унутар полимера. Како је спољни омотач молекула C_{60} састављен од π -електрона (електронски облак формиран од 60 електрона), а бочне атоме MMA молекула $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ чине осам водоникових атома доминантне интеракције између MMA (ПММА) и фулерена су Лондонове дисперзионе силе. Иако је ПММА ланац сачињен од многобројних MMA јединица, свега 6-10 мономера ће ступити у интеракцију са фулереном. Број мономера (MMA) који ће ступити у интеракцију са молекулом C_{60} превасходно зависи од концентрације адираног (инкорпорираног) фулерена, као и начина организације MMA јединица ПММА. На основу урађене карактеризације може се закључити да је код концентрација 0,05 и 0,1% новонастала организација MMA делимично компензовала поремећајни утицај који повећање концентрације има на организацију и својства нанокмпозита, што је овим материјалима донело веома задовољавајућа трансмисиона али и структурна својства, али уз превелику атенуацију дела ЕМ спектра од значаја за нормално функционисање људског организма. Код концентрације од 0,075mas% се не може закључити исто јер резултати показују лошију уређеност MMA и фулерена у ПММА, што говори у прилог да однос концентрације и организације није оптимизован.

6.3. Прелиминарна, упоредна студија испитиваног нанокмпозитног материјала и постојећих заштитних сочива

Астенопија или брзо замарање очију је субјективно офталмолошко стање које се манифестује као низ сметњи са видом, од замагљености, осећаја напетости, сувоће, пецкања, умора, главобоље до бола у или око очију, а при томе не постоји обољење ока које то стање изазива. Замарање или напрезање очију се може јавити као последица некоригованих рефракционих аномалија ока или неуравнотежености очних мишића, али и неуролошких поремећаја. Најчешћи узрок замарања адекватно коригованих или здравих очију јавља се због изложености очних структура дуготрајном утицају плавог светла путем савремених екрана, познатом као „синдром рачунарског вида“ (СРВ), док остали могући узроци могу бити и утицаји спољашње средине, недовољно трептање, боравак у просторији са лошим осветљењем и слично. Астенопија нема терапију већ се може утицати на њено смањење упражњавањем различитих вежби за око, али и ношењем специјалних филтера, најчешће у форми заштитних наочара.

У циљу евалуације нових нанокондитних материјала у третману астенопије спроведена је прелиминарна упоредна студија заштитних наочара, израђених од нанокондитних сочива и комерцијално доступаних сочива истих или сличних физичких карактеристика. Прелиминарно истраживање је подразумевало процену субјективних и објективних параметра астенопије. Студија је спроведена у оквиру пројекта „*Нанофотонска светлост и нано-квантне креме у функцији здравља и лепоте*“, компаније Zepter International. Део резултата овог истраживања објављен је у раду Јанков М., Јакшић В., Коруга Ђ., под називом „Клинички ефекат нанофотонских наочара с плавим филтром на бази фулерена C₆₀ и ПММА“. [132]

Истраживање је обављено на узоку од 50 испитаника (добровољаца), без офталмолошких болести и тегоба. Сваки испитаник је добијао сет од 4 пара наочара, истог дизајна рама, са различитим сочивима, приказаних на слици 6.39.



Слика 6.40. 4 типа наочара: 1) *Blue Glide, Pol Optic*, Немачка, 2) Нанокондитна сочива, са 0.025% C₆₀, 3) Нанокондитна сочива, са 0.034% C₆₀, 4) *Blue blocker Winter Sun, Pol Optic*, Немачка (преузето и модификовано из [132])

Два сета сочива су била израђена од конвенционалних материјала који се већ користе у свакодневној офталмолошкој пракси. Један пар наочара имао је сочива која су декларисана као заштитни филтери за плаво светло (*Blue Glide, Pol Optic*, Немачка), а други пар сочива са медицинским филтером који се препоручује за заштиту макуле (*Blue blocker Winter Sun, Pol Optic*). Друга два пара наочара су имала сочива од нанокондитних материјала, различитих концентрација молекула C₆₀ (0.025mas% и 0.034mas%), при чему је, због разлике у концентрацији фулерена, један сет сочива имао мање затамњење а други сет сочива веће затамњење.

Циљ студије је упоредна анализа утицаја нанокондитних материјала на астенопију, у односу на постојеће медицинске филтере и сочива која су класификована као блокатори плавог светла, а користе се у комерцијално доступној офталмолошкој пракси. Од испитаника је тражено да попуне анкету којом би оценили комфор при ношењу сваког од 4 пара наочара, а са циљем да се утврди да ли употреба сочива од нанокондитних материјала прија корисницима и утиче на смањење астенопијских тегоба. Испитаници су подељени у две групе од по 25 особа и праћени у две офталмолошке ординације у Београду, ординација Macula и Laserfocus.

Сваком испитанику је пре укључења у студију био урађен контролни офталмолошки преглед, са и без наочара, чиме је потврђено да немају никакве офталмолошке тегобе. Студија је обухватала 34 особе женског пола (68% од укупног броја испитаника) и 16 особа мушког пола (32%), просечне старости 36,6 година (у опсегу од 18 до 55 година, $SD \pm 11,9$ година) Испитаницима је дат сет од четири врсте наочара, на коришћење у периоду од седам дана, као и два прилагођена упитника, референтни упитник видне функционалности (објективна астигмација) и упитник који подразумева субјективну процену комфора ношења сваког пара наочара (субјективна астигмација).

Статистичка обрада података рађена је програмским пакетом под називом SPSS, v. 22, (IBM, САД). Коришћене су методе дескриптивне статистике и непараметарски тестови поређења. Вредност за $p < 0,05$ ($\alpha = 0,95$, респективно) је сматрана статистички значајном разликом. Четири типа сочива ће у даљем тексту бит означена као:

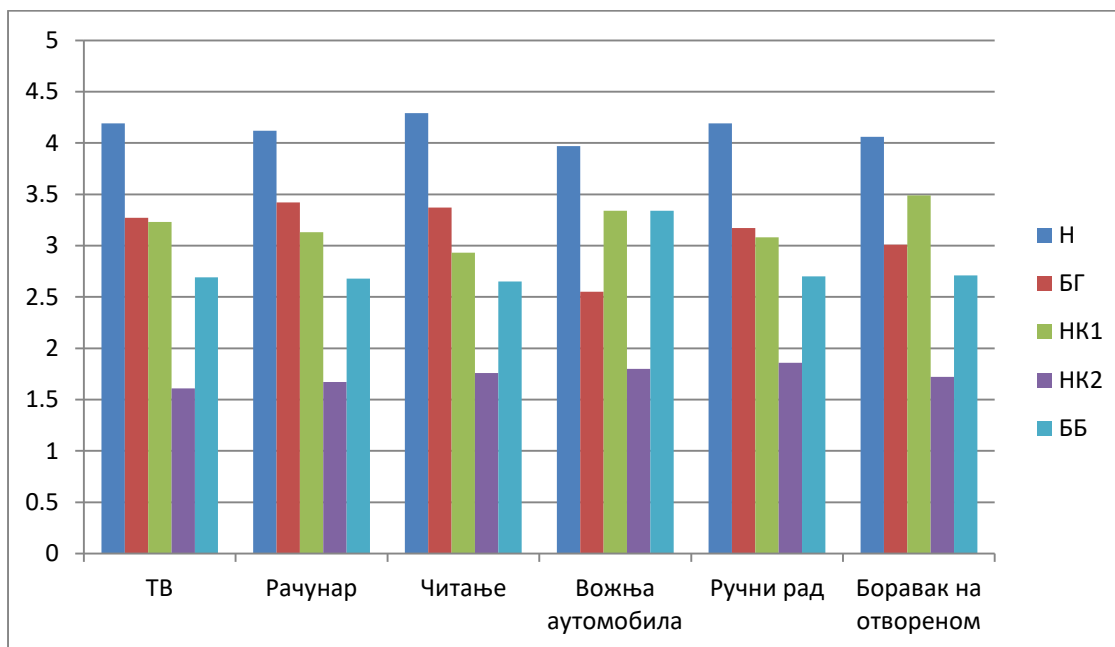
1. Без наочара, нативно- ознака Н
2. Сочиво са филтером за плаво светло (*Blue Glide*)- ознака БГ
3. Сочиво од нанокompозитног материјала (ПММА/ C_{60}) са 0,025mas% C_{60} – ознака НК1
4. Сочиво од нанокompозитног материјала (ПММА/ C_{60}) са 0,034mas% C_{60} – ознака НК2
5. Сочиво са медицинским филтером (*Blue blocker Winter Sun*)- ознака ББ

Упитник који је поразумевао субјективну оцену сваког типа наочара подразумевао је попуњавање скале комфора (оценом од 1 до 5, где је вредност 5 означавала висок комфор) при обављању различитих свакодневних активности (уз напомену да је потребно минимум 15 минута трајања активности) као што су рад на рачунару, гледање садржаја на ТВ екрану, читања, вожње аутомобила, ручни рад, боравак на отвореном.

Резултати оцена комфора, за сваку активност, приказани, су у табели 6.11 и на графикону (слика 6.40). У табели 6.12. дата је просечна оцена за сваки тип наочара, а на основу оцене општег осећаја визуелног комфора при коришћењу различитих наочара.

Табела 6.10. Просечна оцена комфора за одређену активност, без наочара и са једним од 4 типа наочара (преузето и прерађено из [125])

Активност	Н	БГ	НК1	НК2	ББ	χ^2	р
ТВ	4,19	3,27	3,23	1,61	2,69	75,947	0,000*
Рачунар	4,12	3,42	3,13	1,67	2,68	72,204	0,000*
Читање	4,29	3,37	2,93	1,76	2,65	75,677	0,000*
Вожња аутомобила	3,97	2,55	3,34	1,80	3,34	40,854	0,000*
ручни рад	4,19	3,17	3,08	1,86	2,70	41,101	0,000*
Боравак на отвореном	4,06	3,01	3,49	1,72	2,71	66,734	0,000*



Слика 6.41. Графички приказ просечних оцена комфора при различитим активностима, са и без наочара (преузето и прерађено из [125])

Табела 6.11. Општи осећај комфора при коришћењу различитих сочива (преузето и прерађено из [125])

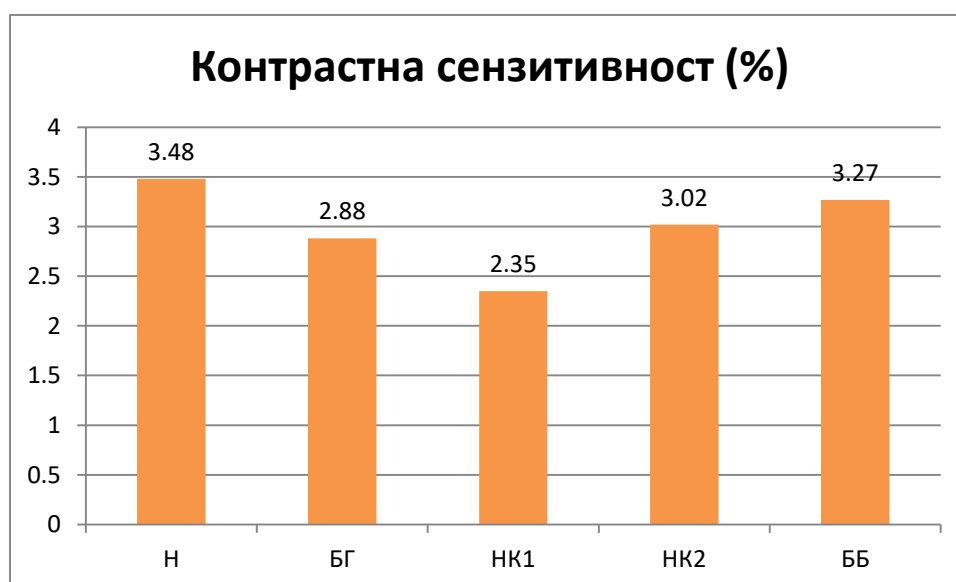
Субјективни осећај комфора	Просечна оцена свих испитаника
Сочиво са филтером плавог светла (БГ)	2,64
Нанокомпозитно сочиво 1 (HK1)	3,06
Нанокомпозитно сочиво 2 (HK2)	1,73
Сочиво са медицинским филтером (BB)	2,57

Узимајући у обзир просечну оцену за све активност, за свако стање (са или без наочара, вредности приказане у табели 6.8) долази се до статистички веома значајне разлике између испитиваних сочива за наочаре (χ^2 85,89; p 0,000). Упоредном анализом података за различита сочива утврђено је да нема статистички значајне разлике између БГ и HK1 сочива (Z -0,383; p 0,702), али да постоји статистички значајна разлика између сочива HK1 и HK2 (Z -5,514; p 0,000), као и HK2 и BB (Z -3,894; p 0,000), односно HK1 и BB (Z -1,438; p 0,150). Такође на основу табеле 6.9 видимо да су најбоље оцењене наочаре ознаке сочива HK1 (нанокомпозитни материјал 0,025), што представља статистички значајан резултат (χ^2 28,70; p 0,000). На основу даље статистичке анализе добијено је да карактеристике сочива HK1 најприближније одговарају стању без наочара, али и да нема значајне разлике, при обављању већине активности (изузев читања), између тог сочива (HK1) и сочива наочара БГ и BB. Сочиво HK2 је показало лошије резултате у односу на сва преостала сочива, по свим параметрима.

Објективна процена наочара је извршена одређивањем контрастне сензитивности и броја испада у видном пољу, пре и након (за време) ношења наочара. Тестирање

контрастне сензитивности је обављено на екрану од 24 инча, са уграђеном градацијом контраста при константном степену осветљености позадине, ознаке CSpola600 (*Essilor Instruments*, САД) и то за групу испитаника праћених у офталмолошкој ординацији Macula. За другу групу од 25 испитаника, праћених у ординацији Laserfocus, контрастна сензитивност одређивана је уз помоћ модификоване Pelli Robson табеле контрастне сензитивности, без позадинске илуминације. За ову групу испитаника мерење је било само оријентационо јер је табелица била без позадинске осветљености и модификована те је закључак био да нема значајне контрастне сензитивности након коришћења наочара у односу на стање пре.

За прву групу испитаника тестирање је рађено пре и у току ношења наочара, а најбољу контрастну сензитивност омогућавале су наочаре са НК1, што је и статистички значајно (χ^2 15,211; p 0,004). Контрастна сензитивност је приказана као проценат сатурације посматраног облика у односу на стандардно осветљену подлогу. Подаци добијени за сва стања, односно сва сочива дата је на графикону са слике 6.41.



Слика 6.42. Контрастна сензитивност оба ока (преузето и прерађено из [125])

Утицај сочива сваког типа наочара се мерио и на компјутеризованом видном пољу Optopol PTS 900 (*Optopol Technology*, Пољска), стратегија 24/2 Threshold fast. Мерења су три параметра:

- средње одступање од референтних вредности за старост и пол, (MD), изражено у децибелима
- стандардна девијација одступања (PSD), изражено у децибелима
- апсолутни и релативни испади, исказани као бројеви тачака које имају већи или мањи губитак сензитивности (апсолутни и релативни испад)

Поређењем добијених резултата мерења, на компјутеризованом видном пољу, између стања без наочара и са наочарама, дошло се до вредности приказаних у табели 6.13.

Табела 6.12. Објективни показатељи сензитивности исказани преко параметара компјутеризованог видног поља (преузето и прерађено из [132])

Стање	MD	PSD	Апсолутни испад	Релативни испад
Н	3,50	2,56	2,48	2,56
БГ	3,54	3,56	3,36	2,78
НК1	2,25	2,81	2,80	3,62
НК2	2,40	3,31	3,28	2,94
ББ	3,31	2,75	3,08	3,10

Најмање одступање од референтних вредности показује НК1 (χ^2 15,153; p 0,004). Стандардна девијација сензитивности видног поља је најбоља без наочара (χ^2 6.821; p 0,146) али овај резултат није статистички значајан јер сочиво НК1 показује врло сличан резултат мерења као и у нативном стању. Ниједно сочиво није показало утицај на број апсолутних испада у видном пољу.

Поређењем резултата, добија се да се број релативних испада повећава коришћењем наочара било ког типа сочива, с тим да је показано да статистички значајно мање испада имају испитаници када користе БГ у односу на НК1, као и да НК1 има више релативних испада од нативног стања. У односу на стандардну девијацију од референтних вредности везано за пол и старост показано је да је општи резултат сензитивности значајно бољи када се користе наочаре са сочивом НК1 у односу на сва друга сочива, укључујући и стање без наочара. Такође и сочиво НК2 је показало мала одступања од референтних вредности и без значајних разлика је у односу на НК1.

7. ЗАКЉУЧАК

Предмет докторске дисертације под називом „Карактеризација нанокompatитних материјала за оптичка помагала“ подразумевао је испитивање својстава нанокompatитних материјала, на бази полимера (поли (метил метакрилата)) и фулерена (молекула C_{60}), а за потребе израде заштитног оптичког помагала и филтера.

Научно подручје истраживања у раду припада области биомедицинског инжењерства, а у ужем смислу третира проблематику карактеризације и примене нанокompatитних материјала за израду заштитних филтер сочива за оптичка помагала.

Полазна идеја истраживања презентованог у оквиру ове дисертације базира се на постојећим резултатима добијеним у оквиру пројекта ознаке ИИИ45009, под називом „Функционализација наноматеријала за добијање нове врсте контактних сочива и рану дијагностику дијабетеса“, Министарства науке и технолошког развоја Републике Србије, као и патентног решења светлосног филтера. [75] Примаран фокус досадашњих истраживања пројекта стављен је на израду контактних сочива, како тврдых тако и у виду хидрогелова, односно меких контактних сочива. Коришћени су комерцијално доступни материјали за израду ових оптичких помагала и у њих су инкорпорирани фулерени и фулеренски деривати. Овако добијени нанокompatитни материјали су карактерисани са становишта оптичких, механичких и магнетних својстава. Сва ова испитивања су јасно показала да се адирањем фулерена и њихових деривата добијају повољне оптичке карактеристике новодобијених материјала, што је резултирало наставак истраживања и у оквиру ове дисертације. [66–68,77–89] Идејни циљ је био сагледати предности употребе наноматеријала, са биомедицинског аспекта, као и искористити досадашња сазнања како би се оптимизовало инжењерско решење оптичког помагала. Филтер оптичког помагала истовремено треба бити заштита очним ткивима, задовољити структурну униформност ради очувања оптичких својстава материјала и превазићи претходно уочене потешкоће, као што је могућност варирања дебљине фулеренског филма или његове хемијске деградације у случају прављења филтер сочива депозицијом фулеренског филма на супстрат од стакла или полимера. [80,133] Императив је био креирати материјал који ће бити могуће применити како у пољу развоја биомедицинских помагала, са акцентом на израду сочива за заштитне наочаре, тако и као потенцијалне филтере за уређаје који емитују штетно високо-енергетско плаво светло или УВ зрачење. Такође, досадашњи испитивани материјали су били истраживани за потребе израде контактних сочива, која се најчешће користе само у сврху корекције неке рефрактивне аномалије ока. Добијањем стабилног филтер материјала, одговарајућих карактеристика које су у складу са сензитивношћу људског ока, новодобијени материјали били би доступни широј популацији, односно заштитне наочаре подједнако би могле да користе особе са и без рефрактивних аномалија ока.

Нанокompatитни материјал је подразумевао синтезу четири различите концентрације фулерена (молекула C_{60}) и полимерног материјала (поли (метил метакрилата)). Синтеза је рађена на основу литерарних података, тако да се очекивало да молекула C_{60} буде постављен у виду „капе“ на крају полимерног ланца. Овакав приступ добијања ПММА/ C_{60} материјала омогућава добијање униформне величине наносфера (нанокластера) унутар полимерне матрице, а постиже се променом и контролисањем молекуларне масе ПММА. На овај начин се производи материјал са 2Д и 3Д организацијом самоасемблирајућих, термостабилних фулеренских кластера.

Карактеризација је рађена уз помоћу УВ/ВИС/НИР и ФТИР спектроскопије, као и помоћу микроскопије атомских и магнетних сила (АФМ/МФМ). Спектроскопским техникама испитиване су трансмитивне карактеристике нових материјала, а МФМ техником магнетне особине материјала као и дистрибуција фулерена унутар полимера. Такође, акценат овог истраживања стављен је и на испитивање степена заштите очних структура, то јест на потенцијалну употребу нових наноконструктивних материјала у виду заштитних филтер сочива за наочаре. Досадашња истраживања, која су претходила истраживањима представљеним у овој дисертацији, подразумевала су употребу комерцијално доступних база за РГП или мека сочива и инкорпорирањем фулерена и фулеренских деривата. Овде је полимеризација вршена за чист ПММА и процес полимеризације се значајно разликовао. Такође, како је материјал предвиђен за израду оптичких помагала у виду наочара или филтера тиме је пренебрегнута потреба да се спроведе студија о токсичности материјала, што је било неопходно при испитивању материјала за потенцијалну употребу за производњу контактних сочива. Депозиција фулеренског филма на супстрат од стакла је представљена као још једна од претходно испитиваних могућности за израду оптичких помагала, са сличним својствима, али фулеренски филм није показао стабилност као ни униформност у дебљини наноса.

У складу са наведеним постављени су и основни циљеви истраживања:

1. Дефинисање разлика између карактеристика дифузне светлости која улази у систем оптичког помагала и излазне светлости из оптичког помагала
2. Мултифакторска анализа снимљених карактеристика наноконструктивних материјала спектроскопским и нанотехнолошким методама и техникама
3. Утврђивање која од четири концентрације највише одговара за израду оптичких помагала, а у зависности од извора светлости и сензитивности људског ока
4. Структурна карактеризација материјала са аспекта уређености наночестица у оквиру полимерне матрице
5. Утицај наночестица на промене у магнетним карактеристикама материјала
6. Упоредна студија испитиваног наноконструктивног материјала и постојећих заштитних сочива

Оригинални научни доприноси докторске дисертације:

- Извршена је мултифакторска анализа снимљених карактеристика наноконструктивних материјала, спектроскопским и нанотехнолошким методама и техникама, са акцентом на фотометријска својства трансмитоване светлости у циљу усклађивања излазних параметара светлости из оптичког помагала са сензитивношћу људског ока
- Први пут је наноконструктивни материјал, овог састава, коришћен за израду оптичког помагала и тестиран је на групи добровољаца

Оригинални стручни доприноси докторске дисертације

- Дефинисањем оптичких карактеристика материјала за израду заштитног оптичког помагала, на бази наноконструктивних материјала, омогућена је

производња прототипа наочара и спроведена су иницијална испитивања датог материјала на субјективне и објективне параметре астигматизма. Студија је обухватала 50 добровољаца-испитаника и вођена је под руководством офталмолога

- Показано је да концентрације у распону од 0,05mas% C_{60} до 0,1 mas% C_{60} представљају изузетне филетре УВ зрачења и као такви могу бити коришћени за израду заштитних филтер баријера за ту врсту зрачења
- Показано је и да, у односу на комерцијално доступне материјале, коришћене за израду заштитних наочаре за атенуацију високо-енергетског плавог светла, фулеренски нанокompозити показују већу атенуацију, уз пропуштање светлости из домена „корисног“ плавог и зеленог региона ЕМ спектра, који је неопходан за правилно функционисање организма
- У односу на стандардну девијацију од референтних вредности везано за пол и старост показано је да је општи резултат сензитивности значајно бољи када се користе наочаре са нанокompозитним сочивом, концентрације 0,025mas% C_{60} , у односу на сва друга сочива, укључујући и стање без наочара.

8. ЛИТЕРАТУРА

1. Lindberg DC, Lindberg DC. Theories of Vision from al-Kindi to Kepler. University of Chicago Press; 1981.
2. Vohnsen B. A short history of optics. Phys Scr. 2004;2004(T109):75.
3. Lefèvre W. Inside the camera obscura–Optics and art under the spell of the projected image. Max-Planck-Institut für Wissenschaftsgeschichte; 2007.
4. The College of Optometrists London. The invention of spectacles [Internet]. Available from: <https://www.college-optometrists.org/the-college/museum/online-exhibitions/virtual-spectacles-gallery/the-invention-of-spectacles.html>
5. Origins and History of Eyeglasses [Internet]. Available from: <http://www.glasseshistory.com/glasses-history/history-of-glasses/>
6. Schaub MP. The design of plastic optical systems. SPIE Publications; 2009.
7. Plastics lenses [Internet]. The College of Optometrists. Available from: <https://www.college-optometrists.org/the-college/museum/online-exhibitions/virtual-ophthalmic-lenses-gallery/plastics-lenses.html>
8. Guyton AC, Hall JE, Mujović VM, Larag D. Medicinska fiziologija: prevod desetog izdanja. Savremena administracija; 2003.
9. Biology Q&As [Internet]. Available from: <https://www.biology-questions-and-answers.com/human-eyes.html>
10. Stamenković D, Jankov M. Fiziološka optika: oko kao optički sistem. Beograd: Univerzitet u Beogradu-Fakultet za specijalnu edukaciju i rehabilitaciju, Izdavački centar (ICF); 2019. 402 p.
11. Vicente-Tejedor J, Marchena M, Ramírez L, García-Ayuso D, Gómez-Vicente V, Sánchez-Ramos C, et al. Removal of the blue component of light significantly decreases retinal damage after high intensity exposure. PLoS One. 2018;13(3):e0194218.
12. Oyster CW. The Human Eye: Structure and Function [Internet]. Sinauer Associates; 1999. Available from: <https://books.google.rs/books?id=GLPBYgEACAAJ>
13. Jaime W. Color: From Hexcodes to Eyeballs [Internet]. Available from: <http://jamie-wong.com/post/color/>
14. Newton I. Opticks, or, a treatise of the reflections, refractions, inflections & colours of light. Courier Corporation; 1952.
15. Stanojević DD. Analitička hemija. Srpska knjiga, Ruma-Beograd; 2004. 270 p.
16. Ilić D. Boje i osvetljenost, za studente animacije u inženjerstvu. Univerzitet u Novom Sadu-Fakultet tehničkih nauka; 2014.
17. Adams F, Aime S, Andersson LA, Ando I, Andrenyak DM, Andrews DL, et al. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. 2010;

18. The CIE RGB color matching functions [Internet]. Available from: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/3/36/CIE1931_RGBCMF.png/325px-CIE1931_RGBCMF.png
19. The CIE XYZ standard observer color matching functions [Internet]. Available from: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/8/8f/CIE_1931_XYZ_Color_Matching_Functions.svg/325px-CIE_1931_XYZ_Color_Matching_Functions.svg.png
20. Distanto A, Distanto C. Handbook of Image Processing and Computer Vision. Springer;
21. Sliney DH. How light reaches the eye and its components. *Int J Toxicol*. 2002;21(6):501–9.
22. Douth J, Quantock AJ, Smith VA, Meek KM. Light transmission in the human cornea as a function of position across the ocular surface: theoretical and experimental aspects. *Biophys J*. 2008;95(11):5092–9.
23. Artigas JM, Felipe A, Navea A, Fandino A, Artigas C. Spectral transmission of the human crystalline lens in adult and elderly persons: color and total transmission of visible light. *Invest Ophthalmol Vis Sci*. 2012;53(7):4076–84.
24. Norren D V, Vos JJ. Spectral transmission of the human ocular media. *Vision Res*. 1974;14(11):1237–44.
25. Behar-Cohen F, Baillet G, de Ayguavives T, Garcia PO, Krutmann J, Peña-García P, et al. Ultraviolet damage to the eye revisited: eye-sun protection factor (E-SPF®), a new ultraviolet protection label for eyewear. *Clin Ophthalmol (Auckland, NZ)*. 2014;8:87.
26. Giannos SA, Kraft ER, Lyons LJ, Gupta PK. Spectral evaluation of eyeglass blocking efficiency of ultraviolet/high-energy visible blue light for ocular protection. *Optom Vis Sci*. 2019;96(7):513.
27. Sparrow JR, Cai B. Blue light–induced apoptosis of A2E-containing RPE: involvement of caspase-3 and protection by Bcl-2. *Invest Ophthalmol Vis Sci*. 2001;42(6):1356–62.
28. Arnault E, Barrau C, Nanteau C, Gondouin P, Bigot K, Viénot F, et al. Phototoxic action spectrum on a retinal pigment epithelium model of age-related macular degeneration exposed to sunlight normalized conditions. *PLoS One*. 2013;8(8):e71398.
29. Boulton M, Rózanowska M, Rózanowski B. Retinal photodamage. *J Photochem Photobiol B Biol*. 2001;64(2–3):144–61.
30. Leung TW, Li RW, Kee C. Blue-Light Filtering Spectacle Lenses: Optical and Clinical Performances. González-Méijome JM, editor. *PLoS One* [Internet]. 2017 Jan 3;12(1):e0169114. Available from: <https://dx.plos.org/10.1371/journal.pone.0169114>
31. Carr D. Allotropes of carbon [Internet]. 2017. Available from: <https://derekcarrsavvy-chemist.blogspot.com/2017/12/gcse-ocr-gateway-organic-chemistry-c62i.html>
32. Osawa E. Superaromaticity. *Kagaku*. 1970;25:854–63.
33. Osawa E, Kroto HW, Fowler PW, Wasserman E. The Evolution of the Football Structure for the C₆₀ Molecule: A Retrospective. *Philos Trans Phys Sci Eng*. 1993;1–8.

34. Kroto HW. C60: Buckminsterfullerene, the celestial sphere that fell to earth. *Angew Chemie Int Ed English*. 1992;31(2):111–29.
35. Kroto H. The first predictions in the Buckminsterfullerene crystal ball. *Fullerenes, Nanotub Carbon Nanostructures*. 1994;2(4):333–42.
36. Čeković Ž. Nobelova nagrada za hemiju za 1996. godinu dodeljena je za otkriće fullerena. *Hem Pregl*. 1997;38(1–2):34.
37. Martin H. Buckminster Fuller's Geodesic Dome and Other Forward-Looking Architecture [Internet]. Available from: <https://www.architecturaldigest.com/gallery/buckminster-fuller-architecture>
38. Krätschmer W, Lamb LD, Fostiropoulos K, Huffman DR. Solid C 60: a new form of carbon. *Nature*. 1990;347(6291):354–8.
39. Koruga D. Fullerene C60: history, physics, nanobiology, nanotechnology. Elsevier Science Ltd; 1993.
40. Koruga D, Simic-Krstic J, Trifunovic M, Jankovic S, Hameroff S, Withers JC, et al. Imaging Fullerene C60 with Atomic Resolution Using a Scanning Tunnelling Microscope. *Fuller Sci Technol* [Internet]. 1993;1(1):93–100. Available from: <https://doi.org/10.1080/15363839308015518>
41. Koruga Đ. Hiperpolarizovana svetlost: Osnove nanobiomedicinske fotonike. Beograd: Zepter Book World d.o.o.; 2017. 306 p.
42. Commons W. Fullerite structure [Internet]. Available from: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fullerite_structure.jpg
43. Wikimedia Commons. Buckminsterfullerene 2D skeletal [Internet]. Available from: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Buckminsterfullerene-2D-skeletal.svg>
44. Kroto HW. The stability of the fullerenes C_n, with n= 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70. *Nature*. 1987;329(6139):529–31.
45. Raković D. Pregled osnovnih metoda i tehnika karakterizacije fizičkih svojstava fullerena. *Fullerenes & Nanotubes Review*; 1997.
46. Matija L. Nanotehnologije na bazi fullerena i ugljeničnih nanotuba. *Teh Mater*. 2003;12(2):1–18.
47. Djordjević A, Bogdanović G, Dobrić S. Fullerenes in biomedicine. *J BUON*. 2006;11(4):391–404.
48. Buseck PR, Tsipursky SJ, Hettich R. Fullerenes from the Geological Environment. *Science (80-)*. 1992 Jul 10;257(5067):215 LP – 217.
49. Reilly PTA, Gieray RA, Whitten WB, Ramsey JM. Fullerene evolution in flame-generated soot. *J Am Chem Soc*. 2000;122(47):11596–601.
50. Cami J, Bernard-Salas J, Peeters E, Malek SE. Detection of C60 and C70 in a young planetary nebula. *Science (80-)*. 2010;329(5996):1180–2.

51. Cordiner MA, Linnartz H, Cox NLJ, Cami J, Najarro F, Proffitt CR, et al. Confirming Interstellar C60+ Using the Hubble Space Telescope. *Astrophys J Lett.* 2019;875(2):L28.
52. Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Eklund PC. *Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications.* Elsevier; 1996.
53. Matija Lidija KĐ. Fenomen kristalizacije oko tačke i sinteza molekula C60. *Tehnika.* 1995;(11):135–42.
54. Lamb LD, Huffman DR. Fullerene production. *J Phys Chem Solids.* 1993;54(12):1635–43.
55. Chibante LPF, Thess A, Alford JM, Diener MD, Smalley RE. Solar generation of the fullerenes. *J Phys Chem.* 1993;97(34):8696–700.
56. Jovanovic T, Koruga D, Jovancicevic B, Simic-Krstic J. Modifications of fullerenes extractions and chromatographies with different solvents. *Fullerenes, Nanotub Carbon Nanostructures.* 2003;11(4):383–94.
57. Théobald J, Perrut M, Weber J-V, Millon E, Muller J-F. Extraction and purification of fullerenes: a comprehensive review. *Sep Sci Technol.* 1995;30(14):2783–819.
58. Oyama T, Ishii T, Takeuchi K. Synthesis of fullerenes by ablation using pulsed and CW-Nd: YAG lasers. *Fullerenes, Nanotub Carbon Nanostructures.* 1997;5(5):919–33.
59. Gigov MN. Uticaj termičkog, ultrazvučnog i mikrotalasnog polja na izotermnu kinetiku formiranja fulerola. Univerzitet u Beogradu-Fakultet za fizičku hemiju; 2016.
60. Bogdanović G, Đorđević A. Carbon nanomaterials: Biologically active fullerene derivatives. *Srp Arh Celok Lek.* 2016;144(3–4):222–31.
61. Rašović I. Water-soluble fullerenes for medical applications. *Mater Sci Technol.* 2017;33(7):777–94.
62. Nasr GM, Ahmed RM. Ac conductivity and dielectric properties of PMMA/fullerene Composites. *Mod Phys Lett B.* 2010;24(09):911–9.
63. Kropka JM, Putz KW, Pryamitsyn V, Ganesan V, Green PF. Origin of dynamical properties in PMMA– C60 nanocomposites. *Macromolecules.* 2007;40(15):5424–32.
64. Bogdanov AA, Pozdnyakov AO. Interaction between components of poly (methyl methacrylate)-fullerene composite under UV irradiation. *Tech Phys Lett.* 2014;40(11):987–9.
65. Bogdanov AA. Clustering kinetics of fullerene C60 in a composite of polymethylmethacrylate–fullerene. In: *Journal of Physics: Conference Series.* IOP Publishing; 2019. p. 55043.
66. Stamenković D. Istraživanje i razvoj gaspropusnih nanofotonskih kontaktnih sočiva na bazi polimetilakrilata i fulerena. Univerzitet u Beogradu, Mašinski fakultet; 2012.
67. Mileusnić I, Đuričić I, Hut I, Stamenković D, Petrov L, Bojović B, et al. Characterization of

- nanomaterial-based contact lenses by Atomic force microscopy. *Contemp Mater.* 2012;3(2):177–83.
68. Koruga Đ, Stamenković D, Djuricic I, Mileusnic I, Šakota J, Bojović B, et al. Nanophotonic Rigid Contact Lenses: Engineering and Characterization. *Adv Mater Res* [Internet]. 2013;633:239–52. Available from: <https://www.scientific.net/AMR.633.239>
 69. Mouri E, Moroi S. Control of assembly size of poly (methacrylic acid)-grafted fullerenes in aqueous solution. *J Polym Res.* 2018;25(8):180.
 70. Pozdnyakov OF, Popov EO, Pozdnyakov AO. UV photostability of PMMA-C 60 fullerene composition. *Tech Phys Lett.* 2012;38(12):1053–5.
 71. Zuev V V, Shlikov A V. Polyamide 12/fullerene C60 composites: investigation on their mechanical and dielectric properties. *J Polym Res.* 2012;19(8):9925.
 72. Kost A, Tutt L, Klein MB, Dougherty TK, Elias WE. Optical limiting with C 60 in polymethyl methacrylate. *Opt Lett.* 1993;18(5):334–6.
 73. Peng H, Leung FSM, Wu AX, Dong Y, Dong Y, Yu N-T, et al. Using Buckyballs To Cut Off Light! Novel Fullerene Materials with Unique Optical Transmission Characteristics. *Chem Mater* [Internet]. 2004 Nov 1;16(23):4790–8. Available from: <https://doi.org/10.1021/cm049680l>
 74. Mansour AF. Optical Properties Of Fullerene/pmma. *Int J Polym Mater* [Internet]. 2005 Jan;54(3):227–35. Available from: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/0091430390246784>
 75. Koruga Đ. Apparatus for harmonizing light. US Patent Application; Pub. No.: US 2008/0286453 A1, 2008.
 76. KORUGA D, SIMIC-KRSTIC J, MATIJA L, PETROV L, RATKAJ Z. Molecular Nanotechnology: Golden Mean as a Driving Force of Self-Assembly.
 77. Šakota Rosić J, Munćan J, Mileusnić I, Kosić B, Matija L. Detection of protein deposits using NIR spectroscopy. *Soft Mater.* 2016;14(4):264–71.
 78. Tomić M, Vasić-Milovanović A, Matija L, Koruga Đ. Remanent magnetization measurements of polymeric materials containing fullerol C60(OH)24 before and after exposure to external magnetic field. *Fullerenes, Nanotub Carbon Nanostructures* [Internet]. 2016 Jul 2;24(7):423–6. Available from: <https://doi.org/10.1080/1536383X.2016.1172571>
 79. Tomić MM. Opto-magnetne karakteristike polimernih materijala za kontaktna sočiva sa različitim koncentracijama nanomaterijala. Univerzitet u Beogradu, Mašinski fakultet; 2016.
 80. Šakota Rosić JŽ. Nanofotonski filtri za potrebe biomedicinskih uređaja. Univerzitet u Beogradu-Mašinski fakultet; 2017.
 81. Debeljković AD, Matija LR, Koruga ĐL. Characterization of nanophotonic soft contact lenses based on poly (2-hydroxyethyl methacrylate) and fullerene. *Hem Ind.* 2013;67(6):861–70.

82. Mitrovic A, Bojovic B, Stamenkovic D, Popovic D. Characterization of surface roughness of new nanophotonic soft contact lenses using lacunarity and AFM method. *Hem Ind.* 2018;72(3):157–66.
83. Đuričić I, Mileusnić I, Stamenković D, Matija L, Koruga Đ. COMPARATIVE STUDY OF CLASSICAL AND NANOPHOTONIC MATERIALS FOR RGP CONTACT LENSES BY SCANNING PROBE MICROSCOPY. *Contemp Mater.* 2013;4(1):46–52.
84. Šakota-Rosić J, Conte M, Munćan J, Matija L, Koruga Đ. Characterization of fullerenes thin film on glasses by UV/VIS/NIR and opto-magnetic imaging spectroscopy. *FME Trans.* 2014;42(2):172–6.
85. Đuričić I, Matija L, Bojović B, Mihajlović S, Kosić B, Koruga Đ. Remanent Magnetization Measurements of the Fullerene Thin Films. *Fullerenes, Nanotub Carbon Nanostructures.* 2015;23(11):938–41.
86. Stankovic I, Matija L, Jankov M, Jeftic B, Koruga I, Koruga D. Optical and structural properties of PMMA/C60 composites with different concentrations of C60 molecules and its possible applications. *J Polym Res [Internet].* 2020;27(8):224. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02203-4>
87. Matija L, Muncan J, Mileusnic I, Koruga D. Fibonacci nanostructures for novel nanotherapeutical approach. In: *Nano-and Microscale Drug Delivery Systems.* Elsevier; 2017. p. 49–74.
88. Debeljkovic A, Mileusnic I, Djuricic I, Dragicevic A, Hut I, Nijemcevic S. Nanoscale Material Characterization Under the Influence of Aggressive Agents by Magnetic Force Microscopy and Opto-Magnetic Spectroscopy. In: *Advanced Materials Research.* Trans Tech Publ; 2013. p. 209–23.
89. Munćan J, Mileusnić I, Šakota Rosić J, Vasić-Milovanović A, Matija L. Water properties of soft contact lenses: a comparative near-infrared study of two hydrogel materials. *Int J Polym Sci.* 2016;2016.
90. O'Hagan JB, Khazova M, Price LLA. Low-energy light bulbs, computers, tablets and the blue light hazard. *Eye.* 2016;30(2):230–3.
91. Zhao Z-C, Zhou Y, Tan G, Li J. Research progress about the effect and prevention of blue light on eyes. *Int J Ophthalmol [Internet].* 2018 Dec 18;11(12):1999–2003. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30588436>
92. Hatori M, Gronfier C, Van Gelder RN, Bernstein PS, Carreras J, Panda S, et al. Global rise of potential health hazards caused by blue light-induced circadian disruption in modern aging societies. *NPJ aging Mech Dis [Internet].* 2017 Jun 16;3:9. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28649427>
93. American Optometric Association. Computer Vision Syndrome [Internet]. Available from: <https://www.aoa.org/healthy-eyes/eye-and-vision-conditions/computer-vision-syndrome?sso=y>
94. Bali J, Neeraj N, Bali RT. Computer vision syndrome: A review. *J Clin Ophthalmol Res.* 2014;2(1):61.

95. Czeisler CA. Perspective: Casting light on sleep deficiency. *Nature* [Internet]. 2013;497(7450):S13–S13. Available from: <https://doi.org/10.1038/497S13a>
96. Chang A-M, Aeschbach D, Duffy JF, Czeisler CA. Evening use of light-emitting eReaders negatively affects sleep, circadian timing, and next-morning alertness. *Proc Natl Acad Sci* [Internet]. 2015 Jan 27;112(4):1232 LP – 1237. Available from: <http://www.pnas.org/content/112/4/1232.abstract>
97. Garcia-Saenz A, Sánchez de Miguel A, Espinosa A, Valentin A, Aragonés N, Llorca J, et al. Evaluating the Association between Artificial Light-at-Night Exposure and Breast and Prostate Cancer Risk in Spain (MCC-Spain Study). *Environ Health Perspect* [Internet]. 2018 Apr 23;126(4):47011. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29687979>
98. Sparrow JR, Nakanishi K, Parish CA. The lipofuscin fluorophore A2E mediates blue light-induced damage to retinal pigmented epithelial cells. *Invest Ophthalmol Vis Sci*. 2000;41(7):1981–9.
99. Fletcher AE, Bentham GC, Agnew M, Young IS, Augood C, Chakravarthy U, et al. Sunlight exposure, antioxidants, and age-related macular degeneration. *Arch Ophthalmol*. 2008;126(10):1396–403.
100. Tosini G, Ferguson I, Tsubota K. Effects of blue light on the circadian system and eye physiology. *Mol Vis*. 2016;22:61.
101. High Performance Optics. High Energy Visible Light [Internet]. Available from: <https://i.publiclab.org/system/images/photos/000/013/306/original/bluelightspec.jpg>
102. Prato M. Fullerene polymers: synthesis, properties and applications. John Wiley & Sons; 2009.
103. Pierini F, Nakielski P, Urbanek O, Pawłowska S, Lanzi M, De Sio L, et al. Polymer-based nanomaterials for photothermal therapy: from light-responsive to multifunctional nanoplatforms for synergistically combined technologies. *Biomacromolecules*. 2018;19(11):4147–67.
104. Han J, Zhao D, Li D, Wang X, Jin Z, Zhao K. Polymer-based nanomaterials and applications for vaccines and drugs. *Polymers (Basel)*. 2018;10(1):31.
105. Kawauchi T, Kumaki J, Yashima E. Synthesis, isolation via self-assembly, and single-molecule observation of a [60] fullerene-end-capped isotactic poly (methyl methacrylate). *J Am Chem Soc*. 2005;127(28):9950–1.
106. Kamei D, Ajiro H, Akashi M. Morphological changes of isotactic poly(methyl methacrylate) thin films via self-organization and stereocomplex formation. *Polym J* [Internet]. 2010;42(2):131–7. Available from: <https://doi.org/10.1038/pj.2009.324>
107. Kawauchi T, Kumaki J, Yashima E. Nanosphere and nanonetwork formations of [60] fullerene-end-capped stereoregular poly (methyl methacrylate) s through stereocomplex formation combined with self-assembly of the fullerenes. *J Am Chem Soc*. 2006;128(32):10560–7.

108. Characterisation of Organic Compounds I: Mass Spectrometry and UV-Vis Spectroscopy [Internet]. 2013. Available from: <https://chem-is-you.blogspot.com/2013/01/characterisation-of-organic-compounds.html>
109. Stuart BH. Infrared spectroscopy: fundamentals and applications. Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, NJ : J. Wiley; 2004. 224 pages.
110. Perkampus H-H. UV-VIS Spectroscopy and its Applications. Springer Science & Business Media; 2013.
111. Christy AA, Ozaki Y, Gregoriou VG. Modern Fourier transform infrared spectroscopy. Vol. 2001. Elsevier; 2001.
112. Hsieh HN. FTIR Instrumentation [Internet]. FTIR lab instruction, New Jersey Institute of Technology. 2008. Available from: <http://www-ec.njit.edu/~hsieh/ene669/FTIR.html>
113. Stuart BH, George B, McIntyre P. Modern Infrared Spectroscopy [Internet]. Wiley; 1996. (Analytical Chemistry by Open Learning). Available from: https://books.google.rs/books?id=hqu_jgEACAAJ
114. FT-IR Spectroscopy: Attenuated Total Reflectance (ATR) [Internet]. Technical note, Perkin Elmer. Available from: www.perkinelmer.com
115. Braga PC, Ricci D. Atomic force microscopy: biomedical methods and applications. Vol. 242. Springer Science & Business Media; 2004.
116. Johnson D, Hilal N, Bowen WR. Basic principles of atomic force microscopy. In: Atomic force microscopy in process engineering. Elsevier Ltd.; 2009. p. 1–30.
117. Ferri FA, Pereira-da-Silva MA, Marega E. Magnetic Force Microscopy: Basic Principles and Applications. In 2012.
118. Kumar CSSR. Magnetic characterization techniques for nanomaterials. Springer; 2017.
119. Hartmann U. Magnetic force microscopy. Annu Rev Mater Sci. 1999;29(1):53–87.
120. Guo X, Houser KW. A review of colour rendering indices and their application to commercial light sources. Light Res Technol. 2004;36(3):183–97.
121. Waveform Lighting. CRI/Ra test color samples (TCS) [Internet]. Available from: https://www.waveformlighting.com/d_waveform/wp-content/uploads/2018/01/tcs.png
122. Sugumaran D, Karim KJA. Removal of copper (II) ion using chitosan-graft-poly (methyl methacrylate) as adsorbent. Eproc Chem. 2017;2:1–11.
123. Saeedfar K, Heng LY, Ling TL, Rezayi M. Potentiometric urea biosensor based on an immobilised fullerene-urease bio-conjugate. Sensors (Basel) [Internet]. 2013 Dec 6;13(12):16851–66. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/24322561>
124. Mouri E, Moriyama M. Fabrication of structure-preserving monodisperse particles of PMMA-grafted fullerenes. Fibers Polym. 2017;18(12):2261–8.

125. Imel AE, Dadmun MD. The impact of fullerenes on the ordering of polyacrylonitrile during nanocomposites formation. *Polymer (Guildf)*. 2015;75:134–40.
126. Ravi P, Dai S, Wang C, Tam KC. Fullerene containing polymers: a review on their synthesis and supramolecular behavior in solution. *J Nanosci Nanotechnol*. 2007;7(4–5):1176–96.
127. MikroMasch USA. HQ:NSC18/Co-Cr Probe [Internet]. Available from: <https://www.spmtips.com/afm-tip-hq-nsc18-co-cr-al-bs>
128. García R, Pérez R. Dynamic atomic force microscopy methods. *Surf Sci Rep* [Internet]. 2002;47(6):197–301. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572902000778>
129. Collins L, Kilpatrick J, Kalinin S V, Rodriguez BJ. Nanoscale electrical measurements in liquids using AFM-progress and outlook. *arXiv Prepr arXiv170106633*. 2017;
130. Schneiderbauer M, Wastl D, Giessibl FJ. qPlus magnetic force microscopy in frequency-modulation mode with millihertz resolution. *Beilstein J Nanotechnol* [Internet]. 2012/02/29. 2012;3:174–8. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22428108>
131. Chiaverini J, Yasumura K, Kapitulnik A. Microcantilever studies of angular field dependence of vortex dynamics in Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8-x}. *Phys Rev B*. 2001;64(1):14516.
132. Jankov MR, Jakšić V, Koruga Đ. Clinical impact of nanophotonic blue-light filtering spectacles based on fullerene C₆₀ and PMMA. *Vojnosanit Pregl*. 2019;(00):82.
133. Koruga D. Apparatus for harmonizing light. US Patent Application. 2008.
134. Champness PE. *Electron diffraction in the transmission electron microscope*. Vol. 47. Bios Scientific; 2001.
135. Thomas S, Thomas R, Zachariah AK, Kumar R. *Microscopy methods in nanomaterials characterization*. Vol. 1. Elsevier; 2017.
136. Jeol Ltd. *JSPM 5200 Scanning Probe Microscope-Instruction manual*. Japan; 2004. 513 p.

9. ПРИЛОЗИ

ПРИЛОГ А: Скенирајући трансмисиони електронски микроскоп (СТЕМ)

Примарна карактеризација добијених нанокондитних материјала извршена је скенирајућим трансмисионим електронским микроскопом.

Трансмисиони електронски микроскоп (ТЕМ) информације о морфологији, композицији и кристалографији материјала генерише на основу интеракције електрона са интересним материјалом. За разлику од оптичких микроскопа, чији се принцип рада заснива на интеракцији фотона и узорка, ТЕМ користи сноп електрона који се крећу великим брзинама и тај сноп бива трансмитован кроз веома танак узорак испитиваног материјала. Брзина електрона, убрзаних неким електричним потенцијалом U дата је једначином 9.1. :

$$v = \sqrt{\frac{2eU}{m_0}} \quad (9.1)$$

при чему је m_0 маса електрона, а e означава његово наелектрисање. На основу хипотезе, коју је поставио Луј Де Брољ (*Louis de Broglie*), да дуализам није особина само оптичких појава, већ је универзално својство материје, свака честица која се креће мора да има и таласна својства. Таласна дужина честице (електрона) дата је де Брољевом релацијом (једначина 9.2):

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_0 v} \quad (9.2)$$

где је h Планкова константа ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Js) , p количина кретања електрона и, а λ Де Брољева таласна дужина.

На основу израза (9.1) и (9.2) долазимо до израза за таласну дужину електрона, датог једначином 9.3:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 e U}} \quad (9.3)$$

Електронски микроскопи користе акцелераторе електрона високе волтаже, чиме се код ТЕМ постиже брзина електронског снопа и до 70% брзине светлости. Како се електрони крећу брзинама блиским брзини светлости, они подлежу релативистичким ефектима па је неопходно извршити трансформације у претходној једначини, тако да је њен коначан облик дат једначином 9.4:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{1 + \frac{eU}{2m_0 c^2}}} \quad (9.4)$$

Способност технике ТЕМ да генерише слике високе резолуције почива на чињеници да су таласне дужине електрона и до пет редова величина мање од таласних дужина фотона светлости коју користе класични оптички микроскопи. Слика узорка, са резолуцијом и до 1nm, се формира на основу интеракције трансмитованих електрона и материјала узорка, а приказује на флуоресцентном екрану, фотографском филму или се детектује CCD камером. [134]

Обезбеђујући слике атомске резолуције ТЕМ је нашао примену у широком спектру научних области, образовању и индустрији. Испитивањем наноматеријала или нанокompозита ТЕМ пружа информације о кристалној структури, величини, облику и расподели честица унутар посматраног узорка. [135]

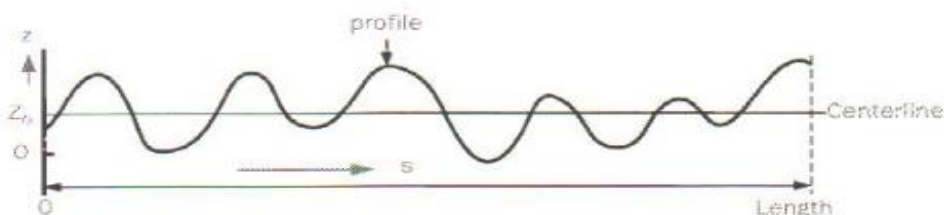
ПРИЛОГ Б: Израчунавање параметара храпавости у WinSPM софтверу

Топографија односно профил површине материјала дефинишу се висином по оси z . Висина по оси z , на произвољној позицији s линије профила, дефинисана је као (слика 9.1):

$$z=f(s)$$

Висина Z_0 је средња линија профила и дефинише се као:

$$Z_0 = \frac{1}{L} \int_0^L f(s) ds$$

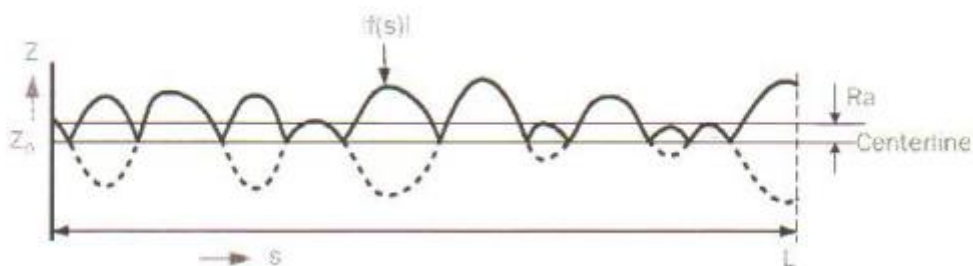


Слика 9.1. Приказ профила са означеном средњом линијом Z_0 [136]

WinSPM софтвер израчунава три врсте храпавости, а то су:

- (1) Просечна храпавост, R_a , је средња вредност храпавости целе испитиване површине. Дефинисана је као просечно растојање средње линије, када се посматрају локални минимуми као локални максимуми. Ово је дефинисано стандардом JIS B0601:1998.

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |f(s) - Z_0| ds$$



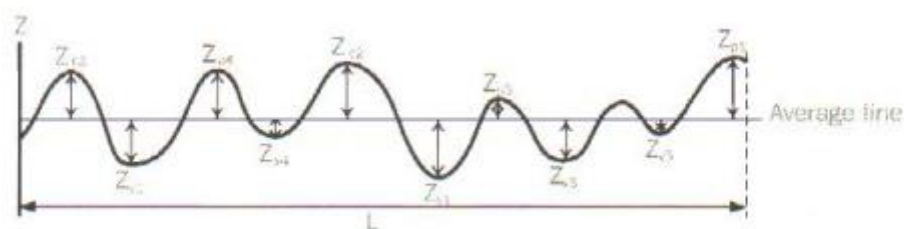
Слика 9.2. Слика профила са апсолутним вредностима у односу на средњу линију [136]

(2) Храпавост методом најмањих квадрата, R_q , дефинисана је као девијација методе најмањих квадрата у односу на средњу линију Z_0 .

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L (f(s) - Z_0)^2 ds}$$

(3) Просечна храпавост 10 тачака, R_{ijs} , дефинисана је као збир средњих вредности апсолутне вредности девијација од средње линије између највеће девијације и пете највеће девијације и апсолутне вредности између најмање девијације и пете најмање девијације.

$$R_{ijs} = \frac{|z_{p1} + z_{p2} + z_{p3} + z_{p4} + z_{p5}| + |z_{v1} + z_{v2} + z_{v3} + z_{v4} + z_{v5}|}{10}$$

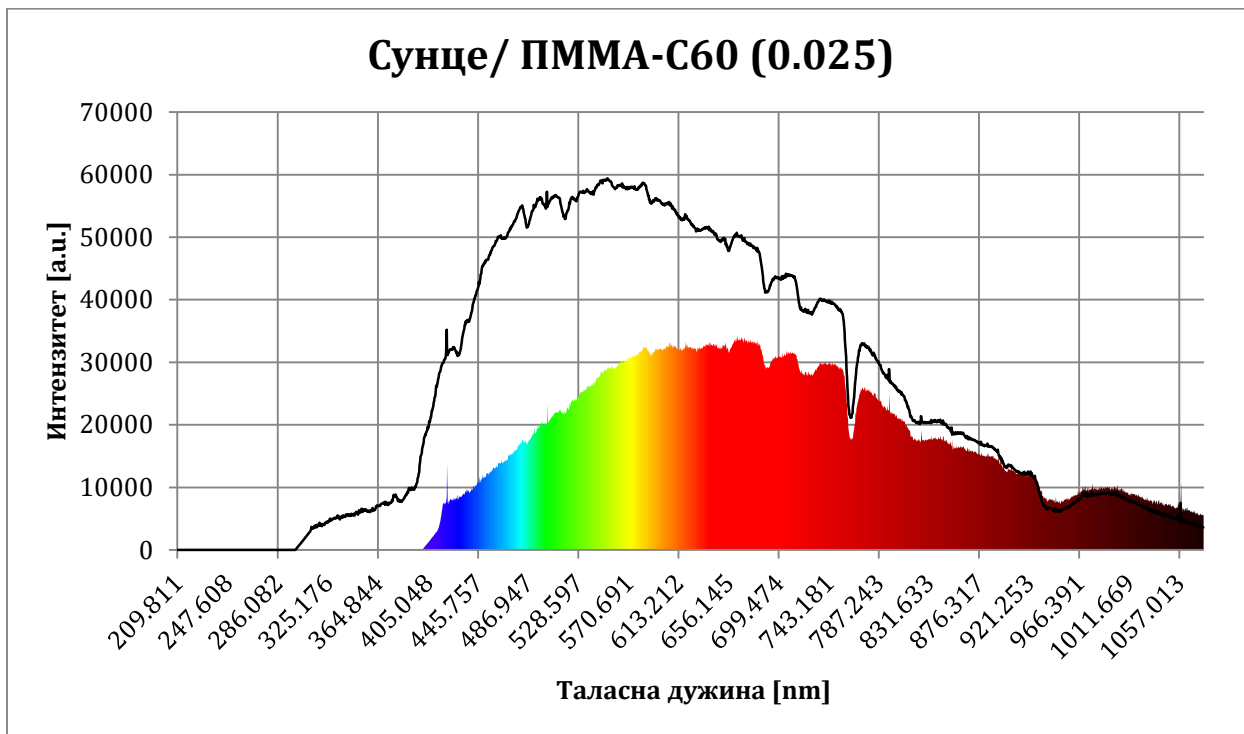


Слика 9.3. Профил са означених 5 максимума и 5 минимума површине [136]

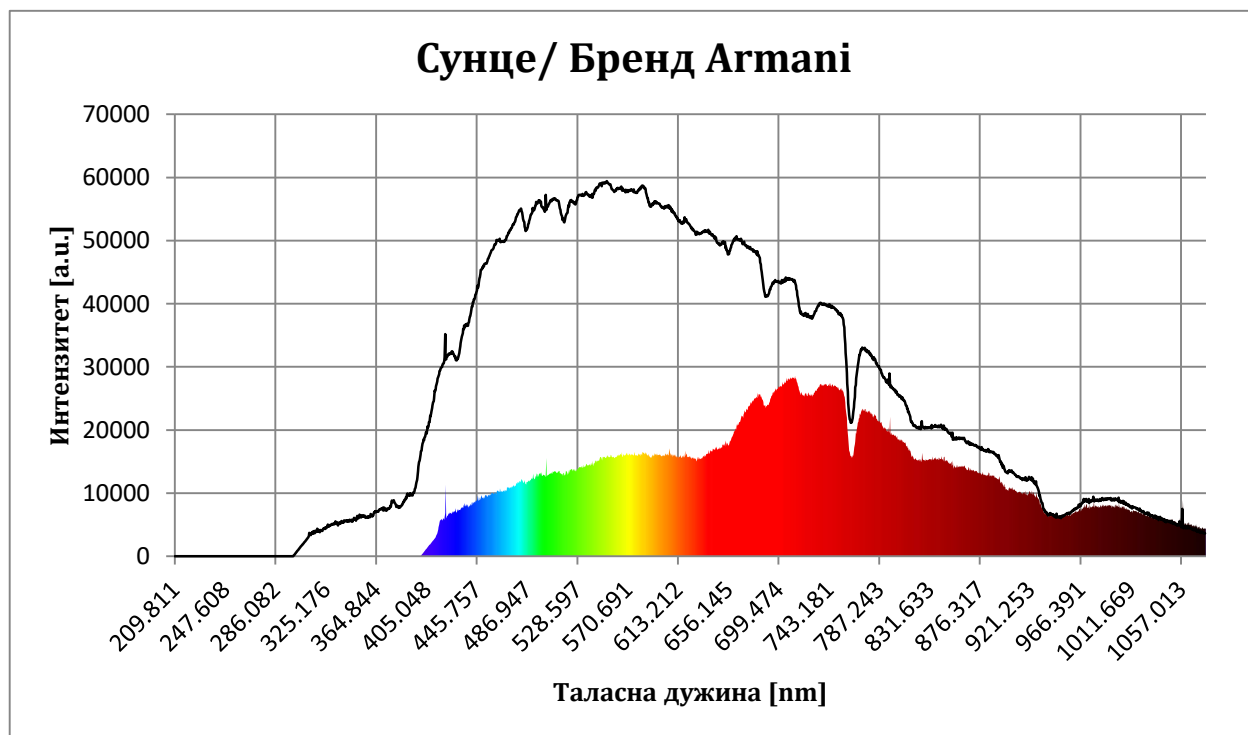
(4) Највећа разлика висина, R_z , представља разлику између највише и најниже тачке површине, гледано по z оси:

$$R_z = R_{max} - R_{min}$$

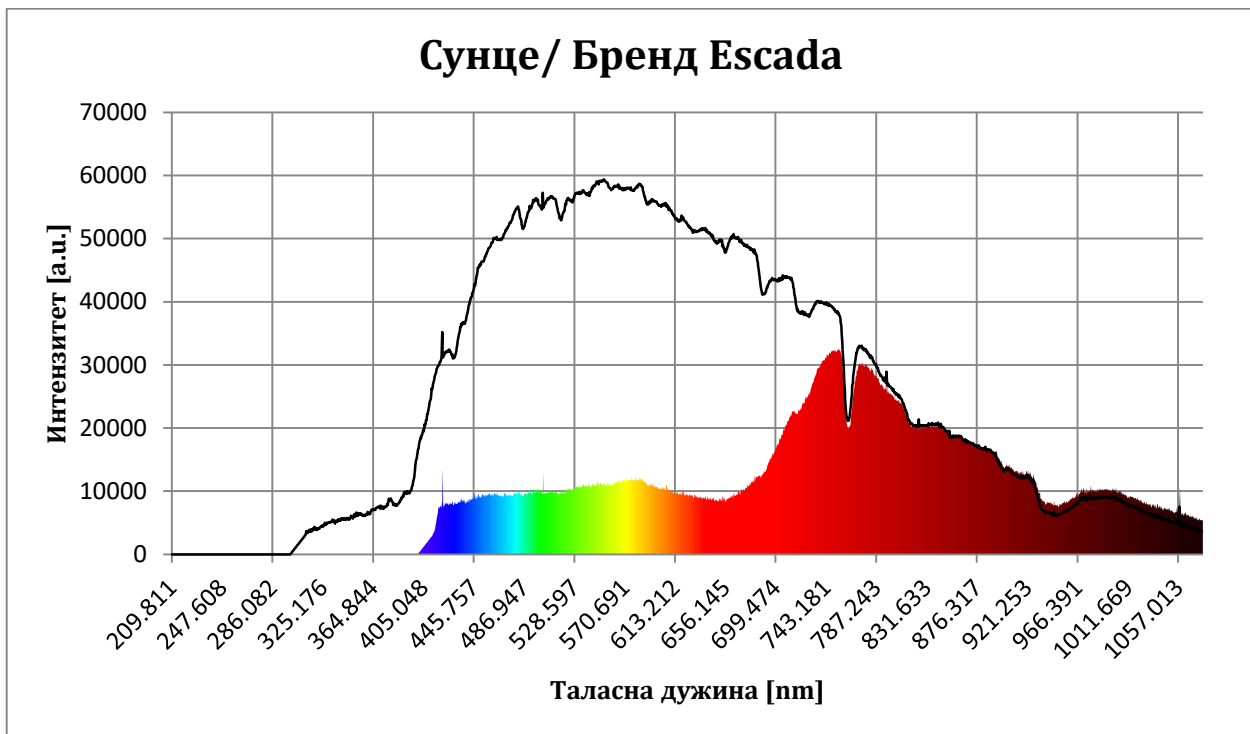
ПРИЛОГ В: Трансмисионе карактеристике сочива за заштиту од сунца познатих, комерцијалних брендова и наноконтропитног материјала са 0,025mas% Фулерена



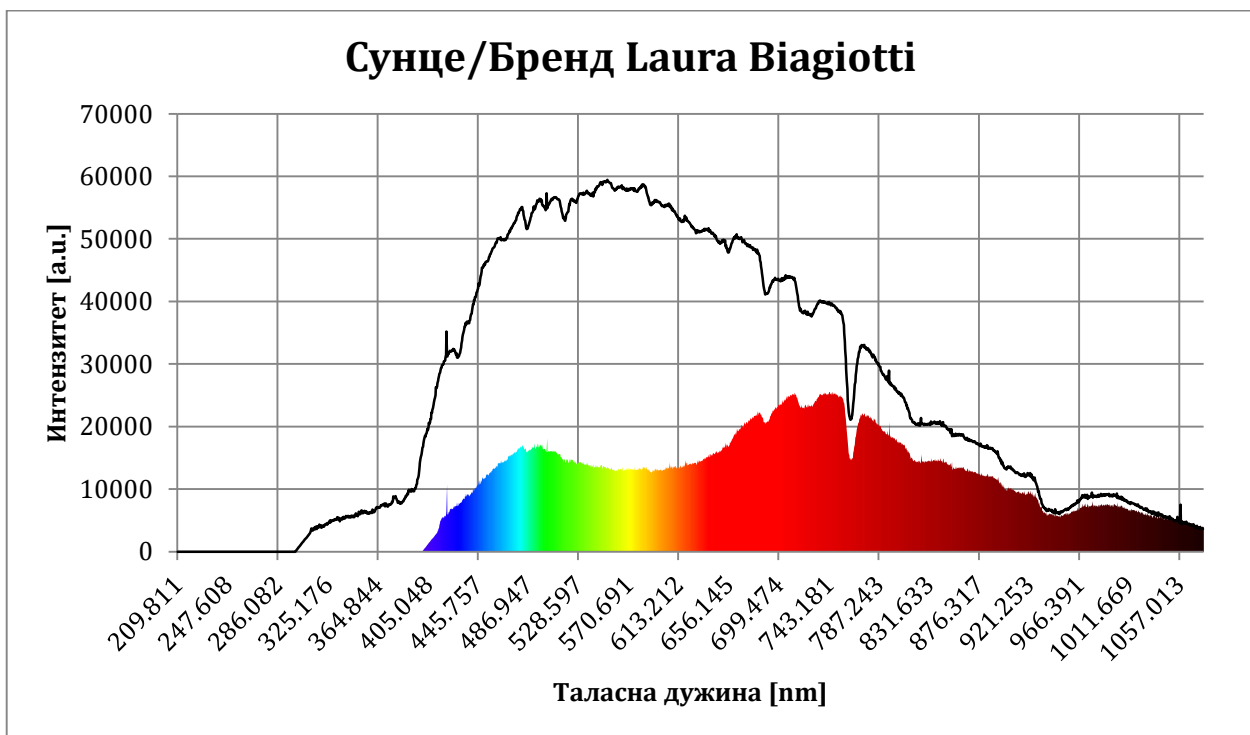
Слика 9.4. Упоредни приказ спектра сунчеве светлости и трансмисионог спектра наноконтропитног материјала ознаке 0,025



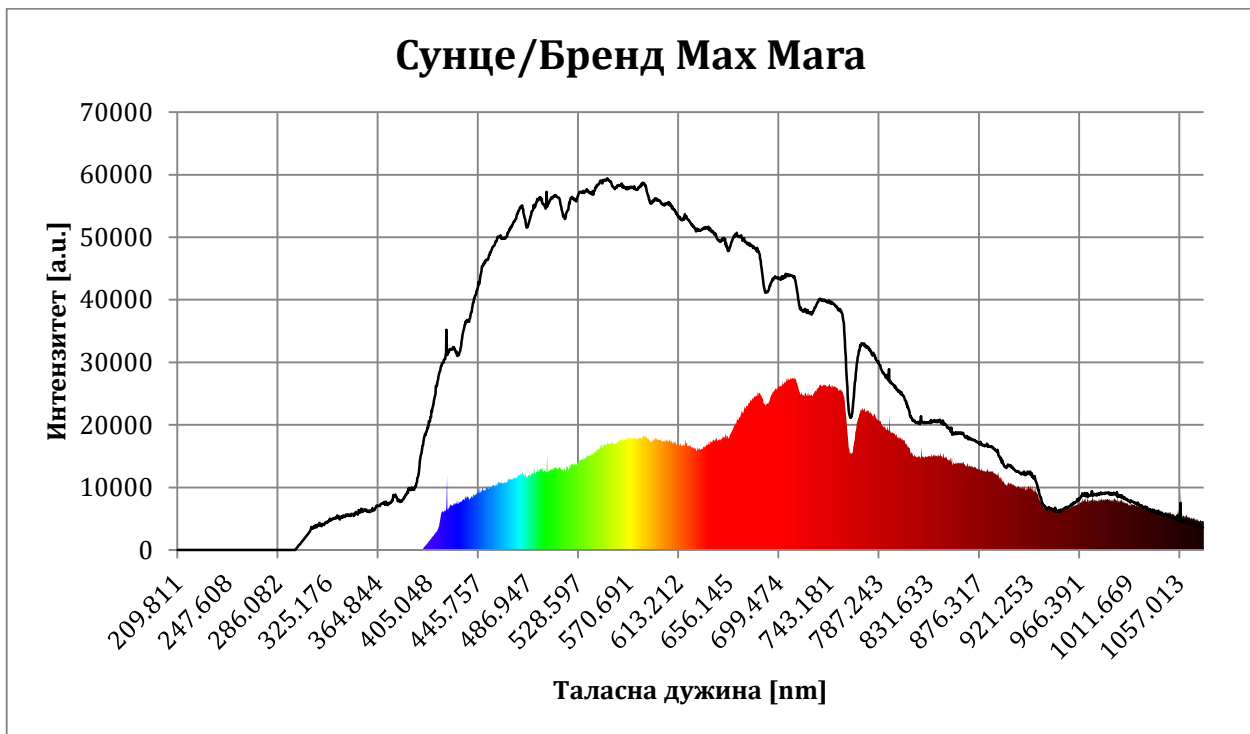
Слика 9.5. Упоредни приказ спектра сунчеве светлости и трансмисионог спектра материјала сочива наочара за сунце бренда Армани



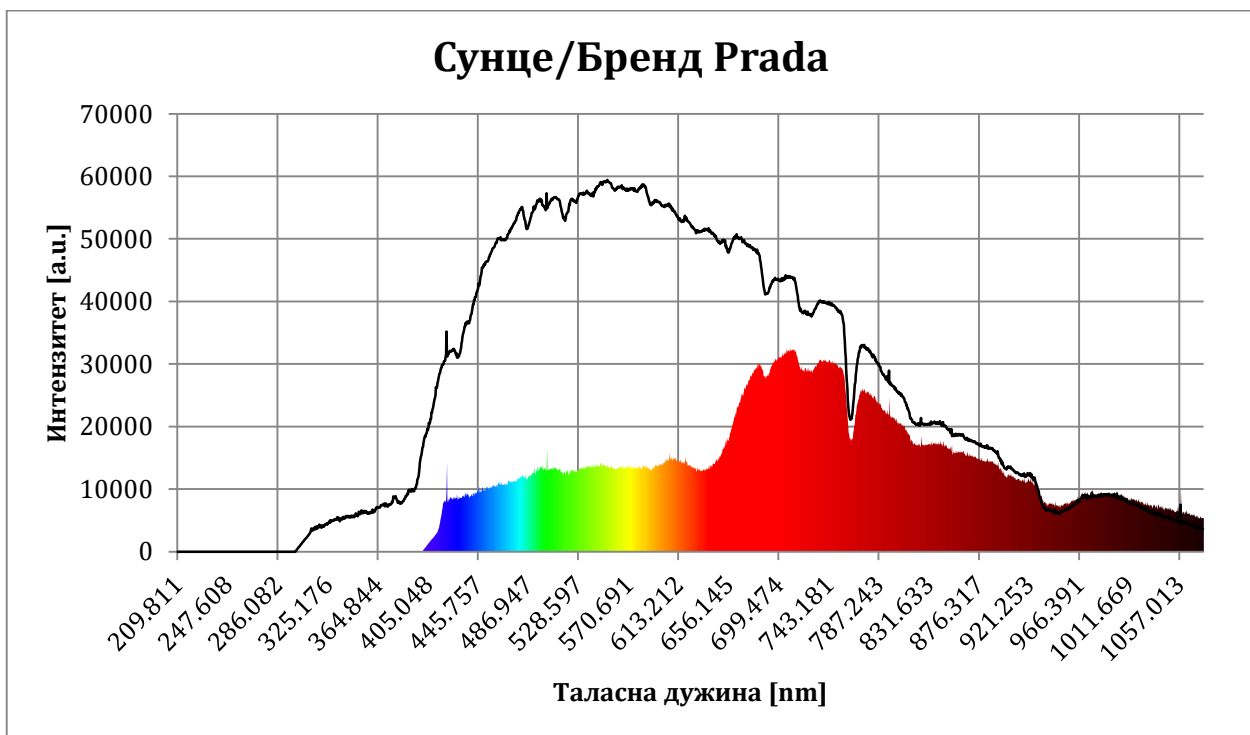
Слика 9.6. Упоредни приказ спектра сунчеве светлости и трансмисионог спектра материјала сочива наочара за сунце бренда Ескада



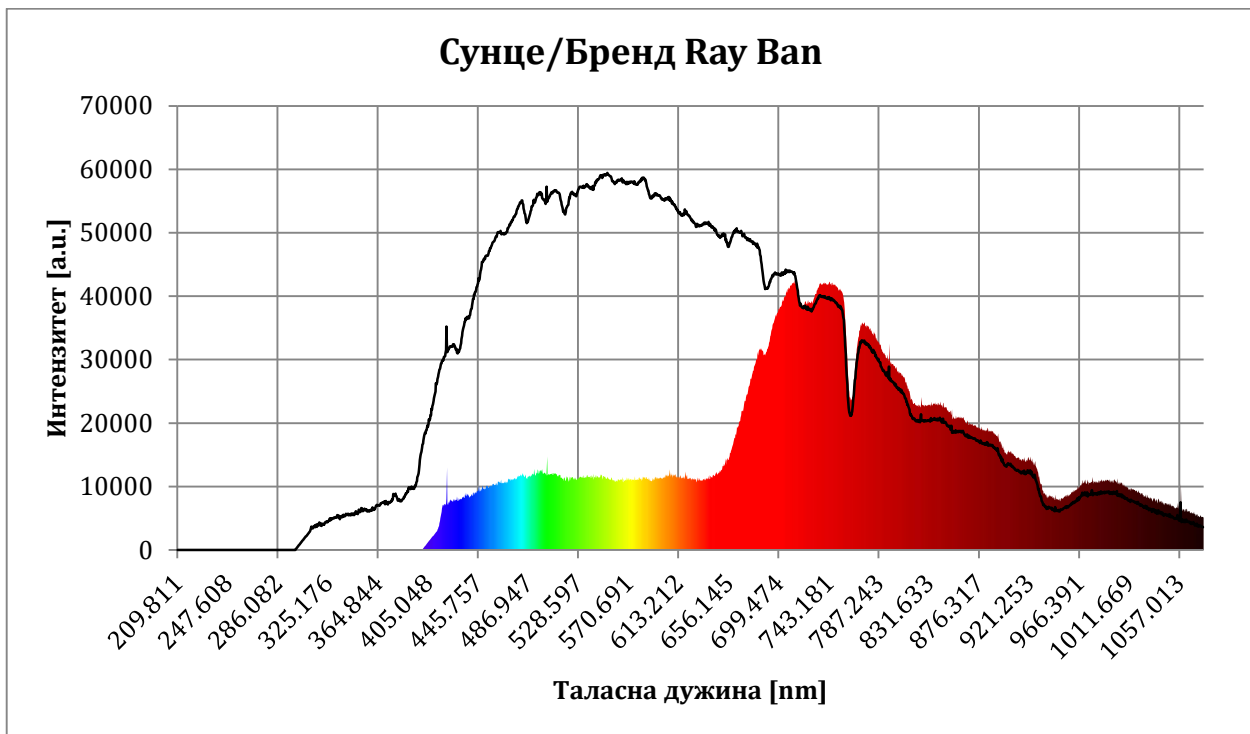
Слика 9.7. Упоредни приказ спектра сунчеве светлости и трансмисионог спектра материјала сочива наочара за сунце бренда Лаура Бијађоти



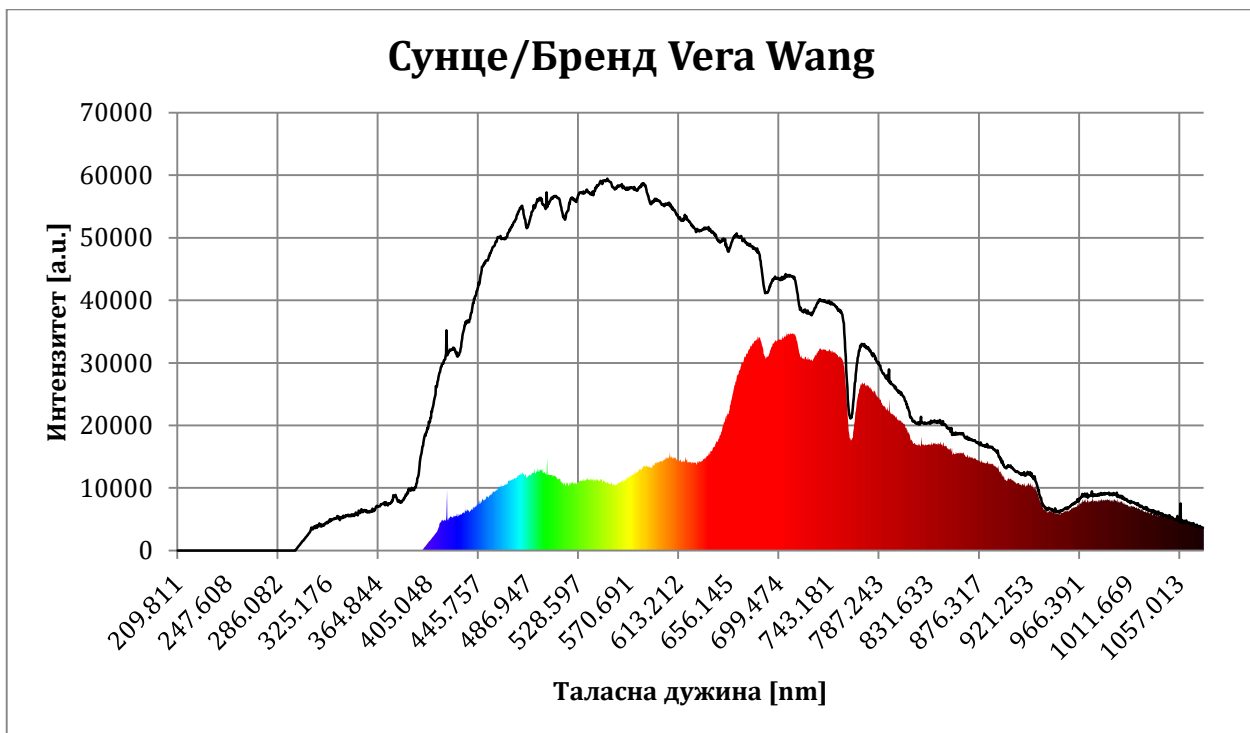
Слика 9.8. Упоредни приказ спектра сунчеве светлости и трансмисионог спектра материјала сочива наочара за сунце бренда Мах Мара



Слика 9.9. Упоредни приказ спектра сунчеве светлости и трансмисионог спектра материјала сочива наочара за сунце бренда Прада



Слика 9.10. Упоредни приказ спектра сунчеве светлости и трансмисионог спектра материјала сочива наочара за сунце бренда Реј Бан



Слика 9.11. Упоредни приказ спектра сунчеве светлости и трансмисионог спектра материјала сочива наочара за сунце бренда Вера Вонг

БИОГРАФИЈА

Ивана М. Станковић (девојачко Милеуснић) рођена је 13.09. 1986. године, у Задру. Основне академске студије, завршила је 2009. године, са просечном оценом 8.21. Завршни рад на тему „ Електроенцефалографија и ЕЕГ уређаји“, одбранила је са оценом 10, из предмета Основе биомедицинског инжењерства.

Мастер академске студије завршила је 2011. године, са просечном оценом 9.55. Дипломски (мастер) рад радила је из предмета Нанотехнологије, под називом „Карактеризација класичног и нано материјала за контактна сочива методом микроскопије атомских сила“. Рад је одбранила оценом 10.

У току основних и мастер студија похађала је наставу модула за Биомедицинско инжењерство, катедре за Аутоматско управљање. Поводом Дана факултета, у октобру 2011. године, као студент II године мастер студија похваљена је јер је те школске године имала просек 10.00.

Докторске академске студије уписала је 2011. године, под менторством проф. др Ђуре Коруге.

Запошљава се као истраживач сарадник 02.09.2011. године на одређено време на Машинском факултету у Београду, у оквиру сарадње са привредом, а од 01.10.2011. године прелази на радне задатке из области нанотехнологија на пројектима ИИИ 41006 „Развој нових метода и техника за рану дијагностику канцера грлића материце, дебелог црева, усне дупље и меланома на бази дигиталне слике и ексцитационо емисионих спектра у видљивом и инфрацрвеном домену“ Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије, Београд и TR35004, „Иновативни приступ у примени интелигентних технолошких система за производњу делова од лима заснован на еколошким принципима“ пројекат у оквиру програма технолошког развоја, финансиран од Министарства просвете, науке и технолошког развоја Владе Републике Србије, Београд.

Од новембра 2012. године запослена је као асистент на Машинском факултету у Београду, при катедри за Аутоматско управљање, на модулу Биомедицинско инжењерство и учествује у одржавању наставе на предметима Увод у наносистеме (нанотехнологије), Наномедицинско инжењерство, Нанотехнологије, Клиничко инжењерство, Медицинско машинство и Основе биомедицинског инжењерства.

Од 2012. до 2016. године учествује на међународном TEMPUS пројекту под називом: „Studies in Bioengineering and Medical Informatics-BioEMIS“.

У оквиру истраживачког рада на пројектима овладала је методама скенирајуће тунелске микроскопије, микроскопије атомских сила, микроскопијом магнетних сила, као и спектроскопским методама и техникама укључујући и микроспектроскопију.

Године 2013. била је три месеца на усавршавању из области нанотехнологија, на Масачусетском Универзитету у Амхерсту, САД, где се бавила дизајном интерфејса између угљеничних наноматеријала и биолошких макромолекула.

Стручно се усавршавала и учествовала на међународним и домаћим симпозијумима и конференцијама.

Изјава о ауторству

Потписани-а Ивана Станковић

број индекса Д2/11

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

„Карактеризација нанокомпозитних материјала за оптичка помагала“

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 11.12.2020.



Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Ивана Станковић

Број индекса Д2/11

Студијски програм Докторске академске студије

Наслов рада Карактеризација нанокмпозитних материјала за оптичка помагала

Ментори проф. др Лидија Матија, др сц. мед. Мирко Јанков

Потписани/а Ивана Станковић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 11.12.2020.



Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

„Карактеризација нанокompозитних материјала за оптичка помагала“

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 11.12.2020.



1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.