



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΑΚΤΙΝΟΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΒΙΟΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥΠΟΛΗ ΖΩΓΡΑΦΟΥ, 15780 ΖΩΓΡΑΦΟΥ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΩΝ ΑΚΤΙΝΩΝ γ και LASERS ΣΤΑ ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Α. ΣΓΟΥΡΟΣ

ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΟΣ

ΑΘΗΝΑ 2012

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΚΤΙΝΟΧΗΜΕΙΑΣ & ΒΙΟΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Ι. Αναστασοπούλου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π., Επιβλέπουσα

Θ. Θεοφανίδης, Ομ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Δ. Υφαντής, τ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Ι. Αναστασοπούλου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

Θ. Θεοφανίδης, Ομ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Δ. Υφαντής, Καθηγητής ΕΜΠ

Μ. Κουή, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

Ν. Ψαρουδάκης, Επικ. Καθηγητής ΕΚΠΑ

Β. Μπαϊράμη, Λέκτωρ, ΕΚΠΑ

Ι. Μαμαρέλης, Δρ. Καρδιολόγος, Επιμελητής Α', Ν.Ι.Μ.Ι.Τ.Σ.

Η διατριβή εγκρίθηκε την 9η Ιουλίου 2012

Η έγκριση της Διδακτορικής διατριβής από την Ανώτατη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα (Ν. 5343/1932, αρ.202).

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στα πλαίσια των Επιστημονικών Ερευνών του Εργαστηρίου Ακτινοχημείας και Βιοφασματοσκοπίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου.

Εν πρώτοις θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Ι. Αναστασοπούλου, Καθηγήτρια του ΕΜΠ για την ανάθεση του θέματος, την εμπιστοσύνη, την υπομονή και την αμέριστη βοήθεια και συμπαράσταση που έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια αυτής της εργασίας, όπως επίσης και τον κ. Θ. Θεοφανίδη, Καθηγητή του ΕΜΠ, Επίτιμο Δρ. του Πανεπιστημίου Reims για την καθοδήγηση και τα σκωπτικά του σχόλια.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ τους Ερευνητές του Κέντρου «Δημόκριτος» Δρς Δ. Τσιούρβα, Ω. Σιδεράτου και Φ. Κατσαρό για την φιλοξενία στο εργαστήριό τους και την συνεργασία.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω τις συνεργάτιδές μου στο εργαστήριο, Δρ. Βίκυ Δρίτσα και Δρ. Κατερίνα Πισσαρίδη, για την βοήθεια που μου προσέφεραν κατά τη συγγραφή της εργασίας, τόσο με τις γνώσεις τους και τις παρατηρήσεις τους όσο και με τη φιλία τους. Σημαντική ήταν και η συνδρομή του στην διεξαγωγή των πειραμάτων.

Τέλος θέλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την μεγάλη υπομονή, την αμέριστη συμπαράσταση και την ενθάρρυνση που μου προσέφεραν από το ξεκίνημα αυτής της εργασίας, όπως επίσης και όλους τους ανθρώπους που βρίσκονταν και βρίσκονται κοντά μου και με στήριξαν σε αυτήν την προσπάθειά μου με τη διαρκή πίστη τους σε μένα.

Περιεχόμενα

Πρόλογος	1
Περίληψη	3
Abstract	5
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	9
ΔΟΝΤΙΑ	9
1.1. Εισαγωγή	9
1.2. Ανατομία του δοντιού	11
1.2.1. Αδαμαντίνη	12
1.2.1.1. Γενικά	12
1.2.1.2. Χημική σύνθεση της αδαμαντίνης	14
Α. Ανόργανα συστατικά	14
Β. Οργανικά συστατικά	14
1.2.1.3. Μορφολογικά χαρακτηριστικά της αδαμαντίνης	15
1.2.2. Οδοντίνη	18
1.2.2.1. Γενικά	18
1.2.2.2. Αρχιτεκτονικά χαρακτηριστικά της οδοντίνης	19
1.2.2.3. Χημική σύνθεση της οδοντίνης	21
Α. Ανόργανα συστατικά	21
Β. Οργανικά συστατικά	21
1.2.2.4. Μορφολογικά χαρακτηριστικά της οδοντίνης	23
1.2.3. Οστεΐνη	24
1.2.3.1. Γενικά	24
1.2.3.2. Αρχιτεκτονικά χαρακτηριστικά της οστεΐνης	24
1.2.3.3. Χημική σύνθεση της οστεΐνης	25
1.2.4. Πολφός	26
1.2.4.1. Γενικά	26
1.2.4.2. Χαρακτηριστικά του πολφού	27
1.2.4.3. Ανατομία του πολφού	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	29
ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΕΣ γ ΚΑΙ LASER	29
2.1. Ακτινοβολίες γ	29
2.2. Laser	30
2.2.1. Γενικά	30
2.2.2. Τύποι Laser	31
2.2.2.1. Lasers αερίων	31
2.2.2.2. Excimer lasers ή lasers διεγερμένων μορίων	32
2.2.2.3. Χημικά lasers	32
2.2.2.4. Lasers υγρών ή lasers χρωστικών	32

2.2.2.5. Lasers ελευθέρων ηλεκτρονίων.....	32
2.2.2.6. Lasers ημιαγωγών.....	33
2.2.2.7. Lasers στερεάς κατάστασης	33
A. Laser Νεοδημίου (Nd:YAG laser).....	34
B. Laser Ερβίου (Er:YAG laser)	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	39
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER (FT-IR).....	39
3.1. Ιστορική αναδρομή.....	39
3.2. Γενικές αρχές της FT-IR φασματοσκοπίας.....	41
3.2.1. Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα	41
3.2.2. Υπέρυθρη περιοχή.....	42
3.2.3. Αρχές της υπέρυθρης φασματοσκοπίας	43
3.2.4. Φάσματα δόνησης πολυατομικών μορίων	43
3.3. Φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου	45
3.3.1. Φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier – συμβολόμετρο Michelson	45
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	47
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM).....	47
4.1. Ιστορική αναδρομή.....	47
4.2. Αρχή λειτουργίας	49
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	53
ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	53
5.1. Συσκευές.....	53
5.1.1. Laser	53
5.1.2. Πηγή Co(60).....	54
5.1.3. Φασματοφωτόμετρο υπέρυθρο με μετασχηματισμό Fourier	55
5.1.4. SEM.....	57
5.1.5. Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)	58
5.2. Υλικά- προετοιμασία δειγμάτων	58
5.2.1. Προετοιμασία SEM ανάλυσης	59
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	61
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	63
ΜΕΛΕΤΗ FT-IR ΦΑΣΜΑΤΩΝ.....	63
6.1. Φασματοσκοπική μελέτη δοντιού	63
6.1.1. Σύγκριση FT-IR φασμάτων οστεΐνης, αδαμαντίνης και οδοντίνης δοντιού	63
6.1.2. Φασματοσκοπική μελέτη νεαρού δοντιού	75
6.2. Σύγκριση μη ακτινοβολημένης και ακτινοβολημένης αδαμαντίνης με laser Er:YAG, 40 mJ παρουσία και απουσία νερού	76
6.3. Σύγκριση μεταξύ ακτινοβολημένης αδαμαντίνης με laser Er:YAG, 40 mJ και 60 mJ	82

6.4. Σύγκριση μη ακτινοβολημένης με ακτινοβολημένη οδοντίνη με laser Nd:YAG ..	86
6.5. Ακτινοβόληση δοντιού με ακτίνες γ	92
6.6. Σύγκριση μεταξύ αδαμαντίνης και οστού της γνάθου	94
6.7. Σύγκριση αδαμαντίνης με φλοιώδες οστό και ακτινοβολημένο φλοιώδες οστό κατεστραμμένο από οστεοαρθρίτιδα.....	98
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7	103
7.1. Μελέτη της επιφάνειας των δοντιών με SEM.....	103
7.2. Συνθετικός υδροξυαπατίτης	108
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	111
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	113
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΟΡΩΝ	119

EΙΚΟΝΕΣ

Εικόνα 1.1. : Μορφολογία της ανθρώπινης οδοντοφυΐας: 1. Τομείς (κεντρικός και πλάγιος), 2. Κυνόδοντες, 3. Προγόμφιοι (1ος και 2ος), 4. Γομφίοι (1ος, 2ος και 3ος ή φρονιμίτης).....	11
Εικόνα 1.2. : Τομή ανθρώπινου δοντιού: A. Μύλη, B. Οστεΐνη, 1. Αδαμαντίνη, 2. Οδοντίνη, 3. Πολφός, 4. Ούλα, 5. Οστεΐνη, 6. Οστό της γνάθου, 7. Φατνιακά αγγεία, 8. Φατνιακά νεύρα.....	11
Εικόνα 1.3. : Ανάπτυξη των αδαμαντικών κρυστάλλων.....	16
Εικόνα 5.1. Συσκευή Laser Er:YAG, Fotona Fidelis II.....	53
Εικόνα 5.2. Πηγή ακτινοβολίας γ – ^{60}Co Gammachamber 4000A. Το δείγμα τοποθετείται στον θάλαμο και ο οδηγός το μεταφέρει στο εσωτερικό της συσκευής, όπου είναι τοποθετημένο το ραδιενεργό υλικό [2]:.....	54
Εικόνα 5.3. Δισκίο (παστίλια) KCl.....	55
Εικόνα 5.4. Φασματομέτρο υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier, Nicolet 6700 thermoscientific, διακριτικής ικανότητας 4 cm^{-1}	56
Εικόνα 5.5. Σχηματική παράσταση της διαδρομής της δέσμης στην ATR ανάλυση.....	56
Εικόνα 5.6. Φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier, Bio-Rad Merlin.....	57
Εικόνα 5.7. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης LEO SUPRA 35 VP.....	57
Εικόνα 7.1.: Η Επιφάνεια της αδαμαντίνης και εμφάνιση σχηματισμού νανοκρυστάλλου πάνω στην εναμελίνη.....	103
Εικόνα 7.2. : Τήγματα που σχηματίστηκαν κατά την κοπή του δοντιού με αδαμάντινο τροχό.....	104
Εικόνα 7.3. : Επιφάνεια μη ακτινοβολημένης αδαμαντίνης, όπως λήφθηκε μετά από την κοπή με αδαμάντινο τροχό με συνεχή παρουσία νερού.....	105
Εικόνα 7.4. : Επιφάνεια ακτινοβολημένης αδαμαντίνης με ενέργεια παλμού laser 80 mJ.....	105
Εικόνα 7.5. : A: SEM απεικόνιση του κρατήρα της αδαμαντίνης που σχηματίστηκε μετά από ακτινοβολήση με laser Er:YAG ενέργειας 80 mJ. B: : Κρύσταλλοι υδροξυαπατίτη, όπως φαίνονται στα τοιχώματα του κρατήρα. Η κλίμακα είναι 1 μm	106
Εικόνα 7.6. : SEM ανάλυση της αδαμαντίνης.....	107
Εικόνα 7.8. : SEM απεικόνιση της επιφάνειας δοντιού. A: Επεξεργασία με κλασσικό τροχό και B με laser Er:YAG.....	107
Εικόνα 7.9. : Αριστερά: Ανάλυση με ακτίνες X της δομής τεχνητού υδροξυαπατίτη, όπως παρασκευάστηκε από τον M Okazaki. Δεξιά: Ανάπτυξη φυσικού υδροξυαπατίτη [59]......	109
Εικόνα 7.10. : SEM απεικόνιση της επιφάνειας του δοντιού μετά από ακτινοβολήση με laser ενέργειας 40 mJ και 500 mJ. Οι κλίμακες είναι 1 και 500 μm , αντίστοιχα.....	109

ΠΙΝΑΚΕΣ

<i>Πίνακας 1.1.</i> Περίοδοι οδοντογονίας [7].....	10
<i>Πίνακας 1.2.</i> Μορφολογικά χαρακτηριστικά αδαμαντίνης.....	15
<i>Πίνακας 3.1.</i> Ενεργειακό φάσμα κοσμικής ακτινοβολίας.....	42
<i>Πίνακας 6.1.</i> Χαρακτηριστικές ταινίες δόνησης FT-IR φασμάτων οστεΐνης, οδοντίνης και αδαμαντίνης δοντιού με τις αποδόσεις των ομάδων.....	71
<i>Πίνακας 6.2.</i> Συσχετισμός των ταινιών IR σε βιολογικό υδροξυαπατίτη με ψευδοτετραεδρική συμμετρία των ιόντων PO_4^{-3} , σε συνθετικό υδροξυαπατίτη και σε C_{3v} συμμετρία με τους αντίστοιχους χαρακτηρισμούς των δονήσεων [25].....	74
<i>Πίνακας 6.3.</i> Δονήσεις των υπέρυθρων φασμάτων (FT-IR) της μη ακτινοβολημένης αδαμαντίνης σε σύγκριση με ακτινοβολημένη αδαμαντίνη με laser Er:YAG, 40mJ παρουσία και απουσία νερού.....	81
<i>Πίνακας 6.4.</i> Δονήσεις των υπέρυθρων φασμάτων (FT-IR) ακτινοβολημένης αδαμαντίνης με laser Er:YAG στα 40mJ και 60 mJ παρουσία νερού.....	86
<i>Πίνακας 6.5.</i> : Δονήσεις των υπέρυθρων φασμάτων (FT-IR) μη ακτινοβολημένης οδοντίνης σε σύγκριση με ακτινοβολημένη οδοντίνη με laser Nd:YAG.....	91
<i>Πίνακας 6.6.</i> Δονήσεις των υπέρυθρων φασμάτων (FT-IR) μη ακτινοβολημένης αδαμαντίνης σε σύγκριση με το οστό της γνάθου.....	98
<i>Πίνακας 6.7.</i> Δονήσεις των υπέρυθρων φασμάτων (FT-IR) της αδαμαντίνης σε σύγκριση με φλοιώδες οστό και φλοιώδες που έχει καταστραφεί από οστεοαρθρίτιδα.....	102

ΣΧΗΜΑΤΑ

Σχήμα 3.1: Σχηματική παράσταση συμβολόμετρου Michelson. Π = πηγή, M1 = κάτοπτρο μίξης, M1' = είδωλο του M1 όπως φαίνεται από τη θέση A, M2 = κινητό κάτοπτρο, B = διαιρέτης δέσμης (chopper) και A = αναλυτής [12].	46
Σχήμα 4.1. Αρχή λειτουργίας SEM.	49
Σχήμα 4.2. Σχηματική παράσταση παραγωγής ακτίνων X [2].	50
Σχήμα 5.1. Εντομή του δοντιού σε τεταρτημόρια	58
Σχήμα 6.1. FT-IR φάσματα δοντιού. 1: οστεΐνη 2: οδοντίνη και 3: αδαμαντίνη στην περιοχή 4000-400 cm ⁻¹ .	63
Σχήμα 6.2. FT-IR φάσματα δοντιού. 1: οστεΐνη 2: οδοντίνη και 3: αδαμαντίνη στην περιοχή 4000-2700 cm ⁻¹ .	64
Σχήμα 6.3. Θερμοσταθμική μεταβολή του βάρους της. A: της οδοντίνης και B: της αδαμαντίνης με την θερμοκρασία	65
Σχήμα 6.4. FT-IR φάσματα δοντιού. 1: Οδοντίνη και 2: αδαμαντίνη στην περιοχή 1800 έως 400 cm ⁻¹ .	66
Σχήμα 6.5. FT-IR φάσμα του καλσίτη.	70
Σχήμα 6.6. Υπέρυθρο φάσμα του βατερίτη.[32]	70
Σχήμα 6.7. FT-IR φάσμα δοντιού στην περιοχή των φωσφορικών ομάδων του υδροξυαπατίτη. Διακρίνονται οι αντισυμμετρικές και συμμετρικές δονήσεις τάσης των PO ₄ ²⁻ ιόντων.	72
Σχήμα 6.8. Κανονικές δονήσεις του ελεύθερου ιόντος -PO ₄ ³⁻ [71].	73
Σχήμα 6.9. 1: FT-IR υδροξυαπατίτη δοντιού και 2: deconvolution του φάσματος στην περιοχή του φάσματος 700-400 cm ⁻¹ .	74
Σχήμα 6.10. FT-IR φάσματα νεογιλού δοντιού σε διάφορες θέσεις του 1: του εξωτερικού τμήματος του καναλιού, 2: εσωτερικού τμήματος του καναλιού 3: όριο μεταξύ οδοντίνης και αδαμαντίνης, και 4: αδαμαντίνης.	75
Σχήμα 6.11. 1: Αδαμαντίνη μη ακτινοβολημένη, 2: αδαμαντίνη ακτινοβολημένη με laser Er:YAG, 40 mJ απουσία νερού 3: Αδαμαντίνη ακτινοβολημένη με laser Er:YAG, 40 mJ παρουσία νερού στην περιοχή από 4000 cm ⁻¹ έως 400 cm ⁻¹ .	76
Σχήμα 6.12. 1: Αδαμαντίνη μη ακτινοβολημένη, 2: αδαμαντίνη ακτινοβολημένη με laser Er:YAG, 40 mJ απουσία νερού 3: Αδαμαντίνη ακτινοβολημένη με laser Er:YAG, 40 mJ παρουσία νερού στην περιοχή από 4000 cm ⁻¹ έως 2700 cm ⁻¹ .	77
Σχήμα 6.13. Δομή των αμινοξέων: 1: προλίνη, 2: υδροξυπρολίνη και 3: γλυκίνη [22].	78
Σχήμα 6.14.: 1: Αδαμαντίνη ακτινοβολημένη με laser Er:YAG, 40 mJ παρουσία νερού 2: Αδαμαντίνη ακτινοβολημένη με laser Er:YAG, 40 mJ απουσία νερού 3: μη ακτινοβολημένη Αδαμαντίνη στην περιοχή από 1800 cm ⁻¹ έως 400 cm ⁻¹ .	79
Σχήμα 6.15.: FT-IR φάσματα ακτινοβολημένης αδαμαντίνης με laser Er:YAG παρουσία νερού, 1: στα 40 mJ και 2: 60 mJ στην περιοχή του φάσματος 4000-400 cm ⁻¹ .	82
Σχήμα 6.16. : FT-IR φάσματα ακτινοβολημένης αδαμαντίνης με laser Er:YAG παρουσία νερού, 1: στα 40 mJ και 2: 60 mJ στην περιοχή του φάσματος 3000 cm ⁻¹ έως 2700 cm ⁻¹ .	83

Σχήμα 6.17. : FT-IR φάσματα ακτινοβολημένης αδαμαντίνης με laser Er:YAG παρουσία νερού, 1: στα 40 mJ και 2: 60 mJ στην περιοχή του φάσματος 1800-400 cm ⁻¹ .	84
Σχήμα 6.18. : Σύγκριση (2) ακτινοβολημένης οδοντίνης με laser Nd:YAG και (1) μη ακτινοβολημένης οδοντίνης	87
Σχήμα 6.19. : FT-IR φάσματα οδοντίνης 1: μη ακτινοβολημένη οδοντίνη και 2: ακτινοβολημένη με Nd:YAG στην περιοχή 4000 cm ⁻¹ μέχρι 2500 cm ⁻¹ .	87
Σχήμα 6.20. : Ακτινοβολημένη οδοντίνη με Nd:YAG (1), μη ακτινοβολημένη οδοντίνη (2) στην περιοχή 1800 cm ⁻¹ μέχρι 400 cm ⁻¹ .	88
Σχήμα 6.21. : Δομή του κολλαγόνου τύπου I [27]	89
Σχήμα 6.22. : α-ελικοειδής δομή του κολλαγόνου τύπου I [27]	89
Σχήμα 6.23. : FT-IR φάσματα αδαμαντίνης ακτινοβολημένης με ακτίνες γ και δόσεις ακτινοβολίας 2 και 3 Gy.	92
Σχήμα 6.24 : FT-IR φάσματα αδαμαντίνης ακτινοβολημένης με ακτίνες γ και δόσεις ακτινοβολίας 2 και 3 Gy στην περιοχή του φάσματος 1800-400 cm ⁻¹ .	93
Σχήμα 6.25. : Σύγκριση αδαμαντίνης με το οστό της γνάθου.....	94
Σχήμα 6.26. : Αδαμαντίνη (1) και οστό στις γνάθου (2) στην περιοχή από 4000 cm ⁻¹ έως 2500 cm ⁻¹ .	94
Σχήμα 6.27. : Αδαμαντίνη (1) και οστό στις γνάθου (2) στην περιοχή από 1800 cm ⁻¹ έως 400 cm ⁻¹ .	95
Σχήμα 6.28. : Σύγκριση αδαμαντίνης (1) με φλοιώδες οστό (2) και ακτινοβολημένο φλοιώδες που έχει καταστραφεί από οστεοαρθρίτιδα (3)	99
Σχήμα 6.29. : FT-IR φάσματα 1: Αδαμαντίνης, 2: φλοιώδους οστού και 3: ακτινοβολημένο φλοιώδες οστό κατεστραμμένο από οστεοαρθρίτιδα στην περιοχή από 4000 cm ⁻¹ έως 2500 cm ⁻¹ .	99
Σχήμα 6.30. : Αδαμαντίνη (1), φλοιώδες οστό (2) και ακτινοβολημένο φλοιώδες οστό κατεστραμμένο από οστεοαρθρίτιδα (3) στην περιοχή από 1800 cm ⁻¹ έως 400 cm ⁻¹ .	100
Σχήμα 7.1 : FT-IR φάσμα συνθετικού HA σε θερμοκρασία 60 °C.....	108

Πρόλογος

Οι ακτίνες γ εφαρμόζονται ευρύτατα από Τράπεζες Οστικών Μοσχευμάτων, ως απαραίτητη διαδικασία, με βάση τις προδιαγραφές της Αμερικάνικης Ομοσπονδίας Τραπεζών Ιστών [1,2], για την αποστείρωση βιοϋλικών που χρησιμοποιούνται στην γναθοπροσωπική χειρουργική και περιοδοντολογία, όπως: α) οδοντικών εμφυτευμάτων, β) οστεογενετικών μοσχευμάτων (osteoinductive) που δημιουργούν ή προάγουν την ανάπτυξη οστού, γ) οστεοσυνεργών (osteochonductive) που χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα-σκελετό (ικρύωμα, scaffold) το οποίο θα καλυφθεί και σταδιακά θα αντικατασταθεί από νέο οστό και δ) οστεοαδρανών (osteoinactive) πληρωτικών, τα οποία δεν προάγουν την ανάπτυξη χρησιμοποιούνται [1,3]. Η επιτυχία της οστεοενσωμάτωσης αλλά και της οστεογενετικής δυνατότητας των παραπάνω οστικών μοσχευμάτων (με την ευρεία έννοια) εκτός των άλλων προαπαιτούμενων βιολογικών παραγόντων (βιοσυμβατότητα, βιοαπορροφησιμότητα, αντιγονικότητα κ.ά) καθορίζεται τελικά από την επιτυχία της αποστείρωσης. Σε αντίθεση με τις άλλες μεθόδους αποστείρωσης οι ιοντίζουσες ακτινοβολίες καταστρέφουν και το γενετικό υλικό των βακτηριδίων. Στην οδοντιατρική και κλινική εφαρμογή ως βιοϋλικά χρησιμοποιούνται αυτομοσχεύματα ή αυτογενή, αλλομοσχεύματα ή αλλογενή, ετερομοσχεύματα ή ξενομοσχεύματα, αλλοπλαστικά υποκατάστατα ή συνθετικά υλικά και τα προσθετικά υλικά.

Σήμερα, η τεχνολογία των Laser αποτελεί αναπόσπαστο επιστημονικό τομέα της οδοντιατρικής. Τα Laser χρησιμοποιούνται σε επεμβάσεις, στην καταπολέμηση της τερηδόνας, στην έμφραξη των δοντιών, στην αναίμακτη αποκατάσταση ουλοβλενογόνιων προβλημάτων επειδή μειώνουν σημαντικά τις μετεγχειρητικές επιπλοκές [4]. Επιπλέον, σε αντίθεση με τα περιστροφικά κοπτικά εργαλεία επιφέρουν την επιθυμητή αδροποίηση της επιφάνειας των οδόντων, με αποτέλεσμα την βελτίωση των ιδιοτήτων των βιοϋλικών. Όμως, δεν είναι ακόμη γνωστές οι επιπτώσεις που μπορούν να προκαλέσουν, σε μοριακό επίπεδο, στην δομή των δοντιών και στους ιστούς.

Στην εργασία αυτή χρησιμοποιούνται laser Er:YAG και Nd:YAG για την ακτινοβόληση της αδαμαντίνης και οδοντίνης, αντίστοιχα, σε διάφορες ενέργειες και

συνθήκες ακτινοβολήσης, όπως παρουσία και απουσία νερού. Επίσης χρησιμοποιούνται οι ακτίνες γ για την μελέτη της μεταβολής της δομής των δοντιών και των προσθετικών οστικών υλικών, ώστε να διαφανεί αν η επίδραση της μεταβολής της δομής συμβάλλει στην ποιότητα των μοσχευμάτων.

Για την μελέτη χρησιμοποιείται η υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier, σε συνδυασμό με SEM μικροσκοπία. Η FT-IR φασματοσκοπία είναι μη καταστρεπτική μέθοδος και μας παρέχει πληροφορίες σε μοριακό επίπεδο τόσο για την δομή των δοντιών όσο και για τις μεταβολές στην ανόργανη και οργανική φάση τους μετά την ακτινοβολήσή τους με laser ή ιοντίζουσες ακτινοβολίες. Η μέθοδος στηρίζεται στο γεγονός ότι οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης των χημικών ομάδων των βιολογικών μορίων, π.χ. πρωτεϊνών, DNA, RNA, κ.ά απορροφούν στους ίδιους περίπου κυματαριθμούς (cm^{-1}). Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) μας βοηθά να διακρίνουμε την επιφανειακή εικόνα και αρχιτεκτονική του οδόντα, τις μεταβολές της επιφάνειας σε νανο-επίπεδο όπως επίσης μας προσφέρει και τη δυνατότητα για στοιχειακή ανάλυση, εφόσον φέρουν εξαρτήματα EDAX.

Περίληψη

Οι ακτίνες γ χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την αποστείρωση οδοντικών εμφυτευμάτων και των οστικών πληρωτικών βιοϋλικών που χρησιμοποιούνται από τράπεζες οστικών μοσχευμάτων, στην γναθοπροσωπική χειρουργική και περιοδοντολογία. Παράλληλα, τα laser Er:YAG και Nd:YAG χρησιμοποιούνται σήμερα στην οδοντιατρική για επεμβάσεις στην καταπολέμηση της τερηδόνας και στην έμφραξη των δοντιών.

Διαπιστώθηκε φασματοσκοπικά ότι η οστεΐνη του δοντιού είναι πλούσια σε οργανικά συστατικά. Η οργανική μάζα μειώνεται από την οδοντίνη προς την αδαμαντίνη. Η θερμική ανάλυση έδειξε την ίδια συμπεριφορά σε περιεκτικότητα νερού. Από τις ταινίες απορρόφησης στα 3070, 2917 και 2849 cm^{-1} , οι οποίες αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των χαρακτηριστικών ομάδων $\nu=\text{CH}$, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ και $\nu_s\text{CH}_2$, αντίστοιχα, συμπεραίνεται ότι οι πρωτεΐνες είναι κολλαγονούχες. Επίσης διαπιστώθηκε ότι ο υδροξυαπατίτης της οδοντίνης περιέχει κολλαγόνο τύπου I, πράγμα το οποίο συμπεραίνουμε από το γεγονός ότι μετά την ακτινοβολία με Nd:YAG εμφανίζονται στα FT-IR φάσματα ταινίες απορρόφησης, που αποδίδονται στις αμινομάδες του κολλαγόνου. Επιπλέον, από τα FT-IR φάσματα φάνηκε ότι το περισσότερο ευαίσθητο τμήμα του δοντιού στις ακτινοβολίες είναι οι πρωτεΐνες, κολλαγονούχες και μη. Η χρήση του νερού κατά την ακτινοβολία της αδαμαντίνης με ενέργεια παλμού 40 mJ οδηγεί στη συγκράτησή του από τον υδροξυαπατίτη με τον οποίο συγκρυσταλλώνεται. Η συγκράτηση πρέπει να γίνεται με ασθενείς δεσμούς υδρογόνου. Η ακτινοβολία γ, σε αντίθεση με το οστό επηδρά πρώτα στα ανόργανα συστατικά και μετά στην οργανική φάση των δοντιών.

Από τις αναλύσεις των φωτογραφιών SEM διαπιστώθηκε ότι η ανάπτυξη των δοντιών αρχίζει από την εναμελίνη, η οποία έχει σφαιρικό σχήμα. Η σφαίρα της εναμελίνης γίνεται η βάση ενός κώνου και στη συνέχεια οι κρύσταλλοι του υδροξυαπατίτη σε νανο-κλίμακα. Ο υδροξυαπατίτης των δοντιών αναπτύσσεται κατά ομοιογενή στρώματα, η δε ανάπτυξη των κρυστάλλων ακολουθεί κατεύθυνση προς τον άξονα των δοντιών. Η μικροσκοπία SEM έδειξε επίσης, ότι οι κρύσταλλοι του

υδροξυαπατίτη της αδαμαντίνης περιέχουν εκτός από τα ιόντα ασβεστίου και άλλα ιόντα, όπως μαγνησίου, νατρίου, φθορίου και πυριτίου.

Τα laser, όπως έδειξαν οι εικόνες SEM προκαλούν καλύτερη αδροποίηση και μικρότερες ρηγματώσεις στην επεξεργασμένη επιφάνεια των δοντιών, ως προς τον κλασσικό τροχό. Οι πολύ μεγάλες ενέργειες προκαλούν ρωγμές μεγάλου ανοίγματος στην μάζα του δοντιού, γεγονός που μπορεί να μειώσει τις μηχανικές ιδιότητες του δοντιού και να το καταστήσει περισσότερο θραυστό. Η τελική αυτή παρατήρηση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο οδοντίατρος χρήστης των laser θα πρέπει να εξασκηθεί πολύ καλά πριν το χρησιμοποιήσει σε ασθενείς.

Abstract

Gamma rays are widely used in sterilization of bone biomaterials for teeth implants and fillers to destroy microorganisms without appreciable temperature rise in the substrate, as it is required. The application of lasers Er:YAG and Nd:YAG in dentistry is a breakthrough in the treatment of oral disease since we are able to drill extremely small holes and remove less material than the conventional dental treatment of cavities. The lasers also have many advantages not only for dentists but for patients too. In this work the method of FT-IR spectroscopy (Fourier Transform Infrared spectroscopy) was used in combination with Scanning Electron Microscopy (SEM) in order to study the application of lasers to the molecular structure of teeth and bone in general.

FT-IR spectral analysis of teeth shows that the concentration of organic mass decreases from roots to enamel. TGA analysis also shows that roots contain higher concentration of water, comparing to the roots of dentine and enamel. From the intensity of the characteristic absorption bands in the IR spectra at 3070, 2917 and 2849 cm^{-1} , which are assigned to stretching vibrations of $\nu(\text{=CH})$, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ and $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$, it is found that enamel contains collagenous type proteins. Furthermore, from the spectra it was found that the hydroxyapatite of dentine contained collagen I, because after the Nd:YAG laser irradiation there were observed bands, in the FT-IR spectra, which could be assigned to Amide I and Amide II absorptions of the proteins of collagen. Moreover, the FT-IR spectra revealed that collagenous and non-collagenous proteins are the most sensitive part of the tooth. The use of water spray during the irradiation of enamel with Er: YAG laser of 40 mJ lead to the binding of water to the hydroxyapatite through weak hydrogen bonds.

The SEM images revealed nano-scale homogenous layers of hydroxyapatite and the development of crystals along the direction of the tooth axis. The images also showed that the crystals of hydroxyapatite of enamel contained besides calcium ions also other ions such as magnesium, sodium and silicates. It was also found that the lasers caused better ablation and minimized the cracking on the surface of teeth in comparison to the cut disk. High irradiation energies cause larger cracks on the

surface of teeth which can reduce their mechanical properties and make them more fragile. Thus, the application of lasers to the treatment of teeth should be used with caution.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΔΟΝΤΙΑ

1.1. Εισαγωγή

Το δόντι αποτελεί όργανο του Στοματογναθικού Συστήματος και εξασφαλίζει την αρμονική λειτουργική δραστηριότητα μιας ενιαίας βιολειτουργικής μονάδας, μέσο ενός πολύπλοκου αλληλοσυνδέσμου και αλληλοεπηρεασμού με τα γειτονικά όργανα και ιστούς [5-8]. Βρίσκεται στην στοματική κοιλότητα και στηρίζεται στο φατνιακό οστό των γνάθων. Το δόντι εμφανίζει δύο τμήματα: την *μύλη* και την *ρίζα*. Η μύλη διαχωρίζεται από την ρίζα από τον *ανατομικό αυχένα* του δοντιού. Σε μη παθολογικές καταστάσεις, ο ανατομικός αυχένας συμπίπτει με τον κλινικό αυχένα, οπότε η μύλη αποτελεί το τμήμα του δοντιού που φαίνεται στην στοματική κοιλότητα, ενώ η ρίζα είναι το τμήμα του δοντιού που βρίσκεται κάτω από τα ούλα και μέσα στο οστό της γνάθου. Οι ρίζες των δοντιών φυσιολογικά καλύπτονται από τα ούλα μέχρι τον *κλινικό αυχένα*. Στον άνθρωπο υπάρχουν δύο οδοντοφυΐες. Η νεογιλή ή παιδική οδοντοφυΐα αποτελείται από 20 δόντια, από τα οποία το πρώτο εμφανίζεται στην στοματική κοιλότητα τον έβδομο μήνα. Τα νεογιλά δόντια αντικαθίστανται από τα μόνιμα από την ηλικία των 5-6 έως στην ηλικία των 12 ετών περίπου. Η μόνιμη οδοντοφυΐα αποτελείται από 32 δόντια και ολοκληρώνεται μετά την ηλικία των 18 ετών με την ανατολή και του τρίτου γομφίου (σωφρονιστήρα) [7].

Οδοντογονία είναι η σειρά των φάσεων της πολύπλοκης αλληλεπιδράσεως, ιστοδιαφοροποιήσεως και μορφοδιαπλάσεως των ιστών που συμμετέχουν σε αυτήν, από την αρχική καταβολή μέχρι την ολοκλήρωσή της. Ως ολοκλήρωση της οδοντογονίας νοείται η ανατολή, η πλήρης διάπλαση και η αποκατάσταση επαφής του δοντιού με τους ανταγωνιστές τους. Μετά την ολοκλήρωσή της η οδοντογονία συνεχίζεται μέχρις ότου το δόντι αποσπασθεί από το φατνίο. Η με πολύ αργό ρυθμό

ισόβια συνεχιζόμενη οδοντογονική διαδικασία αφορά την παραγωγή οδοντίνης και οστεΐνης με προϋπόθεση την ύπαρξη νευραγγειακής παροχής για την οδοντίνη και τη διατήρηση του δοντιού στο φατνιακό τόξο για την οστεΐνη [7, 9, 10].

Πίνακας 1.1. Περίοδοι οδοντογονίας [7].

Προανατολή	Ανατολή
I. Στάδιο καταβολής II. Στάδιο κυπελλοειδές III. Στάδιο κωδωνοειδές IV. Στάδιο ενασβαστιώσεως	V. Στάδιο ανατολής 1. προλειτουργική φάση 2. λειτουργική φάση

Τα στάδια της οδοντογονίας κατά σειρά χρονικής αλληλουχίας είναι (Πίνακας 1.1.) :

- Στάδιο καταβολής ή εναρκτήριο (6^η και 7^η εμβρυϊκή εβδομάδα)
 - i. Πρωτογενής επιθηλιακή ταινία
 - ii. Οδοντική ταινία
 - iii. Προστομαϊκή ταινία
 - iv. Οδοντικές καταβολές
- Στάδιο πολλαπλασιασμού ή κυπελλοειδές (9^η ως 11^η εμβρυϊκή εβδομάδα)
 - v. Όργανο της αδαμαντίνης
 - vi. Οδοντική θηλή
 - vii. Εξαρτητική οδοντική ταινία
 - viii. Αδαμαντινικός κόμβος, χορδή και ομφαλός
- Κωδωνοειδές στάδιο ή αρχικό στάδιο διαφοροποίησης (12^η ως 15^η εμβρυϊκή εβδομάδα)
 - i. Οδοντικό σπέρμα
 - ii. Πλάγια οδοντική ταινία, κύρια οδοντική ταινία, αδαμαντινική φωλεά
 - iii. Οδοντική ταινία διαδοχής
- Στάδιο ενασβεστίωσης ή μυλικό ή τελικό στάδιο διαφοροποίησης
 - i. Οδοντινογένεση (παραγωγή και ενασβεστίωση της προοδοντίνης)
 - ii. Διάπλαση της μύλης
- Στάδιο ανατολής
 - i. Δημιουργία επιθηλιακού διαφράγματος
 - ii. Σχηματισμός επιθηλιακού ελύτρου της ρίζας (έλυτρο Hertwing)
 - iii. Διαφοροποίηση οδοντινοβλαστών (οδοντινογένεση) ρίζας
 - iv. Διαφοροποίηση οστεϊνοβλαστών (οστεϊνογένεση)
 - v. Δημιουργία περιρριζίου

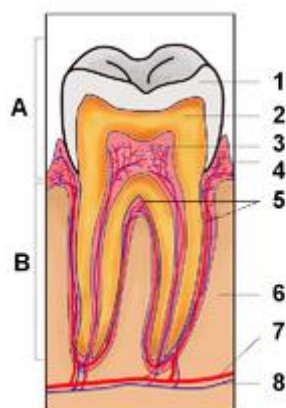
Τα δόντια ανάλογα με την εξωτερική τους μορφολογία αλλά και την θέση τους στις γνάθους διακρίνονται σε ομάδες, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.1:



Εικόνα 1.1. : Μορφολογία της ανθρώπινης οδοντοφυΐας: 1. Τομείς (κεντρικός και πλάγιος), 2. Κυνόδοντες, 3. Προγόμφιοι (1ος και 2ος), 4. Γομφίοι (1ος, 2ος και 3ος ή φρονιμίτης).

1.2. Ανατομία του δοντιού

Κάθε δόντι αποτελείται από τέσσερις επιμέρους ιστούς: την αδαμαντίνη, την οδοντίνη, την οστεΐνη και τον πολφό (Εικόνα 1.2). Η οδοντίνη βρίσκεται τόσο στην μύλη όσο και στην ρίζα. Η αδαμαντίνη καλύπτει την εξωτερική επιφάνεια της οδοντίνης στην μύλη, ενώ η οστεΐνη καλύπτει την εξωτερική επιφάνεια της οδοντίνης στην ρίζα. Η οδοντίνη στο εσωτερικό της εμφανίζει μια κοιλότητα η οποία υποδέχεται τον πολφό. Ο πολφός αποτελείται από αγγεία και νεύρα και χρησιμεύει για την θρέψη του δοντιού [7-10].



Εικόνα 1.2. : Τομή ανθρώπινου δοντιού: **A.** Μύλη, **B.** Ρίζα, **1.** Αδαμαντίνη, **2.** Οδοντίνη, **3.** Πολφός, **4.** Ούλα, **5.** Οστεΐνη, **6.** Οστό της γνάθου, **7.** Φατνιακά αγγεία, **8.** Φατνιακά νεύρα.

1.2.1. Αδαμαντίνη

1.2.1.1. Γενικά

Η **αδαμαντίνη** είναι η σκληρότερη ουσία του σώματος και μια από τους τέσσερις κυριότερους ιστούς από τους οποίους αποτελούνται τα δόντια μαζί με την οδοντίνη, την οστεΐνη και τον πολφό [7, 8]. Εκκρίνεται από τους αδαμαντινοβλάστες και είναι οδοντικός ιστός εξωδερμικής προελεύσεως.

Η αδαμαντίνη έχει δυο χαρακτηριστικά γνωρίσματα μοναδικά σε ολόκληρο τον οργανισμό:

- αποτελεί το μοναδικό ενασβεστωμένο ιστό επιθηλιακής προέλευσης
- είναι ο μόνος ιστός που δεν περιέχει κύτταρα, ή κυτταρικά στοιχεία.

Είναι δομημένη αποκλειστικά από ενασβεστωμένες μονάδες, τα αδαμαντινικά πρίσματα, τα οποία περιβάλλονται από τον περιπρισματίο υμένα και συνάπτονται μεταξύ τους απ' ευθείας ή με την παρεμβολή μεσοπρισματίας ουσίας. Ο σχηματισμός της αδαμαντίνης ονομάζεται αδαμαντινογένεση. Η κατεύθυνση των αδαμαντινικών πρισμάτων δεν είναι όμοια σε όλη τη μάζα της αδαμαντίνης. Η ιδιόμορφη αυτή διάταξη των αδαμαντινικών πρισμάτων δημιουργεί τις προϋποθέσεις για να ανταποκριθεί η αδαμαντίνη στα μεγάλα φορτία της μασητικής λειτουργίας των δοντιών.

Η αδαμαντίνη περιβάλλει το μυλικό τμήμα των δοντιών, υποστηρίζεται από την οδοντίνη και ο ρόλος της είναι η προστασία των υποκείμενων ιστών από τις βλαπτικές επιδράσεις που δημιουργούνται κατά τη λειτουργία του στοματογναθικού συστήματος. Καλύπτοντας εξωτερικά τη μύλη του δοντιού, δέχεται το μεγαλύτερο φορτίο από τη σύνθλιψη και λειοτρίβηση των τροφών και δημιουργεί προστατευτική ασπίδα για την οδοντίνη και ιδιαίτερα τον πολφό. Το πάχος της δεν είναι ομοιόμορφο σε όλη τη μυλική επιφάνεια των δοντιών. Ανάλογα με τον τύπο του δοντιού, το πάχος στα φύματα μπορεί να φθάσει τα 2,5 mm ενώ στην υπόλοιπη μασητική επιφάνεια τα 1,8-2 mm. Το πάχος της μειώνεται προοδευτικά στις αξονικές επιφάνειες των δοντιών μέχρι που μηδενίζεται στον αυχένα των δοντιών.

Έχει σκληρότητα 5–8 μονάδες Mohs, δηλαδή είναι ο πιο σκληρός ιστός του ανθρώπινου σώματος και γενικότερα των οργανισμών του ζωικού βασιλείου. Η σκληρότητά της είναι μεγαλύτερη στην περιφέρεια απ' ό,τι στα πλησιέστερα προς την οδοντίνη στρώματα.

Η σημασία της σκληρής σύστασης και αντοχής της αδαμαντίνης στις φθορές από τη μάσηση γίνεται αντιληπτή από το γεγονός ότι :

- δέχεται το μεγαλύτερο ποσοστό των μασητικών πιέσεων και των ποικίλων εξωτερικών βλαπτικών παραγόντων και
- κυρίως δεν αναγεννάται, ούτε επιδιορθώνονται οι φθορές της επειδή είναι κυτταρικό προϊόν χωρίς κύτταρα.

Επίσης στερείται ελαστικότητας πράγμα το οποίο την κάνει εύθραυστη. Το μειονέκτημα αυτό αντισταθμίζεται από το γεγονός ότι η υποκείμενη και λιγότερο σκληρή αλλά ελαστική οδοντίνη της παρέχει επαρκή στήριξη.

Η αδαμαντίνη είναι διαφανής με απόχρωση κυμαινόμενη από κυανόλευκη λευκοκίτρινη μέχρι «ασθενώς φαιά». Οι αποχρώσεις αυτές είναι συνάρτηση ποικίλων παραγόντων, όπως :

- του βαθμού διαφάνειας
- του πάχους
- της διάταξης των δομικών στοιχείων της
- της χημικής της σύστασης κ.λ.π.

Το έντονα κίτρινο χρώμα της οδοντίνης σε συνάρτηση με το πάχος της αδαμαντίνης καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την απόχρωσή της. Αυτό γίνεται εμφανές κυρίως στους τομείς όπου η αδαμαντίνη είναι κιτρινόχρωμη στην αυχενική μοίρα επειδή το πάχος της εκεί είναι ελάχιστο και αφήνεται να διακρίνεται το κίτρινο χρώμα της οδοντίνης. Στις άκρες των δοντιών όπου δεν υπάρχει οδοντίνη κάτω από την αδαμαντίνη το χρώμα μπορεί να είναι κυανόλευκο.

Ο βαθμός διαφάνειας της αδαμαντίνης εξαρτάται από τη διάταξη των δομικών της στοιχείων και το ποσοστό της ενασβεστιώσεώς της. Η ανομοιογενής, μερικές φορές, εμφάνισή της καθώς και η παρουσία διάσπαρτων ή μεμονωμένων λευκωπών στιγμάτων στην εξωτερική της επιφάνεια οφείλονται κυρίως σε διαταραχές της δομής της [4, 7].

1.2.1.2. Χημική σύνθεση της αδαμαντίνης

Η αδαμαντίνη αποτελείται κυρίως από ανόργανα συστατικά (92-96% κ.β), από ελάχιστα οργανικά (1-2% κ.β) και από νερό (2-4% κ.β).

A. Ανόργανα συστατικά

Το κυριότερο ανόργανο συστατικό της αδαμαντίνης είναι το *φωσφορικό ασβέστιο* με τη μοριακή μορφή του βιολογικού υδροξυαπατίτη, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ και του λιγότερο διαλυτού στο νερό φθοριοαπατίτη, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. Η δομή του φθοριοαπατίτη είναι εξαγωνική, ενώ η δομή του υδροξυαπατίτη είναι ψευδοεξαγωνική [11]. Το ανθρακικό ασβέστιο και το ανθρακικό μαγνήσιο αποτελούν επίσης μόρια που συναντώνται στην αδαμαντίνη σε πολύ μικρότερη όμως αναλογία [12-15]. Οι κρύσταλλοι του υδροξυαπατίτη που αποτελούν τη χημική μονάδα της δομής της αδαμαντίνης έχουν πάχος περίπου 30 nm και μήκος που φθάνει τα λίγα μικρά. Το μέγεθός τους είναι μεγαλύτερο (μέχρι και 10 φορές) από τους κρυστάλλους των άλλων ενασβεστιωμένων ιστών. Η ανάπτυξη των κρυστάλλων γίνεται παράλληλα με την διευθέτηση των αδαμαντινικών πρισμάτων.

Η μεγάλη ποσότητα ανόργανων συστατικών στην αδαμαντίνη εξηγεί όχι μόνο την σταθερότητά της αλλά και την ευθραυστότητά της. Η οδοντίνη, η οποία περιέχει λιγότερα ανόργανα συστατικά και είναι λιγότερο εύθραυστη, και όπως αναφέρθηκε, αντισταθμίζει την αδαμαντίνη.

B. Οργανικά συστατικά

Από τις οργανικές ενώσεις της προαδαμαντίνης δυο συστατικά απομονώνονται στην ώριμη αδαμαντίνη:

- Οι εναμελίνες, είναι κολλαγονούχες πρωτεΐνες τύπου I και αποτελούν αραιό δίκτυο οργανικού υλικού γύρω από τους κρυστάλλους.
- Οι ταφτελίνες, συναντώνται κυρίως σε ορισμένα μορφολογικά στοιχεία της αδαμαντίνης, τους αδαμαντινικούς θυσάνους και τις αδαμαντινικές ατράκτους.

Τα οργανικά στοιχεία εντοπίζονται κυρίως γύρω από τα πρίσματα, στον υμένα που περιβάλλει τις δομές αυτές (περιπρισματίος υμένας) και αντιστοιχεί στην περιοχή από την οποία οπισθοχωρούν οι εκκριτικές αποφυάδες των αδαμαντινοβλαστών, κατά την παραγωγή της προαδαμαντίνης.

1.2.1.3. Μορφολογικά χαρακτηριστικά της αδαμαντίνης

Εκτός από την τυπική οργάνωση της αδαμαντίνης από αδαμαντικά πρίσματα και μεσοπρισματία ουσία, παρατηρούνται, κατά τη μικροσκοπική εξέταση λεασμάτων, και ιδιαίτερα χαρακτηριστικά στοιχεία της μορφολογίας αυτού του ιστού.

Τα μορφολογικά γνωρίσματα της αδαμαντίνης διακρίνονται στα *επιφανειακά* και στα *εσωτερικά* (Πίνακας 1.2).

Πίνακας 1.2. Μορφολογικά χαρακτηριστικά αδαμαντίνης.

<i>Επιφανειακά</i>	<i>Εσωτερικά</i>
Περικύματα	Αυξητική γραμμή Retzius
Γραμμές Pickerill	Νεογνική γραμμή
Υμένες Naysmith	Ζώνες Hunter-Schreger
Ρωγμές	Αδαμαντινικά πετάλια
Αύλακες, οπές και σχισμές	Θύσανοι Αδαμαντίνης
	Αδαμαντινικές κορύνες

A. Επιφανειακά μορφολογικά γνωρίσματα της αδαμαντίνης

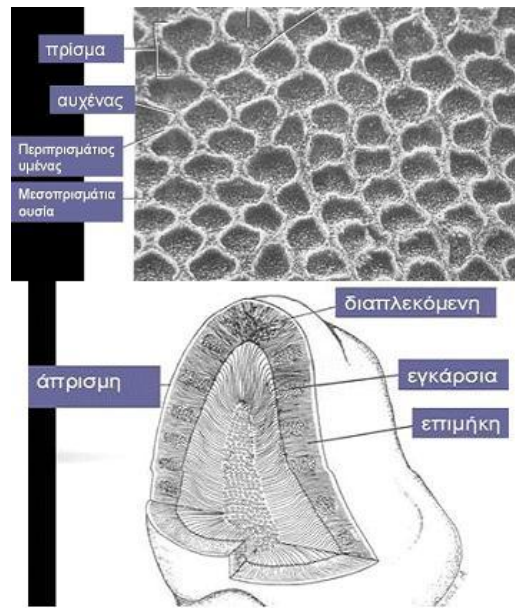
A.1) Περικύματα και γραμμές Pickerill.

Τα περικύματα δεν είναι τίποτα άλλο, παρά η αποτύπωση των *αυξητικών γραμμών* στην επιφάνεια της αδαμαντίνης, ιδιαίτερα στην αυχενική ζώνη της προστομιακής επιφάνειας (Εικόνα 1.3). Αυτά έχουν τη μορφή κυματοειδών ανωμαλιών. Η περιοχή μεταξύ δύο περικυμάτων ονομάζεται γραμμή Pickerill.

A.2) Υμένες Naysmith

Διακρίνονται στον πρωτογενή και στο δευτερογενή υμένα. Επειδή οι υμένες διαλύονται σχετικά γρήγορα, μετά την ανατολή του δοντιού, είναι δύσκολο να απεικονιστούν.

- *Πρωτογενής Υμένας Naysmith*, είναι ενασβεστωμένη μεμβράνη πάχους 0,2 μm και αποτελεί το τελικό προϊόν αδαμαντινοβλαστών
- *Δευτερογενής Υμένας Naysmith*, είναι κερατινοποιημένος ιστός πάχους 10 μm και σχηματίζεται από το λεπτυθέν επιθήλιο



Εικόνα 1.3. : Ανάπτυξη των αδαμαντικών κρυστάλλων.

A.3) Ρωγμές

Είναι γραμμοειδείς λεπτές και αβαθείς σχισμές που αποτελούν είτε την εξωτερική απόληξη εσωτερικών μορφολογικών χαρακτηριστικών (π.χ αδαμαντικά πετάλια), είτε δημιουργούνται από εξωτερικές πιέσεις κατά τη λειτουργία του δοντιού.

A.4) Αύλακες, οπές και σχισμές

Οι αύλακες, οι οπές και οι σχισμές, αποτέλεσμα ατέλειας κατά την αδαμαντινογένεση, είναι σχισμοειδείς περιοχές και οπές μικρής διατομής, μέσα στις οποίες είναι προβληματική η εισαγωγή ακόμα και του πιο λεπτού ανιχνευτήρα. Αρχίζουν από την εξωτερική επιφάνεια της αδαμαντίνης και προχωρούν, καταλήγοντας ακανόνιστα, σε ακαθόριστο βάθος. Αποτελούν κρύπτες υπολειμμάτων τροφών και μικροοργανισμών και επειδή δεν ελέγχονται μένουν απαρατήρητες και συχνά γίνονται εστίες τεριδόνας.

B. Εσωτερικά μορφολογικά γνωρίσματα της αδαμαντίνης

B.1) Αυξητική γραμμή Retzius.

Οι γραμμές του Retzius ή αυξητικές γραμμές αποτελούν μορφολογικά στοιχεία που οφείλονται σε μεταβολές των αναπτυξιακών συνθηκών.

Είναι εναλλασσόμενες φαιόχρωμες περιοχές, οι οποίες διατρέχουν τη μάζα της αδαμαντίνης και ανευρίσκονται τόσο σε επιμήκεις, όσο και σε εγκάρσιες τομές της αδαμαντίνης. Σε επιμήκεις τομές έχουν παράλληλη κατεύθυνση προς την εξωτερική επιφάνεια, στη δε εγκάρσια παρομοιάζονται με τους ομόκεντρους κύκλους που σχηματίζονται στο φλοιό των δένδρων. Αποτελούν δομές που εκφράζουν το διαρκώς μεταβαλλόμενο μεταβολικό περιβάλλον κατά την περίοδο της αδαμαντινογένεσης. Για το λόγο αυτό είναι χαρακτηριστικότερες στην αδαμαντίνη που σχηματίζεται κατά την *μετεμβρυϊκή* περίοδο, όπου οι θρεπτικές μεταβολές είναι περισσότερο συνηθισμένες.

B.2) Νεογνική γραμμή

Η νεογνική γραμμή αποτελεί, επίσης, μορφολογικό στοιχείο που οφείλεται σε μεταβολές των αναπτυξιακών συνθηκών.

Λόγω της αιφνίδιας μεταβολής του μεταβολικού περιβάλλοντος στο νεογνό κατά τη γέννηση του, παρατηρείται εκσεσημασμένη αυξητική γραμμή μεταξύ της αδαμαντίνης που παράγεται πριν το τοκετό και αυτής που παράγεται μετά το τοκετό. Η γραμμή αυτή ονομάζεται νεογνική γραμμή.

B.3) Ζώνες Hunter-Schreger

Οι ζώνες Hunter-Schreger αποτελούν εναλλασσόμενες ανοιχτόχρωμες και σκοτεινόχρωμες ζώνες σε επιμήκεις τομές λεασμάτων που διανύουν το εξωτερικό και μέσο τριτημόριο της αδαμαντίνης.

Πρόκειται καθαρά για ένα οπτικό φαινόμενο, το οποίο οφείλεται στη διαφορετική πορεία ομάδων αδαμαντινικών πρισμάτων τα οποία ακολουθούν αριστερόστροφη και δεξιόστροφη πορεία κατά την ανάπτυξη τους.

B.4) Αδαμαντινικά πετάλια

Τα αδαμαντινικά πετάλια είναι *επιμήκεις* δομές, οι οποίες ξεκινούν από την εξωτερική επιφάνεια της αδαμαντίνης, διατρέχουν όλο το πλάτος της και καταλήγουν μέχρι το εσωτερικό της τριτημόριο.

Αποτελούν περιοχές με *υψηλή συγκέντρωση οργανικών συστατικών*, είτε λόγω ατέλειας του μηχανισμού ενασβεστίωσης της αδαμαντίνης, είτε από παρεμβολή άλλων οργανικών στοιχείων σε ρωγμές του υποτυπώδους αδαμαντινικού επιθηλίου.

Τα αδαμαντινικά πετάλια ανευρίσκονται συνήθως αλλά όχι αποκλειστικά στην αυχενική μοίρα της αδαμαντίνης. Έχουν μεγάλη κλινική σημασία στην εξέλιξη της τερηδονικής προσβολής της αδαμαντίνης, αφού αποτελούν στενούς θυλάκους (1-3 μm) ανάπτυξης των μικροβίων.

B.5) Θύσανοι Αδαμαντίνης

Οι αδαμαντινικοί θύσανοι αποτελούν χαρακτηριστικές θυσανώδεις δομές που ξεκινούν από την οδοντινο-αδαμαντινική σύναψη και φθάνουν μέχρι την αρχή του μέσου τριτημόριου της αδαμαντίνης.

Ο αριθμός τους σε κάθε τομή είναι μεγάλος και οφείλονται σε παραμονή των αρχικών αδαμαντινικών πρωτεϊνών στο χώρο μεταξύ των πρισμάτων, αλλά και στην ενδοπρισμάτια ουσία στα σημεία συνένωσης των κρυστάλλων. Η πυκνή παρουσία των αδαμαντινικών θυσάνων στο εσωτερικό τριτημόριο της αδαμαντίνης δημιουργεί αυξημένο ποσοστό οργανικών συστατικών στις περιοχές αυτές.

B.6) Αδαμαντικές Κορύνες

Οι αδαμαντικές κορύνες ή άτρακτοι αποτελούν μικρού μήκους και πολύ λεπτού πάχους δομές στη περιοχή της οδοντινοαδαμαντινικής σύναψης. Η παρουσία τους οφείλονται σε προεξοχές των αποφυάδων των οδοντινοβλαστών κατά την έναρξη της αδαμαντινογένεσης, που μετά τη διάλυση της βασικής μεμβράνης εισέρχονται μεταξύ των αδαμαντινοβλαστών.

Η κλινική τους σημασία έγκειται στο γεγονός ότι η παρουσία τους στο εσωτερικό τριτημόριο της αδαμαντίνης δικαιολογεί την ευαισθησία της περιοχής αυτής σε εξωτερικά ερεθίσματα.

1.2.2. Οδοντίνη

1.2.2.1. Γενικά

Η οδοντίνη είναι ιστός μεσοδερμικής προελεύσεως, ο ογκωδέστερος όλων, και αυτός που αρχίζει να παράγεται πριν από τους άλλους ενασβεστωμένους οδοντικούς ιστούς. Κατανομημένη στην μύλη και τη ρίζα περιβάλλει τον οδοντικό πολφό από παντού εκτός από την περιοχή του ακρορριζικού τρήματος. Χάρη στην ενασβεστίωσή της δρα σαν προστατευτική ασπίδα για τον οδοντικό πολφό που βρίσκεται στην κεντρική μοίρα του δοντιού, ενισχύεται δε στην περιοχή της μύλης

από την ύπαρξη της αδαμαντίνης. Εκκρίνεται από τους οδοντινοβλάστες του πολφού. Ο σχηματισμός της οδοντίνης είναι γνωστός ως οδοντινογένεση.

Το χρώμα της είναι κίτρινο, πράγμα το οποίο επηρεάζει σε μαντικό βαθμό το χρώμα του δοντιού, εξαιτίας του όγκου της και της διαφάνειας της αδαμαντίνης. Το έντονα κίτρινο χρώμα της γίνεται ασθενέστερο στους νεογιλούς. Είναι λιγότερο σκληρή από την αδαμαντίνη αλλά παρουσιάζει αξιόλογη ελαστικότητα.

Η οδοντίνη που σχηματίζεται κατά την ανάπτυξη των δοντιών μέχρι την ανατολή τους, ονομάζεται πρωτογενής οδοντίνη. Η οδοντίνη που σχηματίζεται μετά την ανατολή των δοντιών, κατά τη φυσιολογική λειτουργική τους, ονομάζεται δευτερογενής οδοντίνη. Η οδοντίνη που σχηματίζεται ως αντίδραση στην επίδραση των εξωτερικών ερεθισμάτων, ονομάζεται τριτογενής ή επανορθωτική ή αντιδραστική.

Εξωτερικό όριο της οδοντίνης στη μύλη των δοντιών αποτελεί η οδοντινοαδαμαντινική σύναψη. Πρόκειται για τη μεσόφαση του ενασβεστιωμένου υποστρώματος της επενδυτικής οδοντίνης και των μεγάλων κρυστάλλων της αδαμαντίνης. Η συναρμογή των δύο αυτών σκληρών υλικών, διαφορετικής προέλευσης, σύνθεσης, ποσοστού ενασβεστίωσης και επομένως διαφορετικής μηχανικής συμπεριφοράς, είναι μη επίπεδη και έχει σχήμα κτένας. Αυτή η δομή αποτελεί την ιδανική λειτουργική σύνθεση, προκειμένου να μην υποχωρήσει η σύναψη κατά την άσκηση των μασητικών πιέσεων.

Τέλος, το εσωτερικό όριο της οδοντίνης με τον πολφό, στη μύλη και τη ρίζα των δοντιών αποτελεί η προοδοντίνη. Πρόκειται για μια ζώνη οργανικού υλικού πάχους περίπου 15 μm , που ευρίσκεται στη θέση αυτή από την έναρξη της διαφοροποίησης των οδοντινοβλαστών μέχρι την απόπτωση του δοντιού από το φραγμό [7].

1.2.2.2. Αρχιτεκτονικά χαρακτηριστικά της οδοντίνης

Το κύριο χαρακτηριστικό της δομής της οδοντίνης, που τη διαφοροποιεί από τους υπόλοιπους ενασβεστιωμένους ιστούς, είναι τα παράλληλα οδοντινοσωληνάκια που διασχίζουν όλη τη μάζα της και περιέχουν στον αυλό τους ή σε τμήματα του αυλού τους τις οδοντινοβλαστικές αποφυάδες.

Τα οδοντικά σωληνάρια σχηματίζονται κατά τη διάρκεια εναπόθεσης της οδοντίνης γύρω από τις αποφυάδες των οδοντινοβλαστών. Η συνεχής εναπόθεση οδοντίνης κατά το λειτουργικό στάδιο της ζωής του δοντιού μειώνει σταδιακά το εύρος του αυλού τους. Αν και έχουν μικρές διακλαδώσεις, τα οδοντινοσωληνάρια δεν διασταυρώνονται το ένα με το άλλο. Το μήκος τους εξαρτάται από την ακτίνα του δοντιού. Η τρισδιάστατη διάταξη των οδοντικών σωληναρίων είναι γενετικά καθορισμένη.

Ο αριθμός των οδοντινοσωληναρίων ανά τετραγωνικό χιλιοστό οδοντίνης αυξάνεται, όσο πλησιάζουμε προς τον πολφό και ανέρχεται στο *πολφικό τριτημόριο* της οδοντίνης σε 45.000 - 50.000, για το *μέσο τριτημόριο* 30.000 - 35.000 και για το *αδαμαντινικό τριτημόριο* σε 18.000-20.000. Το ανάλογο συμβαίνει και με την διάμετρο των οδοντινοσωληναρίων. Τα οδοντινοσωληνάρια στο *πολφικό τριτημόριο* της οδοντίνης έχουν διάμετρο 2-3 μm, στο *μέσο τριτημόριο* 0,9-1,6 μm και κοντά στην *οδοντινοαδαμαντινική σύναψη* 0,5-1,2 μm.

Διάφορα στοιχεία ανευρίσκονται στον αυλό των οδοντινοσωληναρίων, υπό φυσιολογικές συνθήκες.

Οι κυτταροπλασματικές αποφυάδες των οδοντινοβλαστών (οδοντινοβλαστική αποφυάδα) καταλαμβάνουν μεγάλο ποσοστό του όγκου τους. Ο χώρος που καταλείπεται μεταξύ των τοιχωμάτων της περισωληναριακής οδοντίνης και των οδοντινοβλαστικών αποφυάδων ονομάζεται *περιοδοντινοβλαστικός χώρος*.

Στον περιοδοντινοβλαστικό χώρο περιλαμβάνονται τα εξής στοιχεία:

- i. κολλαγόνα ινίδια, που συνήθως διακρίνονται για το μεγάλο πάχος τους
- ii. αμύελες νευρικές ίνες
- iii. κρύσταλλοι ανόργανων αλάτων και
- iv. το υγρό των ιστών ή λέμφος της οδοντίνης, που κυκλοφορεί στον περιοδοντινοβλαστικό χώρο.

Το υγρό που κυκλοφορεί στα οδοντινικά σωληνάρια αποτελεί τη βάση της υδροδυναμικής θεωρίας που αναπτύχθηκε για την ερμηνεία του οδοντινικού πόνου.

Η κυρίως οδοντίνη που βρίσκεται μεταξύ των οδοντινικών σωληναρίων ονομάζεται *μεσοσωληναριακή οδοντίνη*, δε ποσότητα της εξαρτάται από την απόσταση της από τον πολφό. Η ποσότητα είναι τόσο μικρότερη, όσο πλησιέστερα προς τον πολφό βρίσκεται. Το οδοντινικό υλικό που περιβάλλει τα οδοντινικά σωληνάρια, αναφέρεται ως *περισωληναριακή οδοντίνη*. Πρόκειται για υλικό με

σαφώς υψηλότερο βαθμό ενασβεστίωσης, συγκριτικά με την μεσοσωληναριακή οδοντίνη. Περιέχει αραιότερες κολλαγόνες ίνες που συνέχονται με αυτές της μεσοσωληναριακής οδοντίνης.

1.2.2.3. Χημική σύνθεση της οδοντίνης

Η οδοντίνη είναι ένας οστικός ιστός με ένα οργανικό στρώμα από κολλαγονούχες πρωτεΐνες. Αποτελείται από ανόργανα συστατικά σε ποσοστό 68-70% του βάρους της οδοντίνης, από οργανικά συστατικά σε ποσοστό 18-20%, ενώ το υπόλοιπο 12% είναι νερό [11].

A. Ανόργανα συστατικά

Τα ανόργανα συστατικά της οδοντίνης αποτελούν το 68-70% του βάρους της. Όπως και στους άλλους ενασβεστωμένους ιστούς, το κύριο ανόργανο συστατικό της οδοντίνης είναι το φωσφορικό ασβέστιο. Απαντάται στην οδοντίνη κυρίως με τη μορφή ώριμων κρυστάλλων βιολογικού υδροξυαπατίτη. Ο βιολογικός υδροξυαπατίτης χαρακτηρίζεται από μερική κρυσταλλικότητα [12-15]. Τα φωσφορικά ιόντα και τα ιόντα υδροξυλίου αντικαθίστανται από ανθρακικά ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου. Έχουν ακόμη μετρηθεί στην οδοντίνη περισσότερα από 40 στοιχεία, δεν είναι διευκρινισμένο όμως, αν αυτά υπάρχουν στη δομή των κρυστάλλων, ή βρίσκονται προσρροφημένα στην διεπιφάνεια αλληλεπίδρασης υγρού των ιστών και δομής της οδοντίνης (πολφική επιφάνεια οδοντίνης και εσωτερική επιφάνεια του αυλού των οδοντινικών σωληναρίων).

Οι κρύσταλλοι του υδροξυαπατίτη της οδοντίνης είναι μικροί και λεπτοί. Το πάχος τους δεν υπερβαίνει τα 5μm, ενώ το μήκος τους ποικίλει από 10 έως 50 μm. Η ανάπτυξη και οργάνωση των κρυστάλλων οδηγεί σε ημισφαιροειδείς δομές, τους καλσοφαιρίτες, που συνενώνονται και δίδουν την ενιαία δομή του οδοντινικού υλικού.

B. Οργανικά συστατικά

Παρά το γεγονός ότι τα συστατικά αυτά αποτελούν μόνο το 1/5 του βάρους της οδοντίνης, εν τούτοις είναι αυτά που καθορίζουν τις ιδιότητες και τη βιολογική της συμπεριφορά. Το 90% του βάρους των οργανικών συστατικών της οδοντίνης αποτελείται από κολλαγόνο, και το υπόλοιπο 10% το αποτελούν μη κολλαγονούχες πρωτεΐνες, υδατάνθρακες και λίπη.

Το 95% του κολλαγόνου της οδοντίνης είναι έχει δομή τύπου I, εναμελίνη, και το 3% δομή τύπου V [11, 12]. Το κολλαγόνο τύπου III, που αποτελεί το κύριο συστατικό του εξωκυττάριου υλικού του πολφού, υπό φυσιολογικές συνθήκες, δεν απαντάται στην οδοντίνη. Το κολλαγόνο της οδοντίνης παρουσιάζει χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες, διαφορετικές από αυτές του κολλαγόνου τύπου I άλλων ιστών όπως του οστού ή της οστεΐνης. Η διαφοροποίηση αυτή αποδίδεται στην αυξημένη παρουσία ελεύθερων αλδεϋδικών ομάδων της υδροξυλυσίνης κατά τη φάση του σχηματισμού του. Στο τελικό προϊόν οι ελεύθερες αλδεϋδικές ομάδες προοδευτικά αυξάνονται κατά την ενασβεστίωση της οδοντίνης, στοιχείο που επηρεάζει άμεσα την έκταση και τον τύπο των σταυροειδών δεσμών, μεταξύ των ινών. Έτσι δημιουργείται αυξημένη συνοχή μεταξύ των κολλαγόνων ινών στις μηχανικές πιέσεις που δημιουργούνται κατά την ανάπτυξη των κρυστάλλων. Τα περισσότερα από τα κολλαγονούχα συστατικά του οργανικού υποστρώματος της οδοντίνης θεωρείται ότι σχετίζονται με το ρυθμιστικό ρόλο που παίζουν κατά τη διάρκεια της ενασβεστίωσης. Το σημαντικότερο ποσοστό των μη κολλαγονοειδών συστατικών του οστού και της οδοντίνης αποτελούν τα όξινα πρωτεϊνικά μόρια, πλούσια σε φωσφοσερίνη και ασπαρτικό οξύ, γνωστά με την ονομασία φωσφοπρωτεΐνες. Οι φωσφοπρωτεΐνες αποτελούν συστατικά της ενασβεστωμένης οδοντίνης, ενώ απουσιάζουν τελείως από την προοδοντίνη. Εντοπίζονται στο σώμα των οδοντινοβλαστών, όπου συντίθενται στις αποφυάδες των οδοντινοβλαστών και στο μέτωπο ενασβεστίωσης της οδοντίνης. Στις θέσεις αυτές διεγείρουν την ανάπτυξη των κρυστάλλων. Στη συνέχεια και, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωσή τους με την πρόοδο της ενασβεστίωσης, συνδέονται στην επιφάνεια των κρυστάλλων και αναστέλλουν την περαιτέρω ανάπτυξη τους, ελέγχοντας κατ' αυτό το τρόπο το σχήμα και το μέγεθος τους.

Οι πρωτεογλυκάνες και οι γλυκοζαμινογλυκάνες υπάρχουν τόσο στην προοδοντίνη όσο και στο οργανικό υπόστρωμα της οδοντίνης. Οι πρωτεογλυκάνες είναι μακρομόρια που αποτελούνται από κεντρική πρωτεϊνική άλυσσο, πάνω στην οποία ευρίσκονται συνδεδεμένα μόρια υδατανθράκων, που είναι στο σύνολο τους περιέχουν θεικές ομάδες. Η θεική χονδροϊτίνη αποτελεί το κυριότερο υδατανθρακικό συστατικό της οδοντίνης. Υπάρχουν ακόμη σε μικρότερες ποσότητες η θεική δερματάνη, η θεική κερατάνη και η θεική ηπαρίνη.

Μεγάλος αριθμός όξινων γλυκοπρωτεϊνών έχει απομονωθεί στο οργανικό υπόστρωμα της οδοντίνης και στην προοδοντίνη. Η οστεονεκτίνη, η οστεοποντίνη, η σιαλοπρωτεΐνη του οστού, η όξινη γλυκοπρωτεΐνη του οστού και η σιαλοπρωτεΐνη της οδοντίνης αποτελούν τα πιο σημαντικά μόρια της ομάδος αυτής. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει προσελκύσει η σιαλοπρωτεΐνη της οδοντίνης, επειδή αποτελεί τη δεύτερη μετά την φωσφορυλιωμένη πρωτεΐνη της οδοντίνης εξειδικευμένο συστατικό του οργανικού υποστρώματος της οδοντίνης. Στις γλυκοπρωτεΐνες ανήκει και η φιβρονεκτίνη, πολυδύναμο μοριακό συστατικό της οδοντικής θηλής, που παίζει καθοριστικό ρόλο στην έναρξη της οδοντινογένεσης. Επίσης, η γλυκοπρωτεΐνη του πλάσματος έχει εντοπισθεί στην οδοντίνη.

Επίσης, άλλα μόρια και χημικές ουσίες, όπως οστεοκαλσίνη, αυξητικοί παράγοντες και λιπίδια έχουν απομονωθεί στην οδοντίνη.

1.2.2.4. Μορφολογικά χαρακτηριστικά της οδοντίνης

Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά της οδοντίνης είναι δύο:

- I. οι αυξητικές γραμμές και
- II. τα μεσοσφαίρια αραιώματα.

Οι αυξητικές γραμμές ή γραμμές του von Ebner, απεικονίζουν την κατά στρώματα εναπόθεση της πρωτογενούς οδοντίνης. Δεν είναι βέβαιο κατά πόσο οι γραμμές αυτές αποτυπώνουν το στάδιο ανάπαυσης των οδοντινοβλαστών ή τις μεταβολικές διαταραχές του περιβάλλοντος.

Η πιο εκσεσημασμένη αυξητική γραμμή που χωρίζει την οδοντίνη, που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της εμβρυϊκής περιόδου απ' αυτήν που σχηματίζεται στην μετεμβρυϊκή περίοδο ονομάζεται νεογνική γραμμή.

Τα μεσοσφαίρια αραιώματα αποτελούν περιοχές της οδοντίνης, κυρίως στη μύλη, όπου η σύντηξη των αρχικών κρυστάλλων και των καλσοσφαιριτών δεν είναι πλήρης. Τα οδοντινοσωληνάρια στις περιοχές αυτές έχουν ευρύτερο αυλό, λόγω του χαμηλού ρυθμού παραγωγής της περισωληναριακής οδοντίνης.

1.2.3. Οστεΐνη

1.2.3.1. Γενικά

Η οστεΐνη είναι ενασβεστωμένος οδοντικός ιστός ο οποίος περιβάλλει τη ρίζα του δοντιού σαν λεπτή επένδυση. Έχει μεσοδερμική προέλευση, είναι ο μικρότερος σε όγκο σκληρός οδοντικός ιστός και μοιάζει περισσότερο από τους άλλους με το οστόν, με το οποίο άλλωστε και γειτονεύει. Επειδή η οστεΐνη άλλοτε στερείται και άλλοτε περιλαμβάνει κύτταρα, χαρακτηρίζεται αντίστοιχα ως ακύτταρη και κυτταροφόρα. Η μη κυτταρική ή πρωτογενής οστεΐνη δεν έχει κύτταρα και είναι η πρωτοσηματιζόμενη οστεϊνική επένδυση της οδοντίνης της ρίζας. Επίσης δεν έχει αγγείωση, βασικό κριτήριο διαχωρισμού της από το οστόν με το οποίο εν τούτοις έχει πολλές ομοιότητες [3, 7]. Η κυτταροφόρα ή δευτερογενής περιλαμβάνει κύτταρα και η παραγωγή της, συνήθως, αρχίζει όταν σταματήσει η παραγωγή της ακυτταρικής οστεΐνης.

Η κυριότερη λειτουργική της σημασία είναι αφ' ενός η συγκράτηση και «εξάρτηση» του δοντιού στο φατνίο με την ενσωμάτωση των ινών του περιρριζίου, και αφ' ετέρου η αντιμετώπιση της αδαμαντινικής φθοράς. Εξασφαλίζεται έτσι :

- αντοχή στις μασητικές πιέσεις
- προστασία του υποκείμενου οστού, έτσι ώστε να μην μεταφέρονται σε αυτό αυτούσιες οι μασητικές πιέσεις
- διατήρηση του δοντιού σε θέση κεντρικής σύγκλισης με εναπόθεση οστεΐνης στο ακρορρίζιο.

Παρουσιάζει το χαμηλότερο ποσοστό ενασβεστίωσης και είναι λιγότερο σκληρή από τους άλλους δυο ενασβεστωμένους οδοντικούς ιστούς. Από άποψη σκληρότητας μπορεί να παραλληλισθεί με το οστό. Το χρώμα της είναι κίτρινο, λιγότερο όμως από της οδοντίνης και πολύ περισσότερο από της αδαμαντίνης. Τέλος έρευνες *in vivo* και *in vitro* έδειξαν ότι η οστεΐνη έχει διαπερατότητα, η κυτταροφόρα μάλιστα μεγαλύτερη από την ακύτταρη.

1.2.3.2. Αρχιτεκτονικά χαρακτηριστικά της οστεΐνης

Η οστεΐνη συνίσταται από θεμέλια ουσία και οστεϊνοκύτταρα, εφ' όσον είναι κυτταροφόρα. Η θεμέλια ουσία της οστεΐνης αποτελείται από *κολλαγόνες ίνες* βυθισμένες σε άμορφη οργανική ουσία αποτελούμενη κυρίως από γλυκοπρωτεΐνες. Οι κολλαγόνες ουσίες είναι δύο διαφορετικών τύπων :

- Ίνες του Sharpey, οι οποίες παράγονται από ινοβλάστες, κύτταρα δηλαδή του περιριζίου, προερχόμενα από τη μέση στοιβάδα του οδοντοθυλακίου. Είναι δέσμες κάθετης πορείας προς την επιφάνεια της οστεΐνης όπου και αποσυμπλέκονται. Οι τελικές τους απολήξεις εισέρχονται στην θεμέλια ουσία της και μετά την ενασβαστίωσή της ενσωματώνονται σε αυτήν και τα τρόπο ανάλογα με την ενσωμάτωση των συνδέσμων στα οστά.
- Κολλαγόνα ινίδια, τα οποία παράγονται από τους οστεϊνοβλάστες και φέρονται με τον επιμήκη άξονά τους παράλληλο προς την επιφάνεια της οστεΐνης, αλλά και σε ποικίλες άλλες κατευθύνσεις, και με την παρουσία τους ενισχύουν την προσαρμογή των ινών Sharpey.

Το πιο χαρακτηριστικό γνώρισμα της κυτταροφόρας οστεΐνης είναι η ύπαρξη κυττάρων στη μάζα της. Τα κύτταρα αυτά, οστεϊνοβλάστες αρχικά «εγκλωβισμένοι» στην οστεΐνη που έχουν παραγάγει, έχουν γίνει πια οστεϊνοκύτταρα και είναι ζωντανά κύτταρα σε επικοινωνία με το περιβάλλον. Στην οστεϊνοαδαμαντινική σύναψη, η οστεΐνη είναι ακυτταρική λόγω της έλλειψης κυτταρικών συστατικών, και αυτός ο ακυτταρικός τύπος καλύπτει το λιγότερο τα 2/3 της ρίζας.

1.2.3.3. Χημική σύνθεση της οστεΐνης

Αποτελείται κατά μέσο όρο από 65% ανόργανα συστατικά, 23% οργανικά συστατικά και 12% νερό. Η αναλογία αυτή μπορεί να αλλάξει η δε μεταβολή οφείλεται στην ηλικία της εξεταζόμενης οστεΐνης, την αναλογική σχέση κυτταροφόρας και ακύτταρης οστεΐνης, δοθέντος ότι η τελευταία έχει υψηλότερη αναλογία ανόργανων στοιχείων κ.λ.π. Τα ανόργανα συστατικά της είναι κυρίως , *φωσφορικό ασβέστιο* με τη μοριακή μορφή του βιολογικού υδροξυαπατίτη, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ και του λιγότερο διαλυτού στο νερό φθοριοαπατίτη, $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$. Η δομή του φθοριοαπατίτη είναι εξαγωνική, ενώ η δομή του υδροξυαπατίτη είναι ψευδοεξαγωνική [11]. Το ανθρακικό ασβέστιο και το ανθρακικό μαγνήσιο αποτελούν επίσης μόρια που συναντώνται στην αδαμαντίνη σε πολύ μικρότερη όμως αναλογία. Οι κρύσταλλοι του υδροξυαπατίτη που αποτελούν τη χημική μονάδα της δομής της αδαμαντίνης έχουν πάχος περίπου 30 nm και μήκος που φθάνει τα λίγα μικρά.

1.2.4. Πολφός

1.2.4.1. Γενικά

Ο οδοντικός πολφός καταλαμβάνει το κεντρικό μέρος του δοντιού και είναι μαλακός συνδετικός ιστός. Είναι ο μόνος μη ενασβεστωμένος οδοντικός ιστός. Περιβάλλεται από οδοντίνη και σε περιορισμένη έκταση, στο ακρορρίζιο, από οστεΐνη. Σχεδόν αποχωρισμένος από το περιβάλλον, επικοινωνεί μ' αυτό μέσω του ακρορριζικού τμήματος. Προέρχεται από την οδοντική θηλή και είναι αγγειοβριθής και κυτταροβριθής χαλαρός συνδετικός ιστός μεσεγγυματικής προέλευσης. Είναι κοινώς γνωστός ως «το νεύρο» του δοντιού.

Ο πολφός παρά την ιδιότυπη εντόπισή του αποτελεί πολυδύναμο ιστό ικανό να ασκήσει *παραγωγική, θρεπτική, αισθητήρια και αμυντική* λειτουργία.

Παραγωγή: Η παραγωγική ικανότητα του πολφού αφορά κυρίως τη δημιουργία οδοντίνης.

Θρέψη: Η «θρέψη» της οδοντίνης, ειδικότερα των οδοντινοβλαστικών αποφυάδων που πορεύονται σ' όλη της την έκταση, οφείλεται στο πλουσιότατο αγγειακό δίκτυο του οδοντικού πολφού. Το δίκτυο αυτό σχηματίζει πλέγμα στην οδοντινοβλαστική στοιβάδα, δηλαδή την περιφερειακή μοίρα του οδοντικού πολφού, δημιουργώντας κατάλληλες προϋποθέσεις διατροφής τόσο των κυτταρικών σωμάτων των οδοντινοβλαστών, όσο και των απομακρυσμένων απολήξεων των οδοντινοβλαστικών αποφυάδων. Χάρη στην ύπαρξη αυτών των συνθηκών διατροφής και διατήρησης στη ζωή των οδοντινοβλαστών και των αποφυάδων τους, η οδοντίνη εμφανίζει κάποια μορφή «ζωντανού ιστού».

Αίσθηση: Η πλούσια νευρική παροχή εξασφαλίζει στον οδοντικό πολφό αισθητικότητα υψηλού βαθμού ώστε να δέχεται και να αντιδρά ταχύτατα στα εξωτερικά ερεθίσματα, θερμικά, χημικά, μικροβιακά κ.λ.π. Όμως λόγω έλλειψη ιδιοδεκτών στις αισθητικές απολήξεις του πολφικού νευρικού πλέγματος, τα ποικίλα είδη ερεθισμάτων γίνονται αισθητά μόνο ως πόνος. Η ανικανότητα πάντως του πολφού να καθορίζει το είδος του ερεθίσματος δε μειώνει την πολύτιμη συμβολή της αισθητικότητάς του, αφ' ενός με την προειδοποιητική έννοια του κινδύνου και αφ' ετέρου με την κινητοποίηση και τον έλεγχο του κυκλοφορικού μηχανισμού του. Οι κινητικές νευρικές ίνες απολήγουν στο τοίχωμα των πολφικών αγγείων και αποτελούν το *κινητικό σκέλος αντανακλαστικού τόξου*, το οποίο ρυθμίζει την ενδοπορφική κυκλοφορία.

Άμυνα: Η αμυντικά ικανότητα του πολφού εκδηλώνεται με :

- Παραγωγή οδοντίνης, κατά την οποία ο πολφός δημιουργεί οστέινη ενίσχυση του αδυνατισμένου πολφικού τοιχώματος ή ακόμα και απόφραξη κάποιας πρόσφατης πολφικής αποκάλυψης. Ανάλογα με τη ζωτικότητα, το είδος, την έκταση και τη χρονική διάρκεια του ερεθίσματος, ο πολφός αντιδρά με την παραγωγή *ομαλής*, *ανώμαλης* και *διαφανούς οδοντίνης*.
- Φλεγμονή, η οποία αρχικά συνίσταται σε αγγειακή σύσπαση, στη συνέχεια σε αγγειοδιαστολή και τελικά σε στάση του αίματος μέσα στον πολφικό χώρο. Εν τούτοις η ικανότητα του πολφού να αντιδρά με φλεγμονή στα εξωτερικά ερεθίσματα γίνεται, τις περισσότερες φορές, εξαιρετικά επικίνδυνη για τον πολφό, λόγω της ανατομικής του εντόπισης και έλλειψης παράπλευρης κυκλοφορίας

Ο αποκλεισμός του πολφού σε κλειστό χώρο με σκληρά και ανυποχώρητα τοιχώματα, που δεν ενδίδουν στο οίδημα και κατ' επέκταση στην αύξηση του όγκου του πολφού, οδηγεί συχνά σε θρόμβωση και πολφική νέκρωση [7].

1.2.4.2. Χαρακτηριστικά του πολφού

Ο πολφικός ιστός αποτελείται από κύτταρα συνδετικού ιστού και από μεσοκυττάρια ουσία, μέσα στην οποία είναι βυθισμένες άφθονες αργυρόφιλες και κολλαγόνες ίνες. Περιλαμβάνει ακόμα αιμοφόρα και λεμφοφόρα αγγεία και νεύρα. Η διάταξη των ανατομικών αυτών στοιχείων είναι ανάλογη με τη διάταξη που απαντά γενικά στο χαλαρό συνδετικό ιστό, με μοναδική διαφορά στην περιφερειακή μοίρα του πολφού όπου παρουσιάζεται ιδιότυπη κυτταρική διάταξη με την εξής δομή :

- Στην περιφερειακή μοίρα του πολφού είναι διατεταγμένοι οι οδοντινοβλάστες, σχηματίζοντας την οδοντινοβλαστική στοιβάδα.
- Εσωτερικά της οδοντινοβλαστικής στοιβάδας υπάρχει η ζώνη ή στοιβάδα του Weil. Η περιοχή είναι ακύτταρη και φέρεται παράλληλα προς την οδοντινοβλαστική στοιβάδα, με το ίδιο πάχος ή λίγο μεγαλύτερο και «διαφανή» χροιά από την παντελή έλλειψη κυτταρικών στοιχείων.
- Κάτω από τη ζώνη του Weil διακρίνεται η περιορισμένου πλάτους πλούσια κυτταροβριθής ζώνη, η οποία ακολουθεί την ίδια πορεία με τις δυο προηγούμενες και έχει ευκολοδιάκριτα όρια. Αποτελείται κυρίως από *ινοβλάστες* και

αδιαφοροποίητα μεσεγγυματικά κύτταρα και αποτελεί κυτταρική εφεδρεία για την αντιμετώπιση των φθορών της οδοντινοβλαστικής στοιβάδας.

Τέλος το πλούσιο νευρικό δίκτυο αποτελείται από:

- Αισθητικές ίνες, οι οποίες σχηματίζουν αρχικά *πυκνό αισθητικό πλέγμα* στη ζώνη του Weil και τη συνέχεια, το *τελικό ή αφοριστικό πλέγμα*, πέρα από την οδοντινοβλαστική στοιβάδα.
- Κινητικές ίνες, οι οποίες απολήγουν στο τοίχωμα των αγγείων του πλφού.

1.2.4.3. Ανατομία του πλφού

Το σχήμα του πλφού αντιστοιχεί στο σχήμα της πλφικής κοιλότητας, η δε ανατομική διαίρεσή του καθορίζεται από την εντόπισή του σε :

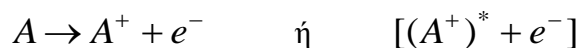
- Μυλικό πλφό, του οποίου το μέγεθος και το σχήμα του μεταβάλλονται με την πάροδο της ηλικίας επειδή:
 - Η οδοντινογένεση, με μορφή δευτερογενούς οδοντίνης, συνεχίζεται όσο διαρκεί η ζωή του πλφού.
 - Η εναπόθεση δευτερογενούς οδοντίνης πραγματοποιείται σε βάρος του πλφικού χώρου, άρα και του πλφικού ιστού.
 - Η δευτερογενής ανώμαλη οδοντίνη εναποτίθεται όχι μόνο στην περιοχή του ασκούμενου ερεθίσματος, αλλά και στο απέναντί της τοίχωμα.
- Ριζικό πλφό, ο οποίος αποτελεί συνέχεια του μυλικού, γεμίζει το χώρο του ριζικού σωλήνα και έχει σχήμα κώνου που λεπτύνεται από το μυλικό στόμιο προς το ακρορριζικό τμήμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΕΣ γ ΚΑΙ LASER

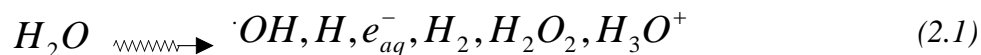
2.1. Ακτινοβολίες γ

Οι ακτινοβολίες γ μαζί με τις α και β ανήκουν στην κατηγορία των ιοντιζουσών ακτινοβολιών. Επειδή ως ηλεκτρομαγνητικές δεν φέρουν ηλεκτρικό φορτίο δεν εκτρέπονται από την πορεία τους κατά την διαδρομή τους στα υλικά. Αυτό επιτρέπει την διέλευση των ακτίνων γ από τους ιστούς σε μεγάλο πάχος διαδρομής. Στην περίπτωση όμως που προσκρούονται με τα μόρια του υλικού τότε αφήνουν όλη την ενέργειά τους προκαλώντας ιοντισμούς [2].



Τα παραγόμενα ιόντα μετά από μια σειρά αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου καταλήγουν ή σε ελεύθερες ρίζες ή νέα μοριακά προϊόντα.

Η επίδραση των ακτινοβολιών γ στους ιστούς μελετήθηκε σε πολλά βιολογικά συστήματα τόσο *in vivo* όσο και *in vitro* σε υδατικά διαλύματα, επειδή το κύτταρο περιέχει πάνω από 70% νερό. Τα προϊόντα ραδιόλυσης του νερού είναι ελεύθερες ρίζες και ιόντα σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση (2.1)



Η αντίδραση (2.1) δηλώνει ότι οι ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου, τα άτομα υδρογόνου και τα εφυδατωμένα ηλεκτρόνια είναι ελεύθερα να αντιδράσουν με τα βιολογικά μόρια που βρίσκονται στο υδατικό σύστημα. Οι αντιδράσεις των προϊόντων ραδιόλυσης με τα κύτταρα μπορούν να οδηγήσουν ακόμη και στον θάνατο των ιστών [2,16,].

Σήμερα όλοι οι ερευνητές συμφωνούν ότι το DNA αποτελεί τον κυριότερο στόχο των ακτινοβολιών. Παρατηρήθηκε ότι η ακτινοβολία μπορεί να προκαλέσει λύση της αλυσίδας του DNA ή να καταστρέψει μόνο τη βάση της μίας έλικας ή και των δύο [2,16-18]. Επίσης μπορεί να προσβληθεί το σάκχαρο της μιας έλικας ή και των δύο ελίκων καθώς επίσης το σάκχαρο της μιας έλικας και η βάση της άλλης. Γενικά, μεγάλο ενδιαφέρον για τους ερευνητές παρουσιάζει ο τρόπος με τον οποίο σχάται η μία έλικα (ssb, single strand break) ή και η διπλή έλικα (dsb, double strand break) του DNA. Η επίδραση της ακτινοβολίας μπορεί να είναι έμμεση, δηλαδή οι παραγόμενες ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου και υδρογόνου καθώς και τα εφυδατωμένα ηλεκτρόνια, που προέρχονται από την ραδιόλυση του νερού των κυττάρων, αντιδρούν με τις αλυσίδες του DNA.

Οι ρίζες υδροξυλίου θεωρούνται οι πλέον υπεύθυνες για την καταστροφή των βιολογικά ενεργών ουσιών, παράγοντας διάφορα προϊόντα διμερισμού, υπεροξειδωσης, κ.ά.

2.2. Laser

2.2.1. Γενικά

Ο όρος laser προέρχεται από το αγγλικό ακρωνύμιο **Laser: Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation**, που αποδίδεται στα ελληνικά ως *ενίσχυση φωτός με εξαναγκασμένη εκπομπή ακτινοβολίας*. Το 1916 ο Albert Einstein έθεσε θεωρητικά τα θεμέλια για την κατασκευή του laser και του προδρόμου maser, με την επαναστατική για την εποχή κβαντομηχανική ερμηνεία του νόμου του Plank, όπου η απορρόφηση και εκπομπή της ακτινοβολίας είναι κβαντικό φαινόμενο. Ο όρος laser χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά από τον Gordon Gould το 1959 στο συνέδριο «The LASER, Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation». Το 1960 ο Theodore H. Maiman κατασκεύασε το πρώτο laser. Ο Maiman χρησιμοποίησε λυχνία της οποίας η ακτινοβολία καθώς προσέπιπτε στον συνθετικό κρύσταλλο ρουβιδίου εξέπεμπε ερυθρή ακτινοβολία, μήκους κύματος 694 nm. Εν τούτοις, τα laser Maiman παρήγαγαν μόνο έναν παλμό, λόγω των τριών σταθμών ενέργειας. Αργότερα το 1960 ο Ιρανός φυσικός Ali Javan, εργαζόμενος με τους William Bennet και Donald Herriot, κατασκεύασε το πρώτο laser αερίου χρησιμοποιώντας ήλιο (He) και νέο (Ne). Αργότερα του απονεμήθηκε το βραβείο Albert Einstein το 1993.

Το laser σχεδιάζεται ενεργειακά έτσι ώστε να ικανοποιήσει τους στόχους για τους οποίους πρέπει να εφαρμοστεί. Ένα τυπικό laser παράγει μονοχρωματικό φως (δηλαδή φως με καθορισμένο μήκος κύματος-χρώμα) το οποίο διαδίδεται προς μια συγκεκριμένη κατεύθυνση σχηματίζοντας κροσσούς. Αντίθετα οι συνηθισμένες πηγές φωτός, όπως οι λαμπτήρες πυρακτώσεως παράγουν πολυχρωματικό φως (πολλές ενέργειες) που διαχέονται προς όλες τις διευθύνσεις [6, 19].

2.2.2. Τύποι Laser

Υπάρχουν πολλοί τύποι laser, που κατατάσσονται ανάλογα [6, 8, 9]:

- i. με το ενεργό υλικό τους και διακρίνονται σε lasers αερίων, υγρών ή χρωστικών στερεάς κατάστασης, ημιαγωγών, ελεύθερων ηλεκτρονίων ή πλάσματος, χημικά lasers
- ii. με τον τρόπο εκπομπής, συνεχούς και παλμικής λειτουργίας
- iii. με την ισχύ της δέσμης, soft lasers (cryo:1-25 mW), medium lasers (mid: 25-50 mW) και power lasers (hot: >50 mW)
- iv. με τα αποδεκτά επίπεδα εκπομπής: τάξη 1ⁿ (χαμηλή ενέργεια, απολύτως ασφαλή), τάξη 2ⁿ (soft laser ορατού φωτός με ισχύ ως 1mW, επικίνδυνη ακτινοβολία μόνο όταν είναι παρατεταμένη), τάξη 3^a (soft laser με ισχύ 1-5 mW, επικίνδυνη ακτινοβολία ακόμα και σε στιγμιαία έκθεση), τάξεις 3^b (power laser με ισχύ ως 500 mW, εξαιρετικά επικίνδυνα)
- v. με το μήκος κύματος σε lasers υπεριώδους ακτινοβολίας με μήκος κύματος 150-400 nm, lasers ορατού φωτός με μήκος κύματος 400-700 nm, lasers υπέρυθρης ακτινοβολίας με μήκος κύματος >700 nm

Στην προκειμένη διατριβή η ανάλυση βασίζεται στην ταξινόμηση ανάλογα με το ενεργό υλικό. Έτσι έχουμε:

2.2.2.1. Lasers αερίων

Τα laser αερίων είναι από τους παλαιότερους τύπους laser. Διεγείρονται συνήθως με ηλεκτρικά μέσα, δηλαδή η άντληση επιτυγχάνεται περνώντας ένα αρκετά μεγάλο ρεύμα δια μέσου του αερίου. Στα laser αερίων μπορεί να χρησιμοποιηθεί ποικιλία αερίων ανάλογα με τον σκοπό χρήσης. Στην κατηγορία αυτή το γνωστότερο είναι το laser HeNe, το οποίο εκπέμπει σε διάφορα μήκη κύματος και λειτουργεί στα 633 nm, ενώ λόγω του χαμηλού κόστους χρησιμοποιείται συχνά στον τομέα της εκπαίδευσης. Άλλα laser αερίων είναι τα laser CO₂, CO, HeAg, NeCu.

2.2.2.2. Excimer lasers ή lasers διεγερμένων μορίων

Στα excimer lasers για την χημική αντίδραση χρησιμοποιείται βραχύβιο διεγερμένο διατομικό (excited dimer, or excimer) μόριο ή ένα ετεροδιατομικό μόριο (dimeric or heterodimeric molecule). Στη δεύτερη περίπτωση το διατομικό μόριο πρέπει να έχει το ένα τουλάχιστον άτομο σε διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση. Τυπικά παράγουν υπεριώδη ακτινοβολία και χρησιμοποιούνται στην φωτολιθογραφία ημιαγωγών και στα LASIK στις εγχειρήσεις ματιών.

2.2.2.3. Χημικά lasers

Ένα χημικό laser ορίζεται συνήθως σαν ένα laser στο οποίο η αντιστροφή πληθυσμών παράγεται «άμεσα» μέσω χημικής αντίδρασης. Στα χημικά laser συνήθως προκαλείται μια χημική αντίδραση μεταξύ αερίων στοιχείων. Σ' αυτήν την περίπτωση ένα μεγάλο μέρος της ενέργειας της αντίδρασης παραμένει υπό μορφή δονητικής ενέργειας των μορίων. Οι μεταπτώσεις laser είναι λοιπόν συχνά περιστροφικού – δονητικού τύπου. Για παράδειγμα στο laser Υδροφθορίου (HF) (2700 – 2900 nm) και στο laser δευτεριωμένου φθορίου (DF) (3800 nm) η αντίδραση περιλαμβάνει υδρογόνο ή δευτέριο με τα προϊόντα καύσης του αιθυλενίου σε φθοροάζωτο.

2.2.2.4. Lasers υγρών ή lasers χρωστικών

Τα laser χρωστικών χρησιμοποιούν ως ενεργό υλικό διαλύματα ορισμένων οργανικών χρωστικών σε υγρά όπως αιθυλική αλκοόλη, μεθυλική αλκοόλη ή νερό. Αυτές οι χρωστικές ανήκουν συνήθως σε μια από τις ακόλουθες κλάσεις :

- i. πολυμεθινικές χρωστικές (0.7-1 μ m)
- ii. ξανθινικές χρωστικές (0.5-0.7 μ m)
- iii. κουμαρινικές χρωστικές (0.4-0.5 μ m)
- iv. χρωστικές σπινθηριστών (λ -0.4 μ m)

Λόγω της επιλεκτικότητας μήκους κύματος, της κάλυψης ευρείας φασματικής περιοχής και της απλότητάς τους, τα lasers οργανικών χρωστικών παίζουν σπουδαίο ρόλο σε διάφορα πεδία εφαρμογών.

2.2.2.5. Lasers ελευθέρων ηλεκτρονίων

Τα lasers ελευθέρων ηλεκτρονίων (Free electron lasers ή FELs ή πλάσμα), παράγουν συνεχή και υψηλής ισχύος ακτινοβολία της οποίας η ενέργεια κυμαίνεται

από τα μικροκύματα μέχρι τις ακτίνες X. Έχουν την ευρύτερη κλίμακα συχνοτήτων από όλους τους τύπους laser.

2.2.2.6. Lasers ημιαγωγών

Είναι γνωστά στο εμπόριο ως διοδικά laser και εκπέμπουν σε μήκη κύματος από 375 nm ως 1800 nm και έχουν παρατηρηθεί ακόμα και μήκη κύματος πάνω από 3 μm. Τα χαμηλής ισχύος διοδικά laser χρησιμοποιούνται στα laser δείκτες, στους εκτυπωτές laser και στα CD/DVD players. Πιο ισχυρά διοδικά laser χρησιμοποιούνται συχνά ως οπτικές αντλίες άλλων laser με μεγάλη αποτελεσματικότητα. Τα υψηλότερης ισχύος βιομηχανικά διοδικά laser, με ισχύ πάνω από 10 kW χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία για κοπές και ηλεκτροσυγκολλήσεις.

2.2.2.7. Lasers στερεάς κατάστασης

Σε ένα laser στερεάς κατάστασης το ενεργό υλικό είναι στερεό. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στα laser στερεάς κατάστασης κατασκευάζονται κυρίως από κρυσταλλικά στερεά και διεγείρονται με ιόντα (μέσα εμβολιασμού) που προσδίδουν τις απαραίτητες ενεργειακές στάθμες. Τα μέσα εμβολιασμού συνήθως ανήκουν στις σειρές των μεταπτώτικων στοιχείων του περιοδικού πίνακα. Για παράδειγμα το πρώτο laser που τέθηκε σε λειτουργία ήταν με ρουβίδιο, το οποίο και χρησιμοποιείται ακόμα.

Το Νεοδήμιο (Nd) είναι ένας συχνά χρησιμοποιούμενος διεγέρτης για διάφορα laser στερεάς κατάστασης, συμπεριλαμβανομένων των: ορθοβαναδικού υτρίου (Nd:YVO₄), υτριο-λίθιο-φθόριο (Nd:YLF) και ύτριο-αλουμίνιο-άλατα πυριτίου (Nd:YAG). Όλα αυτά τα laser μπορούν να παράγουν μεγάλης ισχύος φως στο υπέρυθρο φάσμα στα 1064 nm. Χρησιμοποιούνται για κοπές, ηλεκτροσυγκολλήσεις, και χάραξη μετάλλων και άλλων υλικών, όπως επίσης και στην φασματοσκοπία .

Το Υτέρβιο (Yb), το Όλμιο (Ho), το Θούλιο (Tm) και το Έρβιο (Er) είναι και αυτά από τα συχνά χρησιμοποιούμενα διεγερτικά στα laser στερεάς κατάστασης. Το Υτέρβιο χρησιμοποιείται σε κρυστάλλους όπως: Yb:YAG, Yb:KGW, Yb:KYW, Yb:SYS, Yb:BOYS, Yb:CaF₂, και λειτουργούν περίπου στα 10020 – 1050 nm. Επειδή συνήθως παράγουν υψηλές ενέργειες απαιτείται γνώση για την χρήση τους.

Θερμικοί περιορισμοί στα laser στερεάς κατάστασης ανακύπτουν από την υπεραντλούμενη ισχύ η οποία μετατρέπεται σε θερμότητα. Γενικά υπάρχουν αρκετά υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται ως ενεργό υλικό στα laser στερεάς κατάστασης, αλλά πολύ λίγοι τύποι είναι ευρέως γνωστοί. Από αυτούς, οι συχνότερα χρησιμοποιούμενοι τύποι είναι το laser νεοδημίου (Nd:YAG) και το laser Er (Er:YAG).

A. Laser Νεοδημίου (Nd:YAG laser)

Είναι ο πιο διαδεδομένος τύπος laser στερεάς κατάστασης και χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές [10]. Ο κρύσταλλος Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet, (Nd:Y₃Al₅O₁₂,) ή Nd:YAG χρησιμοποιείται ως ενεργό υλικό στα laser στερεάς κατάστασης. Το μέσο εμβολιασμού, τριπλά ιοντισμένο νεοδήμιο, τυπικά αντικαθιστά το ύτριο στην κρυσταλλική δομική, αφού έχουν σχεδόν το ίδιο μέγεθος. Ο κρύσταλλος περιέχει περίπου 1% νεοδήμιο κατά βάρος. Τα Nd:YAG lasers ενεργοποιούνται οπτικά χρησιμοποιώντας παλμικό φως ή διοδικά laser.

Το laser νεοδημίου αναπτύχθηκε το 1964, αλλά δεν έγινε αμέσως αποδεκτό μέχρι τη δεκαετία του 1970, βρίσκοντας την πρώτη του κύρια εφαρμογή στην τηλεμετρία (διαστημόμετρα). Αυτά τα συστήματα των κρυστάλλων YAG μπορούν να ανταποκριθούν σε ρυθμούς υψηλής επαναληψιμότητας, καλύπτοντας υψηλότερες ενέργειες εξόδου από ότι η πρώτη γενιά των laser με κρύσταλλο από ρουμπίνι, κυρίως λόγω της θερμικής σταθερότητας και της ανθεκτικότητας του Nd:YAG κρυστάλλου. Αφού έγινε αποδεκτό μέσα στην στρατιωτική κοινότητα, η επιστημονική, η βιομηχανική και η ιατρική αγορά άνοιξαν. Τα laser νεοδημίου γρήγορα κέρδισαν την αναγνώριση στις νέες αγορές χάρη στην αυξημένη αξιοπιστία του και την ευκολία στην διάδοση της δέσμης του laser μέσω των οπτικών ινών.

Το μήκος κύματος στο οποίο εκπέμπουν τα laser νεοδημίου είναι στα 1064 nm, κοντά δηλαδή στην υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Βέβαια υπάρχουν και εκπομπές κοντά στα 940, 1120, 1320 και 1440 nm. Τα laser νεοδημίου μπορούν να λειτουργήσουν και με παλμικό αλλά και με συνεχή τρόπο. Τα παλμικά laser νεοδημίου λειτουργούν με τη μέθοδο Q-switching: ένας οπτικός διακόπτης εισέρχεται στην κοιλότητα του laser και περιμένει για το μέγιστο της αντιστροφής πληθυσμού των ιόντων νεοδημίου πριν ανοίξει. Μετά το φως περνά

μέσα από την κοιλότητα, αποδιεγείροντας το διεγερμένο ενεργό υλικό με τη μέγιστη αντιστροφή πληθυσμού. Σε αυτήν την μέθοδο επιτυγχάνεται ισχύς 20 megawatt και η διάρκεια του παλμού είναι λιγότερη από 10 nsec.

Το laser νεοδημίου απορροφά κυρίως στις ενεργειακές ζώνες μεταξύ 730 – 760 nm και 790 – 820 nm.

Η ποσότητα του νεοδημίου που χρησιμοποιείται στο ενεργό υλικό εξαρτάται από την χρήση του, αφού για συνεχή λειτουργία η διέγερση είναι σημαντικά χαμηλότερη σε σχέση με αυτή για παλμική λειτουργία.

Τα laser νεοδημίου χρησιμοποιούνται στον ιατρικό τομέα ως μέσο αποκατάστασης της μυωπίας, στην περιφερική ιριδοτομία, σε ασθενείς με γλαύκωμα ανοιχτής γωνίας (acute angle closure glaucoma), όπου υποκαθιστά την χειρουργική επέμβαση. Ακόμα χρησιμοποιούνται στην κοσμητική ιατρική για την αποτρίχωση, και για την θεραπεία μικρών αγγειακών ατελειών όπως φλεβικών τριχοειδών στο πρόσωπο και τα πόδια. Επίσης χρησιμοποιούνται και στην οδοντιατρική για εγχειρήσεις σε μαλακούς ιστούς στην στοματική κοιλότητα, όπως στην ουλεκτομή, την απόξεση περιοδοντικού θυλάκου, την εκτομή χαλινού, τη βιοψία, και τη συγκόλληση μοσχευμάτων.

Τα περισσότερα laser που χρησιμοποιούνται στην οδοντιατρική είναι παλμικά. Το laser νεοδημίου αφαιρεί μαλακούς ιστούς με φωτοχημικά, με αποτέλεσμα την απομάκρυνση των ιστών με εξάχνωση και επομένως την ήπια αιμόσταση.

Τα κύρια πλεονεκτήματα της εγχείρησης με Laser νεοδημίου είναι:

- Η μείωση του μετεγχειρητικού πόνου και της μετεγχειρητικής μόλυνσης.
- Οι μειωμένες μετεγχειρητικές φλεγμονές.
- Δεν χρειάζονται ράμματα επειδή το Nd:YAG laser προκαλεί αιμόσταση και η μεταβολές των πρωτεϊνών δημιουργούν ένα φυσικό επουλωτικό κοκτέιλ.
- Οι συσπάσεις και οι ουλές είναι ελάχιστες.
- Συχνά δεν είναι απαραίτητη η τοπική αναισθησία.

B. Laser Ερβίου (Er:YAG laser)

Το laser Erbium-doped Yttrium Aluminium Garnet Er:Y₃Al₅O₁₂ ή Er:YAG αποτελεί το ενεργό υλικό διέγερσης για την κατασκευή ορισμένων laser στερεάς κατάστασης. Το μήκος κύματος εκπομπής των laser Er:YAG είναι 2940 nm, δηλαδή στην περιοχή του υπέρυθρου φωτός. Σε αντίθεση με τα laser νεοδυμίου (Nd:YAG), η συχνότητα του laser Er:YAG έχει συντονιστεί με την συχνότητα διέγερσης του νερού, με αποτέλεσμα την γρήγορη και έμμεση απορρόφηση της ενέργειας. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο το Er:YAG βρίσκει περιορισμένες εφαρμογές σε εγχειρήσεις και σε άλλες επεμβατικές εφαρμογές σε ιστούς που περιέχουν νερό. Λόγω των περιορισμών το laser Er:YAG χρησιμοποιείται λιγότερο από το laser Nd:YAG στους μαλακούς ιστούς [11, 19-21].

Το laser Er:YAG, όμως είναι κατάλληλο και χρησιμοποιείται από έμπειρους οδοντιάτρους στην αφαίρεση τερηδόνας των δοντιών. Ο βασικός μηχανισμός λειτουργίας στηρίζεται στη συγκρυστάλλωση μορίων νερού με υδροξυαπατίτη. Η σύνδεση με τον υδροξυαπατίτη γίνεται με δεσμούς υδρογόνου και επομένως το δόντι απορροφά την ενέργεια του laser εύκολα. Μέσω του νερού προκαλείται διόγκωση, η οποία προκαλεί μικροέκρηξη του υλικού που το πλαισιώνει, διαδικασία η οποία καλείται απόσπαση (ablation) του φθαρμένου τμήματος. Επειδή υπάρχει περισσότερο νερό στην οδοντίνη από την αδαμαντίνη, και ακόμα περισσότερο νερό στην τερηδονισμένη οδοντίνη, η απόσπαση των διάφορων ιστών συμβαίνει σε διαφορετικό βαθμό. Αυτό ερμηνεύει γιατί χρησιμοποιώντας laser Er:YAG η αποκόλληση της αδαμαντίνης είναι πιο αργή διαδικασία απ' ό,τι η αποκόλληση της οδοντίνης.

Τα laser Er:YAG ενδείκνυνται για την διεργασία (παρασκευή) των οδοντικών ιστών. Η αποδοτικότητα και το βάθος επίδρασης συσχετίζονται με την ισχύ και τη χρήση εκνεφωμένου (spray) νερού. Τα laser Er:YAG έχουν αρκετά πλεονεκτήματα αλλά και μειονεκτήματα, τα οποία εξαρτώνται από τον διαφορετικό τρόπο προετοιμασίας του δοντιού. Το laser απομακρύνει την αδαμαντίνη πιο αργά απ' ό,τι μια χειρολαβή υψηλών ταχυτήτων ή τα συστήματα αεροαποτριβής. Παρ' όλ' αυτά το laser είναι πιο ακριβές απ' ό,τι η αεροαποτριβή για την προετοιμασία του δοντιού. Στις περισσότερες περιπτώσεις το laser Er:YAG δεν προκαλεί πόνο, οπότε δεν απαιτείται η αναισθητοποίηση του ασθενούς. Η χειρολαβή υψηλών ταχυτήτων μπορεί να προκαλέσει μεγαλύτερες μικρορωγμές στην αδαμαντίνη, σε αντίθεση με το laser.

Παρά ταύτα το laser δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή στεφανών ή όψεων, ούτε είναι κατάλληλο για την αφαίρεση μεταλλικών αποκαταστάσεων.

Το laser Er:YAG εφαρμόζεται και σε επεμβάσεις των μαλακών ιστών. Έτσι, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αφαίρεση των υπερπλαστικών ούλων. Αντίθετα, τόσο οι χειρολαβές υψηλών ταχυτήτων όσο και η μονάδα σοδοβολής δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν στους μαλακούς ιστούς χωρίς να προκληθεί αιμορραγία. Το laser Er:YAG μπορεί τέλος να χρησιμοποιηθεί και σε επεμβάσεις κλινικής επιμήκυνσης της μύλης.

Μεταξύ των πλεονεκτημάτων που εμφανίζει το laser Er:YAG συμπεριλαμβάνεται η αδροποίηση της αδαμαντίνης, στα πλαίσια της παρασκευής της κοιλότητας του δοντιού, η οποία αυξάνει την δύναμη του δεσμού κατά 50%. Το laser παρουσιάζει επίσης πλεονεκτήματα και σε σχέση με τις συσκευές αεροαποτριβής. Οι τελευταίες δεν μπορούν να αφαιρέσουν την τερηδόνα τόσο εύκολα όσο το laser Er:YAG και η διαδικασία της αποτριβής με αέρα, σε αντίθεση με το λέιζερ, αφήνει πάντα υπολειματικό στρώμα ξεσμάτων. Στις επεμβάσεις των μαλακών ιστών προηγείται σε αποτελεσματικότητα το laser διοξειδίου του άνθρακα και ακολουθεί αυτό του νεοδημίου με τελευταίο το laser Er:YAG. Ωστόσο, το laser Er:YAG μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην αφαίρεση των υπερπλαστικών ούλων, σε περιοδοντικές επεμβάσεις και στην χειρουργική απομάκρυνση μικρών ογκιδίων της στοματικής κοιλότητας.

i. Κλινικές χρήσεις του laser Er:YAG (Er:YAG)

Το laser Er:YAG βρίσκει σήμερα πολλές εφαρμογές, οι οποίες σχετίζονται και με τους σκληρούς και με τους μαλακούς ιστούς του στόματος. Αυτές οι εφαρμογές είναι κατάλληλες και για τις εγχειρήσεις ρουτίνας αλλά και τις πιο ειδικές περιπτώσεις. Η εφαρμογή του laser στους σκληρούς ιστούς περιλαμβάνει προετοιμασίες για αποκατάσταση δοντιών με τερηδόνα Τάξης I έως Τάξης VI. Τα κύρια πλεονεκτήματα του laser Er:YAG είναι τα εξής:

- Δεν χρειάζεται αναισθησία λόγω του ότι το laser δεν προκαλεί πόνο (στους περισσότερους ασθενείς).
- Δεν είναι αναγκαία η αναμονή για να δράσει η αναισθησία.
- Επιτρέπεται η εργασία σε περισσότερα από ένα τεταρτημόρια ταυτόχρονα λόγω παράκαμψης της αναισθησίας.
- Πιο ευχάριστη εμπειρία για τον ασθενή επειδή δεν χρειάζεται αναισθησία.

- Καμία ανησυχία για ασθενείς που δαγκώνουν τα χείλη, τα μάγουλα ή τη γλώσσα.

Το laser Er:YAG μπορεί να χρησιμοποιηθεί με πολλούς τρόπους για τις εγχειρήσεις στους μαλακούς ιστούς:

- Θεραπεία της υπερπλασίας των ούλων, ως αποτέλεσμα φαρμακευτικής αγωγής.
- Εκτομή χαλινού (χειλικού και γλωσσικού).
- Ουλοπλαστική.
- Έκθεση του ανατέλλοντος δοντιού στη στοματική κοιλότητα.
- Εκτομή καλύπτρας.
- Αφαίρεση ούλων για την αποκατάσταση περιοχών της στοματικής κοιλότητας.
- Θεραπεία για αφθώδη έλκη.
- Θεραπεία του πολφού.
- Διόρθωση μη κανονικών ούλων σχετιζόμενη με την ορθοδοντική.
- Αποκοπή μαλακών όγκων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER (FT-IR)

3.1. Ιστορική αναδρομή

Η υπέρυθη ακτινοβολία (Infrared – IR) ανακαλύφθηκε από τον Sir William Herschel στα 1800. Ερευνούσε την ενέργεια που συνδέεται με τα διάφορα μήκη κύματος του φωτός στην ορατή περιοχή του φάσματος [12,22,23]. Το ηλιακό φως εστιαζόταν σε ένα πρίσμα, για να παραχθεί το ευρέως γνωστό ορατό φάσμα. Στη συνέχεια, ένα θερμόμετρο μετακινούνταν αργά κατά μήκος του ορατού φάσματος από το ιώδες ως το ερυθρό φως και η θερμοκρασία που έδειχνε καθώς διέσχιζε το φάσμα καταγράφονταν. Καθώς ο Herschel μετρούσε τις διαφορετικές θερμοκρασίες του φάσματος, παρατήρησε ότι όλα τα χρώματα είχαν θερμοκρασίες υψηλότερες από ένα θερμόμετρο-μάρτυρα κι ότι οι θερμοκρασίες αυξάνονταν όταν μετακινούσε το θερμόμετρο από το ιώδες προς το ερυθρό φως του φάσματος. Αφού κατέγραψε το γεγονός, αποφάσισε να μετρήσει τη θερμοκρασία ακριβώς χαμηλότερα από την ερυθρή περιοχή του φάσματος, σε μια περιοχή όπου δεν φαινόταν να υπάρχει ηλιακό φως και ανακάλυψε ότι αυτή η περιοχή είχε την υψηλότερη θερμοκρασία από όλες τις προηγούμενες. Την περιοχή αυτή την ονόμασε “*calorific rays*” και βρήκε ότι αυτές μπορούσαν να ανακλαστούν, να διαθλαστούν, να απορροφηθούν και να μεταδοθούν διαμέσου των υλικών, όπως ακριβώς και το ορατό φως. Από αυτά τα ευρήματα, ο Herschel ορθά συμπεράνει ότι θα πρέπει να υπάρχει και φως μη ορατό από το ανθρώπινο μάτι, πέρα (χαμηλότερα) από την ερυθρή περιοχή του ορατού φάσματος. Αυτές οι “*calorific rays*” αργότερα μετονομάστηκαν σε υπέρυθη ακτινοβολία.

Τα πειράματα με την υπέρυθη ακτινοβολία συνεχίστηκαν και οδήγησαν στην κατασκευή του πρώτου φασματοφωτόμετρου υπερύθρου το 1835. Έτσι η υπέρυθη

φασματοσκοπία διαδόθηκε και καθιερώθηκε ως σημαντικό εργαλείο στο χημικό χαρακτηρισμό ενώσεων κατά τις δεκαετίες μεταξύ 1850 και 1900, μέσω των πρωτοποριακών εργασιών των Coblenz και Angstrom. Οι εφαρμογές της νέας τεχνικής στο χώρο της βιολογίας αρχικά ήταν περιορισμένες. Οι Elliot και Ambrose, το 1950, έδειξαν ότι η διαμόρφωση των πρωτεϊνών είναι δυνατόν να μελετηθεί με υπέρυθη φασματοσκοπία.

Περίπου την ίδια εποχή οι Blout, Mellors και Woernley, ξεκινούσαν να αναλύσουν ανθρώπινους και ζωϊκούς ιστούς για να διερευνήσουν αν θα μπορούσαν να ταυτοποιήσουν διακριτά «δακτυλικά αποτυπώματα» για κάθε είδος ιστού. Η εφαρμογή όμως της υπέρυθρης φασματοσκοπίας σε βιολογικά δείγματα δεν ήταν ευρεία λόγω τεχνικών προβλημάτων.

Στο ίδιο χρονικό διάστημα, κατασκευάστηκε ένα καινούριο μηχάνημα, το οποίο στη συνέχεια θα έφερνε επανάσταση στις βιολογικές εφαρμογές της υπέρυθρης φασματοσκοπίας. Η ομάδα του Thompson (1949) έδειξε ότι ήταν δυνατό να γίνει σύζευξη ενός μικροσκοπίου αντανάκλασης (reflecting microscope) με το φασματοσκόπιο υπέρυθρου και να ληφθούν φάσματα μικρών σωματιδίων (κρυστάλλων και ινιδίων). Το πλεονέκτημα της νέας τεχνικής σε βιολογικές εφαρμογές ήταν προφανές: καθιστούσε δυνατή τη μελέτη των ιστών με πολύ υψηλή τοπολογική ανάλυση.

Όμως την πραγματική επανάσταση στην υπέρυθη φασματοσκοπία ήταν η ανακάλυψη υψηλής απόδοσης φασματοφωτόμετρου υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier στην καρδιά του οποίου βρίσκεται το συμβολόμετρο. Το 1887 ο Πολωνικής καταγωγής φυσικός Albert A. Michelson εργαζόταν σε μια σειρά από πειράματα που σκοπό είχαν να μετρήσουν την ταχύτητα του φωτός με μεγάλη ακρίβεια. Εργάστηκε με ένα σύστημα από κάτοπτρα και ημι-διαφανή κάτοπτρα (semitransparent mirrors or beam splitters / διαχωριστές δέσμης) για να πετύχει τη σύγκλιση των αποκλινουσών ακτινών φωτός που προέρχονταν από την ίδια πηγή. Τα οπτικά στοιχεία ήταν διατεταγμένα κατά τρόπο ώστε οι κατευθύνσεις και οι αποστάσεις των ακτινών φωτός να βρίσκονται πολύ κοντά ευθυγραμμισμένες η καθεμιά με τις γειτονικές της, με αποτέλεσμα οι δέσμες να αλληλεπιδρούν η μια με την άλλη. Εργάστηκε μαζί με τον Edward W. Morley στη διερεύνηση της ύπαρξης του “αιθέρα”, ενός υποθετικού μέσου / υλικού διαμέσου του οποίου πιστευόταν την εποχή εκείνη ότι διαδίδεται το φως. Παρόλο που τα αποτελέσματα των πειραμάτων ήταν αρνητικά, ο Michelson

κατάφερε να μετρήσει την ταχύτητα του φωτός με εξαιρετική ακρίβεια. Του απονεμήθηκε το βραβείο Nobel το 1907 για την δουλειά του πάνω στις μετρήσεις της ταχύτητας του φωτός με συμβολόμετρο (interferometer).

Η συμβολομετρία όμως δεν επρόκειτο να επιφέρει κάποια αλλαγή στην υπέρυθρη φασματοσκοπία παρά μόνο μετά την εφεύρεση του laser και των υπολογιστών υψηλής τεχνολογίας. Η προσθήκη του HeNe laser στο συμβολόμετρο Michelson παρείχε μια ακριβή μέθοδο καταγραφής της μετατόπισης του κινούμενου κατόπτρου στο συμβολόμετρο και οι υπολογιστές υψηλής τεχνολογίας επέτρεψαν τη μετατροπή του σύνθετου και πολύπλοκου συμβολογραφήματος που προέκυπτε από τη χρήση πολυχρωματικής πηγής σε φασματοσκοπική πληροφορία.

3.2. Γενικές αρχές της FT-IR φασματοσκοπίας

3.2.1. Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα ονομάζεται η ευρεία σειρά των ακτινοβολιών οι οποίες εκτείνονται από κοσμικές ακτίνες με μήκη κύματος από 10^{-9} nm μέχρι τα ραδιοκύματα με αντίστοιχα μήκη κύματος μεγαλύτερα των 1000 km. Ανάμεσα σε αυτά τα όρια συναντώνται οι ακτίνες γ , οι ακτίνες X, το άπω μέσω και εγγύς υπεριώδες, το ορατό, το υπέρυθρο φως και τα μικροκύματα. Η φύση αυτών των ακτινοβολιών είναι ίδια και κινούνται με την ταχύτητα του φωτός. Η διαφορά συνίσταται στα μήκη κύματος ή την ενέργεια των παραγόμενων ακτινοβολιών και στα αποτελέσματα που προκαλούν στην ύλη, στην οποία προσπίπτουν.

Οι συχνότητες των ηλεκτρομαγνητικών ακτινοβολιών περιλαμβάνουν από τα ραδιοφωνικά κύματα με συχνότητα $\nu = 10^5$ Hz μέχρι τις ακτίνες γ των ραδιενεργών ουσιών, που η συχνότητά τους φτάνει τα 10^{20} Hz. Στον Πίνακα 3.1 δίνονται τα όρια συχνοτήτων της κοσμικής ακτινοβολίας.

Πίνακας 3.1. Ενεργειακό φάσμα κοσμικής ακτινοβολίας.

	Μήκος Κύματος (λ)	Κυματαριθμός (cm ⁻¹)	Συχνότητα (Hz)	Ενέργεια (Kcal/mol)
Ραδιοκύματα	3 × 10 ³ m 0.3	3.33 × 10 ⁻⁶ 0.0333	10 ⁵ 10 ⁹	9.51 × 10 ⁻⁹ 9.51 × 10 ⁻⁵
Μικροκύματα	0.0006 m	16.6	4.98 × 10 ¹¹	0.0457
Άπω IR	600 μm	333	10 ¹³	0.951
Μέσο IR	30 μm			
Εγγύς IR	0.8 μm	1.25 × 10 ⁴	3.75 × 10 ¹⁴	35.8
Ορατό	800 nm 400 nm	2.5 × 10 ⁴	7.5 × 10 ¹⁴	71.5
UV	150 nm	6.06 × 10 ⁴	19.98 × 10 ¹⁴	190
Ακτίνες X	5 nm	2 × 10 ⁶	6 × 10 ¹⁶	5.72 × 10 ⁵
Ακτίνες γ	10 ⁻⁴ nm	10 ¹¹	3 × 10 ²¹	2.861 × 10 ⁸

Στην περιοχή των ραδιοκυμάτων έχουμε τις περιστροφικές κινήσεις των μορίων, την στροφορμή του πυρήνα (NMR) και την στροφορμή του ηλεκτρονίου (ESR). Στην υπέρυθρη περιοχή του φάσματος έχουμε τις ταλαντώσεις των ατόμων και των μορίων, ενώ στην ορατή και υπεριώδη παίρνουμε τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις. Τέλος στην περιοχή των ακτίνων X και γ προκαλούνται ιοντισμοί των μορίων [2,22,23].

3.2.2. Υπέρυθρη περιοχή

Η υπέρυθρη περιοχή του φάσματος εκτείνεται από το τέλος της ορατής περιοχής έως την περιοχή των μικροκυμάτων, δηλαδή μεταξύ 0,8 έως 300 μm, διακρίνεται σε τρεις περιοχές :

- i. το εγγύς IR (800 nm έως 2,5 μm)
- ii. το μέσο IR (2,5 μm έως 50 μm)
- iii. το άπω IR (50μm έως 300 μm).

Για τα φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου χρησιμοποιείται συνήθως η περιοχή του φάσματος με μήκος κύματος από 2 μέχρι 50 μm, δηλαδή εκείνη η περιοχή που αντιστοιχεί στους κυματαριθμούς 4000 μέχρι 200 cm⁻¹ και επομένως ανήκουν στο μέσο IR. Στην περιοχή αυτή παρατηρούνται οι βασικές μεταβολές στην δόνηση των

μορίων λόγω απορρόφησης ακτινοβολίας, ενώ στο άπω IR παρατηρούνται μεταβολές στην περιστροφή τους [22].

3.2.3. Αρχές της υπέρυθρης φασματοσκοπίας

Η υπέρυθη φασματοσκοπία βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Ενεργά υπέρυθρες ενώσεις (IR – active) είναι μόνο αυτές στις οποίες οι δονήσεις και οι περιστροφές των ατόμων τους έχουν μια διαρκή μεταβολή της διπολικής ροπής, όπως τα μόρια που αποτελούνται από δυο ετεροάτομα, π.χ. στα μόρια CO, HCl, NO ή στα μόρια των οποίων αλλάζει η διπολική ροπή κατά τη διάρκεια της περιστροφικής και δονητικής διαδικασίας. Επίσης για να δώσει ένα μόριο υπέρυθρο φάσμα επιβάλλει το μόριο να μην είναι συμμετρικό επειδή δεν μεταβάλλεται η διπολική ροπή. Έτσι διατομικά ομοατομικά μόρια, όπως είναι το H₂, N₂ κ.λ.π. δεν δίνουν υπέρυθρο φάσμα (IR – inactive).

Η περιοδική μεταβολή της διπολικής ροπής λόγω περιστροφής ή δόνησης επιτυγχάνεται μόνο σε ορισμένες συχνότητες. Απορρόφηση συμβαίνει όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει την ίδια συχνότητα με τη συχνότητα του διπόλου.

Η πολλαπλότητα των δονήσεων που συμβαίνουν ταυτόχρονα παράγει το φάσμα απορρόφησης υπέρυθρου, το οποίο αποτελεί μία θεμελιώδη ιδιότητα κάθε μορίου και χρησιμεύει ως δακτυλικό αποτύπωμα της ένωσης και της διαμόρφωσης των χαρακτηριστικών ομάδων της.

Από την άλλη πλευρά επειδή το ποσό της απορροφούμενης ενέργειας είναι ανάλογο της συγκέντρωσης του προς μέτρηση υλικού είναι δυνατόν μετά από βαθμονόμηση να υπολογίσουμε την συγκέντρωση ενός δείγματος. Αυτό γίνεται συγκρίνοντας το μέγεθος μιας χαρακτηριστικής ταινίας με αυτό ενός φάσματος που περιέχει γνωστή συγκέντρωση του εν λόγω συστατικού [22].

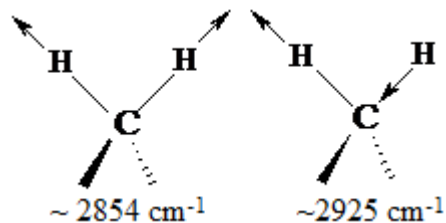
3.2.4. Φάσματα δόνησης πολυατομικών μορίων

Η περιγραφή των τρόπων δόνησης των πολυατομικών μορίων μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους. Συνήθως χρησιμοποιείται εκείνη η περιγραφή κατά την οποία οι περιοδικές κινήσεις των ατόμων λαμβάνουν χώρα ακριβώς στην ίδια συχνότητα. Οι δονήσεις αυτές του μορίου ονομάζονται κανονικές δονήσεις (normal vibrations ή normal modes). Στις κανονικές δονήσεις όλα τα άτομα περνούν συγχρόνως από την

θέση ισορροπίας τους και φθάνουν στις ακραίες θέσεις τους την ίδια στιγμή, κατά την διάρκεια της ταλάντωσης. Οι τρόποι δόνησης ενός μορίου χαρακτηρίζονται ως εξής [22]:

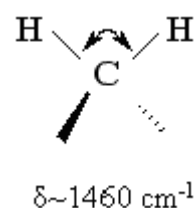
1. Δονήσεις τάσης (stretching vibrations)

Εμφανίζονται όταν δύο άτομα πάλλονται μεταξύ τους, έτσι ώστε να μεταβάλλεται η μεταξύ τους απόσταση ($\leftarrow\text{C-H}\rightarrow$). Η απαιτούμενη ενέργεια είναι μεγαλύτερη εκείνης των δονήσεων κάμψης και εξαρτάται από την ένταση του δεσμού.



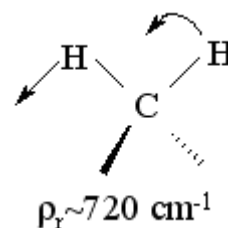
2. Δονήσεις κάμψης ή ψαλίδισης (bending ή scissoring vibrations)

Χαρακτηρίζονται από συνεχείς μεταβολές της γωνίας που σχηματίζουν δύο δεσμοί.



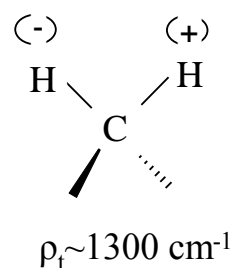
3. Δονήσεις αιώρησης (rocking vibrations)

Εμφανίζονται όταν η ομάδα των ατόμων -CH_2 δονείται εντός του επιπέδου H-C-H (in-plane).



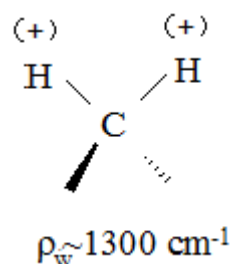
4. Δονήσεις συστροφής (twisting vibrations)

Λαμβάνουν χώρα όταν μία ομάδα τριών ατόμων συστρέφεται γύρω από το δεσμό σύνδεσης με το υπόλοιπο μόριο. Κατά τον συμβολισμό, το + σημαίνει κίνηση πάνω από το επίπεδο της σελίδας ενώ το - σημαίνει κίνηση έξω από αυτό (out-of-plane).



5. Δονήσεις σείσης (wagging vibrations)

Παρατηρούνται όταν τα άτομα που είναι συνδεδεμένα μέσω τρίτου ατόμου παλινδρομούν εκτός επιπέδου σε φάση.



3.3. Φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου

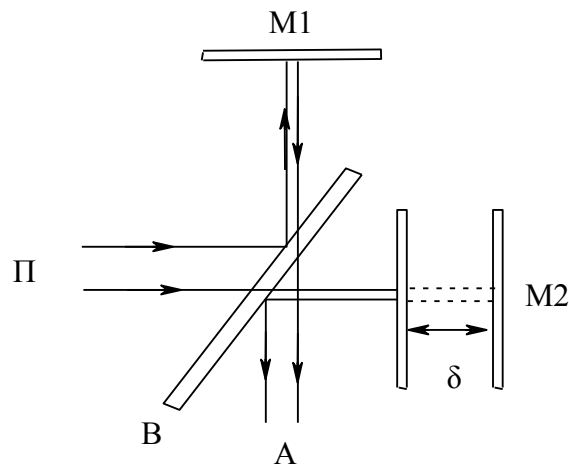
Τα φασματοφωτόμετρα υπέρυθρης ακτινοβολίας χωρίζονται σε δύο κατηγορίες :

- i. Στα φασματοφωτόμετρα διασποράς (dispersive spectrometers) και
- ii. Στα φασματοφωτόμετρα μη – διασποράς (nondispersive spectrometers).

Στα φασματοφωτόμετρα διασποράς χρησιμοποιείται συνήθως πρίσμα, ενώ στα μη διασποράς χρησιμοποιείται κάτοπτρο, όπως στα φασματοφωτόμετρα με μετασχηματισμό Fourier (FT – IR, Fourier Transform Infrared Spectrometers).

3.3.1. Φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier – συμβολόμετρο Michelson

Η χρήση ενός συμβολόμετρου αντί ενός μονοχρωμάτορα δίνει σημαντικά πλεονεκτήματα στην καταγραφή του IR φάσματος. Το βασικό τμήμα ενός φασματοφωτόμετρου Fourier αποτελεί το συμβολόμετρο Michelson (Σχήμα 3.2). Όπως φαίνεται, το συμβολόμετρο αποτελείται από δύο κάτοπτρα M1 και M2, από τα οποία το ένα παραμένει σταθερό (Fixed Mirror), ενώ το άλλο είτε κινείται με σταθερή ταχύτητα, είτε σταματά περιοδικά και για μικρά χρονικά διαστήματα (Moving Mirror). Τα επίπεδα των δύο κατόπτρων είναι κάθετα μεταξύ τους. Ανάμεσα στο σταθερό και στο κινούμενο κάτοπτρο υπάρχει ένας διαχωριστής δέσμης 50/50 (beam splitter). Ο διαχωριστής δέσμης είναι ένα ημιδιαφανές κάτοπτρο, το οποίο αποτελείται από υλικό που δεν απορροφά στην υπέρυθρη περιοχή, με ανακλαστικότητα και διαπερατότητα 50% αντίστοιχα. Η μία δέσμη προσπίπτει στο σταθερό κάτοπτρο, ενώ η άλλη στο κινητό και στην συνέχεια αφού αντανακλαστούν επιστρέφουν στον διαχωριστή δέσμης όπου συμβάλλουν. Μετά την συμβολή ένα τμήμα της ακτινοβολίας οδηγείται στο χώρο του δείγματος, ενώ το υπόλοιπο τμήμα επιστρέφει στην πηγή ακτινοβολίας. Το αποτέλεσμα είναι ότι περίπου το μισό κάθε δέσμης καταλήγει στον ανιχνευτή, παρ' όλο που διέσχισαν διαφορετικές διαδρομές [22]. Η διαφορά (δ) της διαδρομής των δύο φωτεινών δεσμών είναι $2(OM1-OM2)$.



Σχήμα 3.1: Σχηματική παράσταση συμβολόμετρου Michelson. Π = πηγή, M1 = κάτοπτρο μίξης, M1' = είδωλο του M1 όπως φαίνεται από τη θέση A, M2 = κινητό κάτοπτρο, B = διαιρέτης δέσμης (chopper) και A = αναλυτής [12].

Όταν το κινούμενο κάτοπτρο κινείται βηματικά και η διαφορά διαδρομής δ είναι μηδέν ή ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της φωτεινής ακτίνας ($\delta = n\lambda$, όπου $n = 0,1,2,3,\dots$), τότε παρατηρείται ενίσχυση της ακτινοβολίας. Αν όμως η διαφορά διαδρομής είναι $\delta = (n+1/2)\lambda$, όπου $n = 0,1,2,3,\dots$, τότε παρατηρείται απόσβεση και η ακτινοβολία επιστρέφει στην πηγή. Στην περίπτωση που το κινητό κάτοπτρο κινείται με σταθερή ταχύτητα, το σήμα στον ανιχνευτή μεταβάλλεται ημιτονοειδώς. Στην περίπτωση αυτή η ένταση του σήματος ως συνάρτηση της καθυστέρησης $I'(\delta)$ δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$I'(\delta) = 0,5I_0 (1 + \cos 2\pi n\delta)$$

από όπου φαίνεται ότι η ένταση $I'(\delta)$ αποτελεί το γινόμενο ενός σταθερού παράγοντα $0,5I_0$ και ενός μεταβλητού $(1 + \cos 2\pi n\delta)$, ο οποίος ονομάζεται συμβολογράφημα (interferogram).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

4.1. Ιστορική αναδρομή

Το πρώτο όργανο το οποίο λειτούργησε σύμφωνα με τη βασική αρχή λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης κατασκευάστηκε από τον Knoll (1935), ο οποίος εργαζόταν στη Γερμανία μαζί με ειδικούς στον τομέα της ηλεκτρονικής οπτικής. Όμως το πρώτο πραγματικά SEM κατασκευάστηκε από τον von Ardenne (1938) με μικροδιαφοροποιήσεις από τη σημερινή του μορφή. Βέβαια το μικροσκόπιο του von Ardenne απέτυχε στη χρήση του, διότι σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους ηλεκτρονικού μικροσκοπίου υστερούσε σε αρκετά σημεία. Μερικά από αυτά ήταν ο χρόνος καταγραφής, η ρύθμιση του οργάνου, η τελική ανάλυση της εικόνας [25,26].

Νέες έρευνες συνεχίστηκαν από τους Zworykin, Hillier, Snyder (1942), όπου πολλά προβλήματα του προηγούμενου SEM ξεπεράστηκαν. Το πρώτο SEM χρησιμοποιήθηκε για την εξέταση της επιφάνειας ενός στερεού δείγματος και περιγράφηκε από τον Zworykin. Η ανάλυση που επετεύχθη ήταν της τάξεως των 50nm, χωρίς όμως εντυπωσιακά αποτελέσματα.

Στα τέλη της δεκαετίας του 1940 ο C. W. Oatley, από το πανεπιστήμιο του Cambridge, ενδιαφέρθηκε για την διεξαγωγή ερευνών στον τομέα της ηλεκτρονικής οπτικής και αποφάσισε να ξαναφτιάξει το SEM. Ένας από τους φοιτητές του Oatley, ο Ken Sander, ξεκίνησε να εργάζεται σε μια στήλη μικροσκοπίου μεταφοράς ηλεκτρονίου χρησιμοποιώντας ηλεκτροστατικούς φακούς. Λίγο αργότερα το έργο του Sander συνεχίστηκε από τον Dennis McMullan το 1948, και εκείνος και ο Oatley έφτιαξαν το πρώτο τους SEM. Έως το 1952 αυτό το εργαλείο είχε επιτύχει ανάλυση της τάξεως των 50 nm, αλλά το πιο σημαντικό για το συγκεκριμένο SEM ήταν ότι

παρήγαγε τα πρώτα αντίγραφα του μικροσκοπίου δείχνοντας τα εντυπωσιακά χαρακτηριστικά σε τρισδιάστατη απεικόνιση του σημερινού SEM.

Ο Dennis McMullan ακολουθήθηκε από τον Ken Smith (1952), οποίος ανέλαβε το SEM και έκανε αρκετές βελτιώσεις στο ηλεκτρονικό οπτικό σύστημα και βελτίωσε την αποτελεσματικότητα του δευτερογενής συλλογή ηλεκτρονίου. Έδειξε για πρώτη φορά ότι μια σταθερή εικόνα μπορεί σχηματιστεί χρησιμοποιώντας την πραγματικά χαμηλή ενέργεια της ολικής δευτερογενούς εκπομπής.

Ο τρίτος ερευνητής στο SEM υπό την εποπτεία του Oatley ήταν ο O. C. Wells (1953), οποίος κατασκεύασε ένα δεύτερο SEM, χρησιμοποιώντας επίσης ηλεκτροστατικούς φακούς. Σε αντίθεση με το πρώτο SEM το δεύτερο είχε εκνεφωτή ηλεκτρονίων στη βάση της στήλης – μια διαμόρφωση που θεωρείται καλύτερη για πειραματική εργασία.

Το επόμενο σημαντικό βήμα έγινε από τον τέταρτο συνεργάτη του Oatley, τον Everhart (1959) ο οποίος βελτίωσε τον ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων (Secondary Electrons, SE) χρησιμοποιώντας έναν σπινθηριστή για την μετατροπή των ηλεκτρονίων σε φωτόνια, τα οποία μετά εκπέμπονταν από λεπτό αγωγό κατευθείαν στον φωτοπολλαπλασιαστή. Αυτή η ιδέα ακολουθήθηκε και από τον Thornley (1957), των οποίων η καινοτόμα εργασία δημοσιεύθηκε. Η αντικατάσταση του ηλεκτρονικού πολλαπλασιαστή με ένα νέο συνδυασμό σπινθηριστή/φωτοπολλαπλασιαστή αύξησε το ποσό του σήματος που συλλεγόταν και το αποτέλεσμα ήταν η βελτίωση του λόγου σήματος – θορύβου.

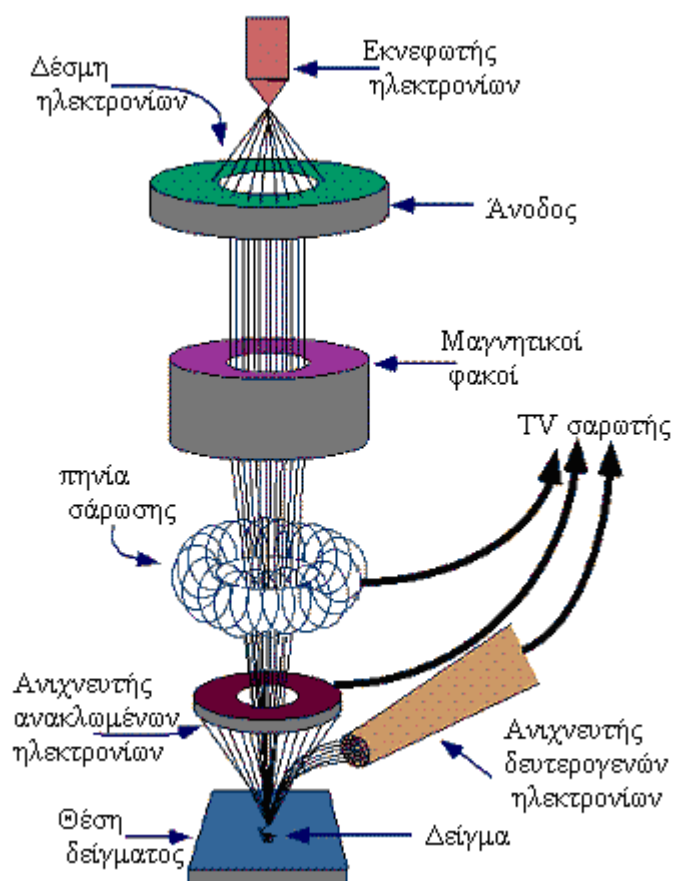
Στις φιλοδοξίες του Oatley ήταν η παραγωγή και πώληση ενός απλού χαμηλού κόστους SEM. Για την επέκταση αυτής της ιδέας ο Peter Spreadbury, ο πέμπτος συνεργάτης (1956) έφτιαξε ένα απλό SEM χρησιμοποιώντας μια λυχνία καθοδικών ακτινών (Cathode Ray Tube-CRT) ως πηγή εκπομπής. Έτσι ξεκίνησε μια νέα εποχή από τον Gary Stewart (1958), ο οποίος προσάρμοσε ένα ion gun στον θάλαμο του δείγματος του SEM, το οποίο επέτρεψε τον βομβαρδισμό του δείγματος με ιόντα. Το έργο πάνω στην ιοντική δέσμη διευρύνθηκε αργότερα από τον Alec Broers (1961), ο οποίος βελτίωσε την δέσμη ιόντων, που αποτελούν το οπτικό σύστημα του οργάνου και προσέθεσε ένα μαγνητικό αντικειμενικό φακό για την βελτίωση της ανάλυσης. Άλλη μια καινοτομία επετεύχθη από τον Haroon Ahmed (1959), ο οποίος τροποποίησε το SEM του Wells για να επιτραπεί η εξέταση των

θερμιοκινών εκπομπών σε θερμοκρασίες που ξεπερνούν τους 1000K. Το πρώτο SEM στο οποίο επετεύχθη ανάλυση 10 nm φτιάχτηκε από τον Fabian Pease (1960).

4.2. Αρχή λειτουργίας

Το SEM αποτελεί μια παραλλαγή του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και παρέχει ένα πολύτιμο συνδυασμό εικόνας υψηλής ανάλυσης, στοιχειακής ανάλυσης και πρόσφατα κρυσταλλογραφικής ανάλυσης. Μπορεί να δώσει ανάλυση δειγμάτων μεγέθους 10 nm ή λιγότερο, να χρησιμοποιηθεί σε σκληρές επιφάνειες, προσφέρει ποσοτική και ημιποσοτική ανάλυση στοιχείων, υπολογίζει κρυσταλλικούς δεσμούς και προσδιορίζει το σύστημα κρυστάλλωσης δειγμάτων της τάξης μεγέθους 1 nm.

Τα ηλεκτρόνια που παράγονται σε ειδικό εκνεφωτή του μικροσκοπίου επιταχύνονται με εφαρμογή τάσης και η σχηματόμενη δέσμη ηλεκτρονίων εστιάζεται με σύστημα ισχυρών ηλεκτρομαγνητικών φακών πάνω στο δείγμα (Σχήμα 4.1).

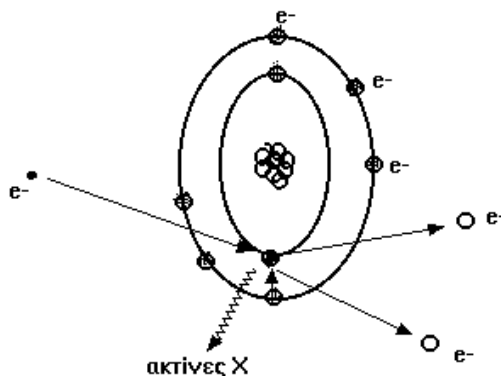


Σχήμα 4.1. Αρχή λειτουργίας SEM.

Καθώς η δέσμη σαρώνει το δείγμα, διεισδύει σε μικρή απόσταση και αλληλεπιδρά με τα άτομα του δείγματος. Τα ηλεκτρόνια της δέσμης συγκρούονται με

τα ηλεκτρόνια των ατόμων του δείγματος απομακρύνοντάς τα από τις ηλεκτρονιακές στοιβάδες, τα οποία εκπέμπονται από το δείγμα.

Τα άτομα μετά την απομάκρυνση των ηλεκτρονίων βρίσκονται σε διεγερμένη ενεργειακά κατάσταση και ηλεκτρόνια υψηλότερης ενεργειακής στάθμης μεταπίπτουν και συμπληρώσουν την κενή στοιβάδα με σύγχρονη εκπομπή ακτίνων X (Σχήμα 4.2).



Σχήμα 4.2. Σχηματική παράσταση παραγωγής ακτίνων X [2].

Επειδή ο αριθμός των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων εξαρτάται από τη γεωμετρία της επιφάνειας στο σημείο της προσπίπτουσας δέσμης, η ανίχνευσή τους προσφέρει σαφείς εικόνες της επιφανειακής δομής του δείγματος. Επίσης, επειδή η ενέργεια των ακτίνων X είναι χαρακτηριστική του κάθε στοιχείου λαμβάνουμε την στοιχειακή ανάλυση.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

5.1. Συσκευές

5.1.1. Laser

Στην εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκε Laser Er:YAG μήκους κύματος 2940 nm, συχνότητας 2 Hz, ενώ η ενέργεια του παλμού κυμάνθηκε από 40 mJ μέχρι 120 mJ και Laser Nd:YAG μήκους κύματος 1064 nm, συχνότητας, παλμού 80-120 μsec προκειμένου να δούμε την διαβάθμιση στο αποτέλεσμα της οδοντίνης και αδαμαντίνης που προκαλεί η επίδραση της ενέργειας.

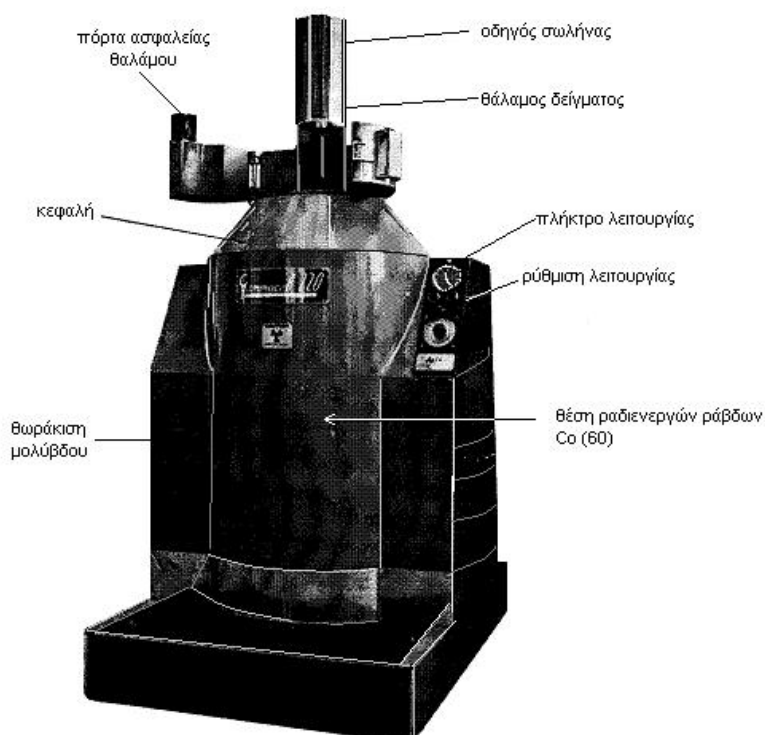
Οι συσκευές Laser ήταν της Εταιρείας Fotona Fidelis II (Εικόνα 5.1).



Εικόνα 5.1. Συσκευή Laser Er:YAG, Fotona Fidelis II.

5.1.2. Πηγή Co(60)

Για την ακτινοβόληση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε πηγή γ - ^{60}Co Gammachamber 4000A. Τα δείγματα προκειμένου να ακτινοβοληθούν τοποθετήθηκαν σε ειδικό θάλαμο παραγωγής ακτίνων γ προερχόμενες από Co(60). 24 ραδιενεργοί ράβδοι κοβαλτίου (^{60}Co) κυκλικά τοποθετημένες βρίσκονται στο εσωτερικό της διάταξης. Ειδικός οδηγός μεταφέρει τα δείγματα εντός και εκτός της θέσεως ακτινοβόλησης.



Εικόνα 5.2. Πηγή ακτινοβολίας γ – ^{60}Co Gammachamber 4000A. Το δείγμα τοποθετείται στον θάλαμο και ο οδηγός το μεταφέρει στο εσωτερικό της συσκευής, όπου είναι τοποθετημένο το ραδιενεργό υλικό [2]:

Οι πηγές της κατηγορίας αυτής είναι συμπαγείς με κατάλληλες διαστάσεις και σχεδιάζονται έτσι ώστε η ενέργεια να απορροφάτε ομοιογενώς από το δείγμα. Η ομοιογένεια επιτυγχάνεται με την κυκλική τοποθέτηση των ράβδων κοβαλτίου. Οι πιο γνωστές πηγές τέτοιας μορφής κατασκευάζονται στον Καναδά, από την Ατομική Επιτροπή Ενέργειας. Ο ρυθμός ακτινοβολίας υπολογίστηκε με δοσίμετρο Fricke και υπολογίστηκε ίσος με 10 Gy/min.

5.1.3. Φασματοφωτόμετρο υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier

Τα φάσματα λήφθηκαν με φασματοφωτόμετρο υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier της εταιρείας Bio-Rad Merlin με διακριτική ικανότητα (resolution) 4 cm^{-1} και κάθε φάσμα προέκυπτε μετά από τον υπολογισμό Fourier 32 φασμάτων (scans). Η περιοχή στην οποία ελήφθησαν τα φάσματα ήταν μεταξύ των ορίων 4000 και 400 cm^{-1} .

Για τη λήψη των φασμάτων των δοντιών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος παρασκευής διάφανων δισκίων (pellets) με την βοήθεια κατάλληλης πρέσας. Προκειμένου να παρασκευαστούν οι παστίλιες ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: κατ' αρχήν σε ιγδίο από αγάτη τοποθετήθηκαν ελάχιστες ποσότητες από το προς μελέτη δείγμα (απαλλαγμένο από υγρασία) και από το κατάλληλα επεξεργασμένο (απαλλαγμένο από υγρασία) KCl σε αναλογία 10:200. Πρέπει να αναφερθεί στη συγκεκριμένη περίπτωση το KCl είναι το κατάλληλο υπόστρωμα για το δείγμα μας, εφόσον δεν απορροφά στη μέση υπέρυθρη περιοχή ($300\text{-}5000\text{ cm}^{-1}$) στην οποία έγινε η αντίστοιχη μελέτη. Αφού το παραπάνω μίγμα ομογενοποιηθεί πολύ καλά, τοποθετήθηκε σε κατάλληλο φορέα, ο οποίος με την σειρά του εισήλθε στην ειδική θέση της πρέσας, όπου και παρέμεινε τόσο ώστε να δημιουργηθεί το επιθυμητό δισκίο. Το δισκίο αυτό με τη σειρά του μεταφέρθηκε σε κατάλληλο υποδοχέα και προσαρμόστηκε στην ως προς μέτρηση θέση του φασματοφωτόμετρου, έτσι ώστε η εξερχόμενη από την πηγή ακτινοβολία να διέρχεται από το κέντρο του δισκίου.



Εικόνα 5.3. Δισκίο (παστίλια) KCl

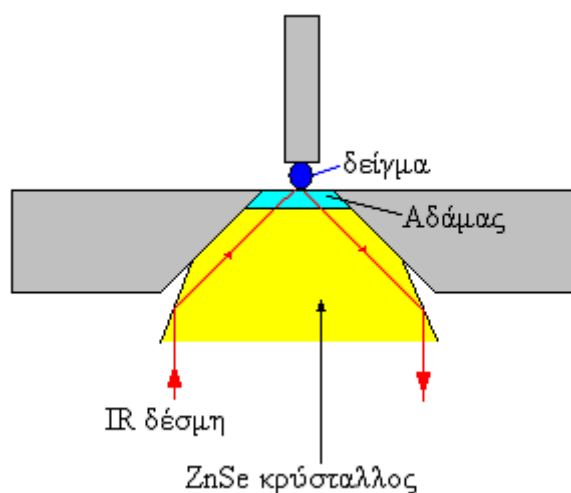
Επίσης χρησιμοποιήθηκε και η Attenuated Total Reflection (ολική ανάκλαση ελεγχόμενη από την διάχυση) FT-IR φασματοσκοπία, κατά την οποία δεν απαιτήθηκε καμία ιδιαίτερη προετοιμασία του δείγματος, ούτε σχηματισμό δισκίου. Χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο Nicolet 6700 thermoscientific, του οίκου

Thermo Electron Corporation με διακριτική ικανότητα 4 cm^{-1} (Εικόνα 2). Το κάθε φάσμα προέκυπτε από τον μέσο όρο 120 φασμάτων (scans), αν και το φάσμα δεν παρουσίαζε μεταβολές με μικρότερο αριθμό σαρώσεων.



Εικόνα 5.4. Φασματόμετρο υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier, Nicolet 6700 thermoscientific, διακριτικής ικανότητας 4 cm^{-1} .

Σύμφωνα με την τεχνική αυτή (Εικόνα 3), η δέσμη της υπέρυθρης ακτινοβολίας, μέσω φακών από αδάμαντα, προσπίπτει στο δείγμα. Η υπέρυθρη ακτινοβολία διαπερνά το δείγμα με γωνία 45° και μετά από πολλαπλές διαδοχικές ολικές ανακλάσεις διατρέχει το δείγμα. Ας τονισθεί ότι οι πολλαπλές ανακλάσεις της IR ακτινοβολίας στο δείγμα έχουν ως αποτέλεσμα να αυξάνουν το λόγο του σήματος προς τον θόρυβο και επομένως να αυξάνει με τον τρόπο αυτό η ένταση των ταινιών του φάσματος ακόμα και για πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Για τον λόγο αυτό προσφέρεται για την μελέτη βιολογικών συστημάτων, όπου οι συγκεντρώσεις είναι πάρα πολύ μικρές.



Εικόνα 5.5. Σχηματική παράσταση της διαδρομής της δέσμης στην ATR ανάλυση.

Για την επεξεργασία των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε το υπολογιστικό πρόγραμμα Omnic, που έφερε το φασματοφωτόμετρο.



Εικόνα 5.6. Φασματοφωτόμετρο υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier, Bio-Rad Merlin.

5.1.4. SEM

Οι εικόνες SEM λήφθηκαν με συσκευή LEO SUPRA 35 VP ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (Φωτογραφία 5.3).



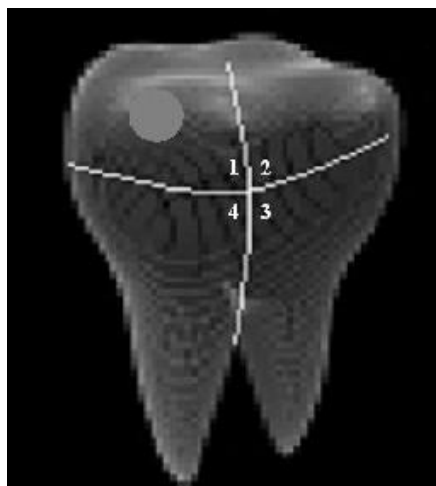
Εικόνα 5.7. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης LEO SUPRA 35 VP.

5.1.5. Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)

Η θερμοσταθμική ανάλυση των δοντιών έγινε με συσκευή TGA 2050 Thermogravimetric Analyser (TA Instruments) με μέγιστο θερμοκρασίας 350 °C.

5.2. Υλικά- προετοιμασία δειγμάτων

Για την εκτέλεση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν νεογυλά δόντια και άθικτοι έγκλειστοι σωφρονιστήρες, κυρίως από ενήλικες, μετά από πρόσφατη εξαγωγή. Τα δόντια εξήχθησαν στα πλαίσια ορθοδοντικής θεραπείας. Μετά την εξαγωγή όλα τα υπολείμματα των μαλακών ιστών αφαιρέθηκαν με απόξεση (scalers) και τα δόντια πλύθηκαν με άφθονο απεσταγμένο νερό και διατηρήθηκαν στους 4°C για λίγες ώρες πριν την χρήση τους. Όλη η επιφάνεια της αδαμαντίνης χωρίστηκε σε 4 τεταρτημόρια (Σχήμα 5.1.), για να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα.



Σχήμα 5.1. : Εντομή του δοντιού σε τεταρτημόρια

Κάθε τμήμα της οδοντίνης και αδαμαντίνης του δοντιού ακτινοβολήθηκε με διαφορετικές δόσεις ακτινοβολίας laser, ώστε να φανεί η επίδραση της ενέργειας. Η ακτινοβολήση των τεταρτημορίων έγινε ακολουθώντας συγκεκριμένο πρωτόκολλο το οποίο ικανοποιούσε το στόχο του πειράματος. Το πρώτο τεταρτημόριο χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα αναφοράς. Τα άλλα τεταρτημόρια ακτινοβολήθηκαν με 40mJ, 80mJ και 120mJ ενέργεια παλμού αντίστοιχα. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας Er:YAG laser με μήκος κύματος $\lambda = 2.94\mu\text{m}$. Για το laser εφαρμόστηκε η τυπική παλμική διαδικασία pattern που ακολουθούν τα lasers στερεάς κατάστασης. Η πυκνότητα της ενέργειας κυμαίνεται 50 mJ – 100mJ με βήμα of 10 J/cm², V= 5Hz και διάρκεια SP=150 msec, απουσία νερού και αέρα.

5.2.1. Προετοιμασία SEM ανάλυσης

Η αδαμαντίνη της παρειακής επιφάνειας της μύλης λειάνθηκε χρησιμοποιώντας δίσκο κοπής από διαμάντι με συνεχή διαβροχή του παρασκευάσματος με νερό για εξουδετέρωση της θερμοκρασίας που αναπτύσσεται με την τριβή, για να μην προκληθεί ξήρανση ή τήξη, με συνέπεια την απόκλιση από την πραγματική εικόνα. Έπειτα ακολουθεί η λείανση της τομής σε τραχιά επιφάνεια γυάλινης πλάκας με τη βοήθεια σκόνης ελαφρόπετρας και στίλβωση της τομής σε ακόνι Arkansas για της εξάλειψη των γραμμών τροχισμού. Η τελική επιφάνεια ήταν εντελώς επίπεδη.

Οι εικόνες SEM λήφθηκαν με συσκευή LEO SUPRA 35 VP ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Κάθε δείγμα τοποθετήθηκε σε δίσκο αλουμινίου χρησιμοποιώντας άνθρακα για στερέωση. Τέλος, τα δείγματα καλύφθηκαν με χρυσό, ώστε να επιτευχθεί η ανάλυση. Το πάχος του χρυσού δεν υπερέβαινε τα 20nm.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

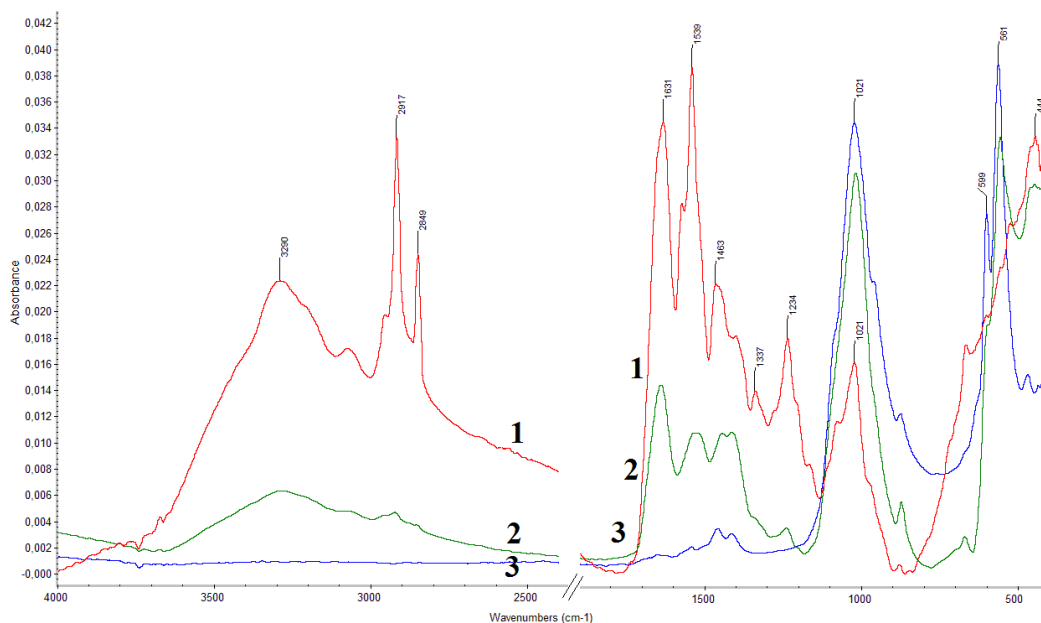
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΜΕΛΕΤΗ FT-IR ΦΑΣΜΑΤΩΝ

6.1. Φασματοσκοπική μελέτη δοντιού

6.1.1. Σύγκριση FT-IR φασμάτων οστεΐνης, αδαμαντίνης και οδοντίνης δοντιού

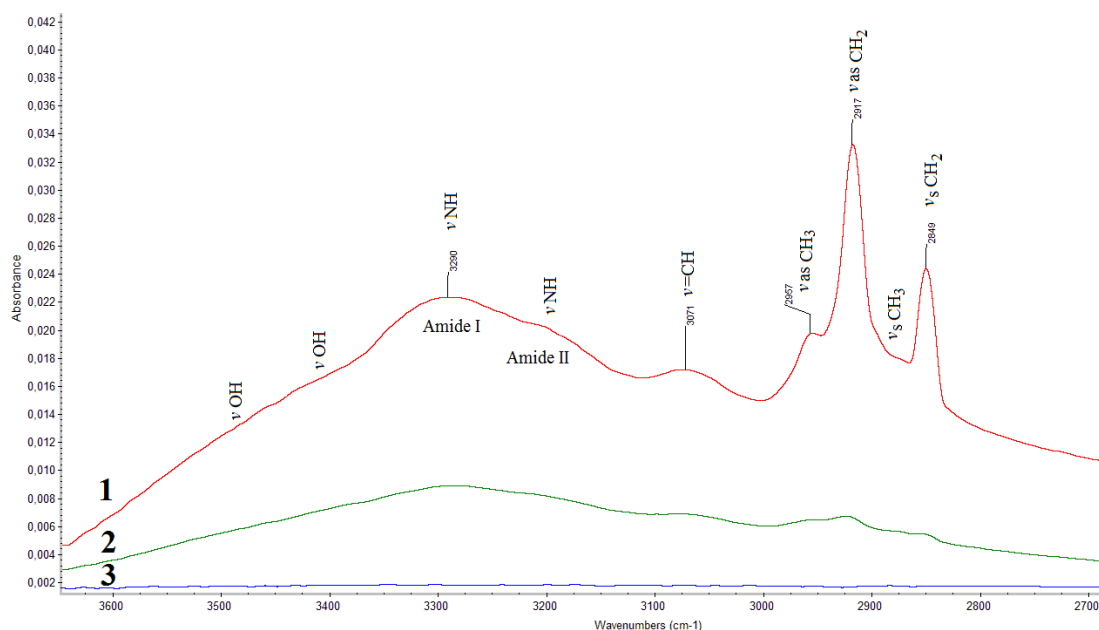
Προκειμένου να κατανοηθούν οι μεταβολές που προκαλούν οι ασθένειες των δοντιών στην μοριακή δομή τους επιβάλλεται να κατανοήσουμε πρώτα την δομή των υγιών δοντιών. Η γνώση αυτή είναι πολύτιμη και για την ανάπτυξη νέων βελτιωμένων βιοϋλικών που θα χρησιμοποιηθούν είτε στην προσθετική και αισθητική των δοντιών είτε στην γναθοπροσωπική επιδιόρθωση λόγω ατυχημάτων ή άλλων ασθενειών.



Σχήμα 6.1. FT-IR φάσματα δοντιού. **1:** οστεΐνη **2:** οδοντίνη και **3:** αδαμαντίνη στην περιοχή 4000-400 cm⁻¹.

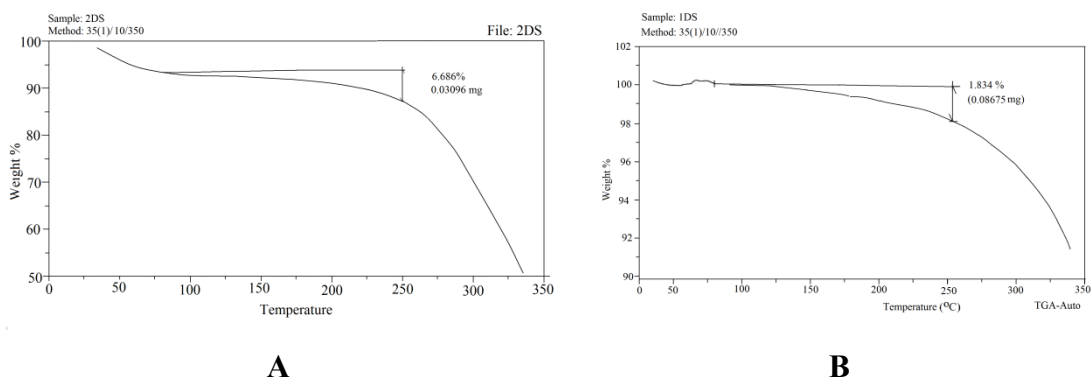
Στο Σχήμα 6.1 φαίνεται το υπέρυθρο φάσμα με μετασχηματισμό Fourier της αδαμαντίνης στην περιοχή 4000 cm^{-1} έως 400 cm^{-1} υγιούς έγκλειστου σωφρονιστήρα, που εξήχθη στα πλαίσια ορθοδοντικής θεραπείας. Για μεγαλύτερη ευκρίνεια των φασμάτων διαχωρίστηκε το φάσμα σε δύο περιοχές. Στην περιοχή μεταξύ $4000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ και $1800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Οι δύο περιοχές περιέχουν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την δομή των βιολογικών μορίων διαφορετικών ομάδων των βιοϋλικών.

Στο Σχήμα 6.2 φαίνονται τα υπέρυθρα φάσματα της οδοντίνης και αδαμαντίνης στην περιοχή $4000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$. Στο φάσμα της οστεΐνης (καμπύλη 1) διακρίνουμε μια ταινία περίπου στα 3580 cm^{-1} και μια πλατιά κορυφή στα 3397 cm^{-1} οι οποίες αντιστοιχούν στις αντισυμμετρικές και συμμετρικές δονήσεις τάσης των ομάδων νOH των μορίων του νερού που συμμετέχουν στην κρυσταλλική δομή του δοντιού. Η θέση της ταινίας των ομάδων OH στην οδοντίνη (καμπύλη 2) είναι μετατοπισμένη προς μικρότερους κυματαριθμούς, ενώ η έντασή της είναι μικρότερη. Διαπιστώνεται ότι η ένταση αυτή σχεδόν απουσιάζει από την αδαμαντίνη (καμπύλη 3), γεγονός που δείχνει ότι η αδαμαντίνη δεν περιέχει πολλά μόρια νερού.



Σχήμα 6.2. FT-IR φάσματα δοντιού. **1:** οστεΐνη **2:** οδοντίνη και **3:** αδαμαντίνη στην περιοχή $4000\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$.

Επειδή στην ίδια περιοχή απορροφούν και οι δονήσεις τάσης των νOH ομάδων του υδροξυαπατίτη, και προκειμένου να αποδοθούν σωστά οι χαρακτηρισμοί των ταινιών χρησιμοποιήθηκε θερμοσταθμικός ζυγός. Στο Σχήμα 6.3 δίνονται οι μεταβολές της μεταβολής της μάζας της οδοντίνης και αδαμαντίνης.



Σχήμα 6.3. Θερμοσταθμική μεταβολή του βάρους της. **A:** της οδοντίνης και **B:** της αδαμαντίνης με την θερμοκρασία

Η ανάλυση έδειξε ότι η αδαμαντίνη χάνει δύο μόρια νερού, έναντι της οδοντίνης που χάνει 4 μόρια νερού. Τα δεδομένα μας συμφωνούν επίσης και με βιβλιογραφικά δεδομένα [29]. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 300 °C παρατηρήθηκε ότι τα οργανικά συστατικά καταστρέφονται με αποτέλεσμα οι μετρήσεις να μην είναι ακριβείς.

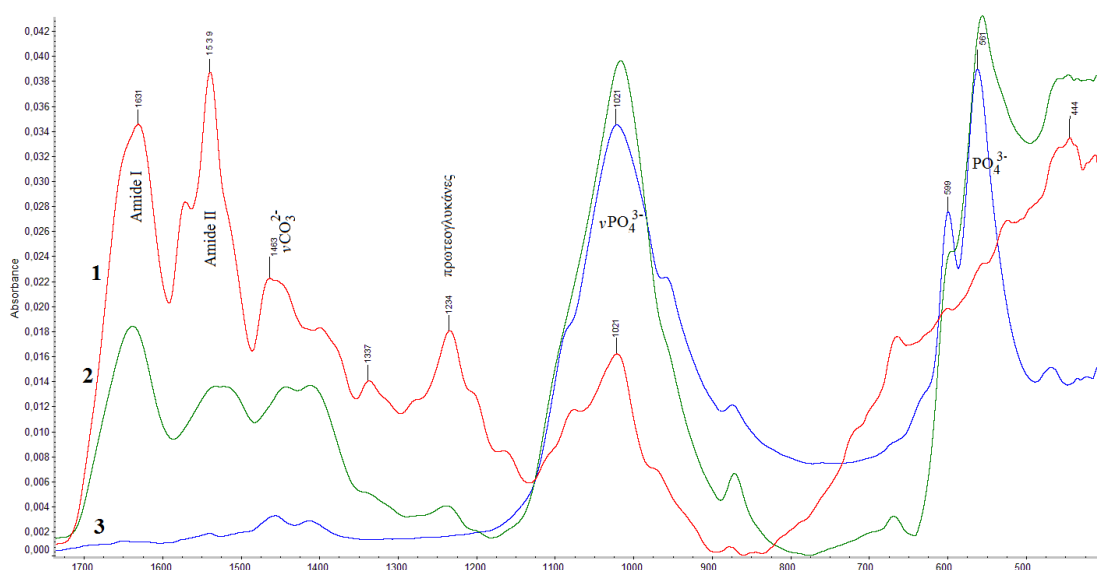
Στο FT-IR φάσμα της οστεΐνης (Σχήμα 6.2.1) στην περιοχή από 4000 cm^{-1} έως 2500 cm^{-1} διακρίνουμε μια πλατιά ταινία στα 3290 cm^{-1} η οποία οφείλεται στις απορροφήσεις των δονήσεων τάσης των νNH των αμιδίων I του πεπτιδικού δεσμού που σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου, τόσο με τις ομάδες C=O του πεπτιδικού δεσμού του κολλαγόνου και των πρωτεϊνών, όσο και με τις ομάδες OH του υδροξυαπατίτη. Η ταινία στα 3209 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις τάσης των ομάδων νNH των αμιδίων II [12-15, 30-36.]. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 6.2. οι ταινίες αυτές εμφανίζουν την μεγαλύτερη ένταση στα υπέρυθρα φάσματα της οστεΐνης (Σχήμα 6.2, καμπύλη 1). Οι εντάσεις των παραπάνω ταινιών μειώνονται σημαντικά στα φάσματα της οδοντίνης (Σχήμα 6.2, καμπύλη 2), ενώ σχεδόν εξαφανίζονται από τα φάσματα της αδαμαντίνης (Σχήμα 6.2, καμπύλη 3). Από τα φάσματα αυτά συμπεραίνεται ότι η οστεΐνη είναι περισσότερο πλούσια σε οργανικά συστατικά και ακολουθεί η οδοντίνη. Αντίθετα, η αδαμαντίνη είναι πτωχή σε οργανικά, γεγονός που συμφωνεί με τα βιβλιογραφικά δεδομένα [1,4-15]. Η ταινία στα 3071 cm^{-1} αποδίδεται στην δόνηση τάσης νCH με ακόρεστο ή αρωματικό χαρακτήρα [37-39]. Η δόνηση αυτή προέρχεται από τα αμινοξέα των κολλαγονούχων πρωτεϊνών [40-42]. Η ένταση της ταινίας μειώνεται όσο προχωρούμε από την οστεΐνη στην αδαμαντίνη. Το αποτέλεσμα συμφωνεί και με την εμφάνιση των ταινιών στην περιοχή μεταξύ 3000-

2800 cm^{-1} . Στην περιοχή αυτή εμφανίζονται οι ταινίες των αντισυμμετρικών και συμμετρικών δονήσεων τάσης των μεθυλενομάδων (νCH_2) της εναμελίνης και των πρωτεϊνών των δοντιών [43,44]. Οι ταινίες των μεθυλομάδων (νCH_3) δεν είναι ευδιάκριτες, επειδή επικρατούν οι ομάδες των αμινοξέων των κολλαγονούχων πρωτεϊνών [45,46].

Οι ταινίες των μεθυλ και μεθυλενομάδων δεν είναι καθόλου ορατές στο φάσμα της αδαμαντίνης, επιβεβαιώνοντας και πάλι ότι η αδαμαντίνη δεν είναι πλούσια σε οργανικά συστατικά αλλά σε υδροξυαπατίτη, ενώ η εναμελίνη αποτελεί το υπόβαθρο (ικρίωμα, scaffold) όπου αναπτύσσεται και συγκρατείται ο υδροξυαπατίτης.

Η περιοχή από 2700 cm^{-1} έως 1800 cm^{-1} δεν περιέχει ταινίες με ιδιαίτερο ενδιαφέρον και να αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές ομάδες που καθορίζουν την διαμόρφωση των βιοϋλικών. Συνήθως στην περιοχή αυτή μπορούν να εμφανισθούν ταινίες οι οποίες αντιστοιχούν σε δεύτερη αρμονική ή συνδυασμό αρμονικών.

Στο Σχήμα 6.4 δίνονται τα FT-IR φάσματα της οστεΐνης, της οδοντίνης και της αδαμαντίνης στην περιοχή του φάσματος από 1800 μέχρι 400 cm^{-1} .



Σχήμα 6.4. FT-IR φάσματα δοντιού. **1:** Οδοντίνη και **2:** αδαμαντίνη στην περιοχή 1800 έως 400 cm^{-1}

Η περιοχή αυτή του φάσματος για τα βιολογικά μόρια παρέχει περισσότερες πληροφορίες, επειδή περιλαμβάνει τις δονήσεις κάμψης των αμιδίων I και II, που καθορίζουν την δευτεροταγή δομή των πρωτεϊνών [31-36].

Στην περιοχή του φάσματος από 1800 μέχρι 400 cm^{-1} (Σχήμα 6.4) οι πρώτες κορυφές που παρατηρούμε είναι στα 1631 cm^{-1} για την οστεΐνη είναι διπλή και αποτελείται από τις ταινίες 1654 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται στις δονήσεις κάμψης των αμιδίων I και την ταινία στα 1627 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται στις δονήσεις κάμψης του νερού dH_2O . Η ταινία αυτή έχει μικρότερη ένταση στο φάσμα της οδοντίνης (Σχήμα 6.4, καμπύλη 2) και είναι πάρα πολύ μικρότερη στο φάσμα της οδοντίνης. Η ταινία αυτή επιβεβαιώνει και πάλι την συγκρυστάλλωση του νερού με το βιολογικό σύστημα και ότι η συγκέντρωση ακολουθεί την διάταξη: οστεΐνη>οδοντίνη>αδαμαντίνη.

Η εμφάνιση της ταινίας στα 1654 cm^{-1} δείχνει ότι οι πρωτεΐνες έχουν δομή α-έλικας [31-36]. Παρατηρείται ότι η ένταση της ταινίας αυτής είναι εμφανής μόνο στην οδοντίνη, επιβεβαιώνοντας ότι η οδοντίνη είναι περισσότερο πλούσια σε οργανικά συστατικά. Η κορυφή αυτή, όπως αναφέρεται στην βιβλιογραφία βρίσκεται κοντά στα 1650 cm^{-1} με διακύμανση τιμής $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ και είναι από τις πιο χαρακτηριστικές και ευαίσθητες κορυφές και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται για τον καθορισμό της δευτεροταγούς δομής της πρωτεΐνης [36]. Πράγματι η εναμελίνη που αποτελεί τον βασικό παράγοντα της θεμέλιας οργανικής φάσης του οστικού ιστού των δοντιών έχει διαμόρφωση α-έλικας [31-36]. Στην μεν αδαμαντίνη, παρά το γεγονός ότι το ποσοστό των κολλαγονούχων πρωτεϊνών της είναι πολύ χαμηλό, η κορυφή αυτή να μεν εμφανίζεται αλλά δεν έχει μεγάλη ένταση. Αντίθετα, στην οδοντίνη η κορυφή αυτή είναι αρκετά έντονη αφού το κολλαγόνο είναι βασικό της συστατικό, συμφωνώντας με τα βιβλιογραφικά δεδομένα.

Η επόμενη κορυφή διακρίνεται στα 1539 cm^{-1} για την οστεΐνη 1544 για την οδοντίνη οδοντίνη και στα 1543 cm^{-1} για την αδαμαντίνη, αντιστοιχεί στην ταινία απορρόφησης των αμιδίων II. Είναι η δεύτερη κορυφή του πεπτιδικού δεσμού, και οφείλεται κατά 60% στη δόνηση κάμψης εντός του επιπέδου (in-plane) της ομάδας dNH και κατά 40% στη δόνηση τάσεως της ομάδας vC-N [46]. Μολονότι η κορυφή σ' αυτήν την περιοχή στην περίπτωση της αδαμαντίνης είναι πολύ μικρή σε σχέση με αυτήν της οδοντίνης και της οστεΐνης, παρουσιάζεται στο φάσμα. Η εμφανισή της ταινίας για άλλη μια φορά επιβεβαιώνει το γεγονός ότι το οργανικό υπόστρωμα της αδαμαντίνης αποτελείται από κολλαγονούχες πρωτεΐνες [12].

Γενικά, βασισμένοι στον αριθμό και την θέση των ταινιών που εμφανίζονται στο φάσμα, η οδοντίνη φαίνεται ότι περιέχει πέραν των ανόργανων συστατικών,

αρκετά οργανικά συστατικά. Οι θέσεις και οι εντάσεις των ταινιών στο υπέρυθρο φάσμα αιτιολογούν την ύπαρξη πρωτεϊνών, οι οποίες ανήκουν είτε στο κολλαγόνο τύπου I και τύπου V, όσο και σε πρωτεΐνες μεταφορείς ασβεστίου, αλλά και στις πρωτεΐνες των μεμβρανών των κυττάρων.

Στα 1459 cm^{-1} εμφανίζεται μια διπλή ταινία με μέγιστο στα 1463 cm^{-1} και 1455 cm^{-1} . Η κορυφή στα 1463 cm^{-1} , που φαίνεται στο φάσμα της οστεΐνης του δοντιού, αντιστοιχεί στις αντισυμμετρικές δονήσεις κάμψης των ομάδων δCH_2 μαζί με τις δονήσεις τάσης των $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$ των ανθρακικών ομάδων του υδροξυαπατίτη τύπου A. Οι κορυφές στα 1455 cm^{-1} αποδίδονται στην απορρόφηση των ανθρακικών ιόντων του CaCO_3 τύπου AB. Η ταινία στα 1444 cm^{-1} αποδίδεται στην δόνησης τάσης $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$ των ανθρακικών ομάδων του υδροξυαπατίτη [47-51]. Η κορυφή αυτή για την οδοντίνη αποδίδεται στα ανθρακικά ιόντα τύπου AB [12-15, 47-51]. Για την περίπτωση της αδαμαντίνης δεν υπάρχει κορυφή στην συγκεκριμένη περιοχή. Αυτό το αποτέλεσμα δείχνει ότι, σε αντίθεση με την οδοντίνη, στην αδαμαντίνη δεν γίνονται πολλές αντικαταστάσεις των ιόντων (OH^-) και των φωσφορικών ιόντων (PO_4^{3-}) από ανθρακικά ιόντα (CO_3^{2-}). Εν τούτοις, παρατηρήθηκε ότι σε δόντια που η εξαγωγή τους έγινε επειδή είχαν χαλάσει η αντικατάσταση των ιόντων (OH^-) και των φωσφορικών ιόντων (PO_4^{3-}) από ανθρακικά ιόντα (CO_3^{2-}) ήταν αισθητή. Η αντικατάσταση δεν φάνηκε μόνον από τα υπέρυθρα φάσματα των δοντιών, αλλά και από την ανάλυση SEM-EDEX. Η κορυφή στα 1408 cm^{-1} για την αδαμαντίνη και στα 1414 cm^{-1} για την οδοντίνη αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης των COO^- και στη δόνηση τάσης των ανθρακικών ιόντων $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$. Εδώ επικρατέστερος είναι ο ανθρακικός απατίτης τύπου AB [12-15].

Προχωρώντας προς μικρότερους κυματαριθμούς Ση κορυφή που παρατηρείται στα 1232 cm^{-1} αντιστοιχεί στις δονήσεις που οφείλονται στις ομάδες OH των μορίων του υδροξυαπατίτη [12-15, 31-35]. Η κορυφή στα 875 cm^{-1} οφείλεται στην δόνηση τάσης των ανθρακικών ιόντων $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$, όπου επικρατεί ο υδροξυαπατίτης τύπου B [12-15, 32-36].

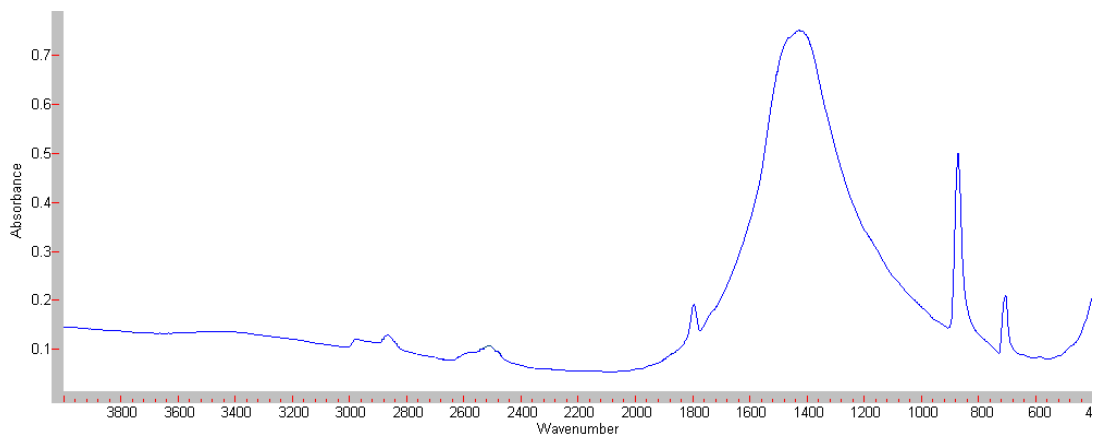
Η ταινία στα 1337 cm^{-1} οφείλεται στην ομάδα των amide III και συγκεκριμένα στις δονήσεις τάσης της ομάδα $\nu\text{C-N}$ και στις δονήσεις κάμψης της ομάδας δNH των πρωτεϊνών. Η ένταση της ταινίας στα φάσματα της οδοντίνης μειώνεται και η μείωση συνεχίζεται για τα φάσματα της αδαμαντίνης, επιβεβαιώνοντας την παρουσία της οργανικής φάσης.

Προς τους μικρότερους κυματαριθμούς στα 1234 cm^{-1} παρατηρείται μια έντονη σχετικά ταινία στο φάσμα της οστεΐνης (Σχήμα 6.4, καμπύλη 1) η οποία αποδίδεται στις πρωτεογλυκάνες. Όπως προαναφέρθηκε στο θεωρητικό τμήμα της διατριβής, οι πρωτεογλυκάνες αποτελούν συστατικό των δοντιών [1,3-7].

Στο υπέρυθρο φάσμα της αδαμαντίνης (Σχήμα 6.4, καμπύλη 3) εμφανίζεται ένας όμως στα 1096 cm^{-1} αντιστοιχεί στην αντισυμμετρική δόνηση τάσης της ομάδας $\nu_3\text{PO}_4^{3-}$ του υδροξυαπατίτη [12-15,34,35,45-51]. Η κορυφή στα 1021 cm^{-1} είναι αρκετά έντονη σε ένταση στο φάσμα της αδαμαντίνης και μειώνεται όσο προχωρούμε από την οδοντίνη προς την οστεΐνη. Η ταινία αυτή οφείλεται στην συμμετρική δόνηση τάσης $\nu_3\text{PO}_4^{3-}$ των φωσφορικών ιόντων του υδροξυαπατίτη. Παρατηρείται ότι από την αδαμαντίνη προς την οστεΐνη αυξάνει η ανόργανη μάζα του δοντιού.

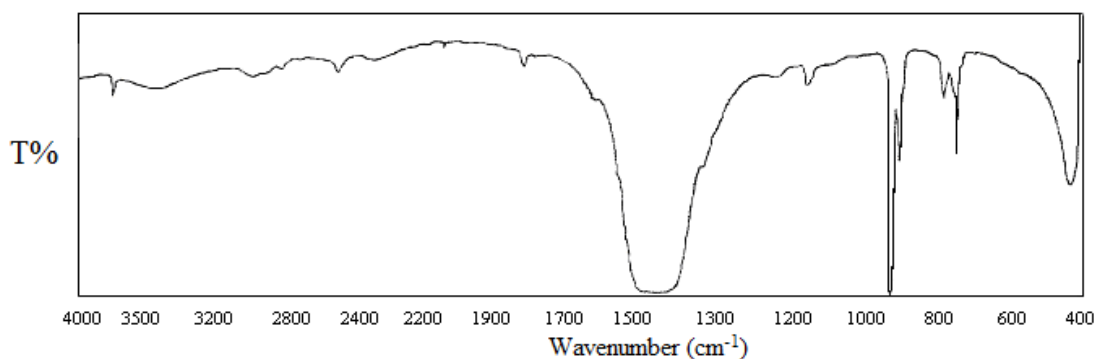
Η κορυφή στα 869 cm^{-1} για την αδαμαντίνη και στα 874 cm^{-1} για την οδοντίνη οφείλεται στην δόνηση τάσης των ανθρακικών ιόντων $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$. Στην συγκεκριμένη περίπτωση επικρατεί ο υδροξυαπατίτης τύπου Β όπου τα ανθρακικά ιόντα έχουν αντικαταστήσει τα φωσφορικά ιόντα PO_4^{3-} . Είναι γνωστό ότι στον υδροξυαπατίτη τύπου Β φωσφορικά ιόντα έχουν αντικατασταθεί από ισάριθμα ανθρακικά [12-15]. Επίσης, η ταινία που εμφανίζεται στα 870 cm^{-1} αποδίδεται και αυτή στην δόνηση τάσης των ανθρακικών ιόντων $\nu_2(\text{CO}_3^{2-})$. Γνωρίζουμε ότι όταν η δόνηση τάσης των ανθρακικών ιόντων $\nu_2(\text{CO}_3^{2-})$ εμφανίζεται στα 879 cm^{-1} έχουμε υδροξυαπατίτη τύπου Α, δηλαδή τα ανθρακικά ιόντα έχουν αντικαταστήσει τα υδροξυλιόντα του υδροξυαπατίτη [12-15,31-35]. Εάν όμως η ταινία μετατοπίζεται προς μικρότερους κυματαριθμούς και εμφανίζεται στα 872 cm^{-1} , τότε επικρατεί ο υδροξυαπατίτης τύπου Β, όπου, όπως προαναφέρθηκε, τα ανθρακικά ιόντα έχουν αντικαταστήσει τα φωσφορικά του υδροξυαπατίτη.

Από τις θέσεις των ταινιών των απορροφήσεων των ανθρακικών ιόντων φαίνεται να επικρατεί κυρίως ο τύπος του καλτσίτη [16,31-34]. Για επιβεβαίωση λάβαμε το υπέρυθρο φάσμα ορυκτού καλτσίτη (Σχήμα 6.5).



Σχήμα 6.5. FT-IR φάσμα του καλτσίτη.

Είναι προφανές ότι όλες οι ταινίες του καλτσίτη δεν είναι εμφανείς στο φάσμα του δοντιού, επειδή υπάρχουν επικαλύψεις με άλλες ταινίες των οργανικών μορίων. Η αφαίρεση των φασμάτων μέσω των προγραμμάτων του φασματοφωτομέτρου επιτρέπει την διαδικασία αναγνώρισης. Από τη σύγκριση φάνηκε ότι το φάσμα του δοντιού φέρει τις χαρακτηριστικές ταινίες του καλτσίτη.



Σχήμα 6.6. Υπέρυθρο φάσμα του βατερίτη.[32]

Στο Σχήμα 6.6 δίνεται το φάσμα του βατερίτη, ώστε να φανεί από την μορφή των φασμάτων των δοντιών, ότι η δομή των ανθρακικών αλάτων δεν ομοιάζει με αυτή του βατερίτη.

Σε μερικά δόντια η ταινία των 879 cm^{-1} μετατοπίστηκε σε μικρότερες συχνότητες, ενώ η ένταση της ταινίας μειώθηκε σημαντικά. Η μετατόπιση αυτή έχει παρατηρηθεί σε υδροξυαπατίτη που περιέχει σημαντική ποσότητα ιόντων φθορίου [69]. Διαπιστώθηκε δε ότι όσο η περιεκτικότητα των ιόντων φθορίου αυξάνει, τόσο η ταινία μετατοπίζεται προς μικρότερους κυματαριθμούς. Τα δεδομένα αυτά συμφωνούν και με την στοιχειακή ανάλυση των δοντιών που έγινε με SEM-EDEX.

Με βάση τα αναφερόμενα, αποδεικνύεται ότι στο προς ανάλυση δείγμα έχουμε υδροξυαπατίτη τύπου Β με μικρή ποσότητα ιόντων φθορίου.

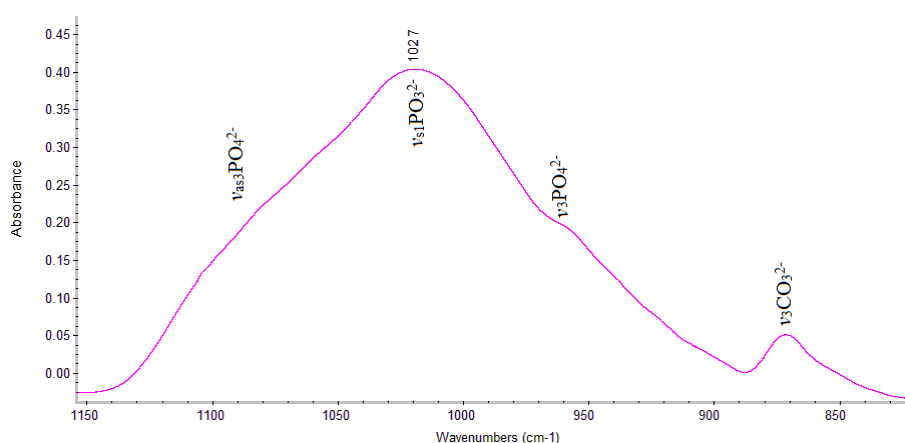
Πίνακας 6.1. Χαρακτηριστικές ταινίες δόνησης FT-IR φασμάτων οστεΐνης, οδοντίνης και αδαμαντίνης δοντιού με τις αποδόσεις των ομάδων

Οστεΐνη	Οδοντίνη	Αδαμαντίνη	Πιθανές χαρακτηριστικές ομάδες
Κυματαριθμοί (cm⁻¹)			
		3397	Ομάδες OH ⁻ υδροξυαπατίτη και νH ₂ O
3290	3301		νNH of Amide I
3200	3200		νNH of Amide II
3070			ν=C-H αρωματικό (αμινοξέων) ή ολεφινικό
	2962		ν _{as} CH ₃
2917			ν _{as} CH ₂
2849			ν _s CH ₂
1655	1655	1651	ν-NH ₂ , -C=O, Αμίδια I
1631			
1536	1544	1543	δ-NH in-plane, ν-CN, Αμίδια II
1463	1463	1463	δCH ₂ , Α ανθρακικά
1455			δ _{as} CH ₃ ,
	1450		AB ανθρακικά
	1414	1408	νCOO ⁻ και ν ₃ CO ₃ ²⁻ , AB ανθρακικός απατίτης
1337	1337		δ _s CH ₃ δ ν-CN, Αμίδια III
1234	1243		πρωτεογλυκάνες
	1106	1096	ν ₃ PO ₄ ³⁻ , HA
1021	1030	1040	ν ₃ PO ₄ ³⁻ , HA
872	874	869	ν ₂ CO ₃ ²⁻ , Β ανθρακικός απατίτης, αντικατάσταση PO ₄ ³⁻ από CO ₃ ²⁻
595	602	604	ν ₄ PO ₄ ³⁻ , HA
561	563	567	ν ₄ PO ₄ ³⁻ , HA

Οι επόμενες κορυφές που παρατηρούμε στο φάσμα μας, είναι στα 604 cm^{-1} για την αδαμαντίνη και στα 602 cm^{-1} για την οδοντίνη και αντιστοιχούν στην τριπλά εκφυλισμένη δόνηση τάσης των φωσφορικών ομάδων $\nu_4\text{PO}_4^{3-}$ (O–P–O). Τέλος οι κορυφές στα 567 cm^{-1} για την αδαμαντίνη και στα 563 cm^{-1} για την οδοντίνη αντιστοιχούν επίσης στην τριπλά εκφυλισμένη δόνηση τάσης των φωσφορικών νPO_4^{3-} (O–P–O) [12-15].

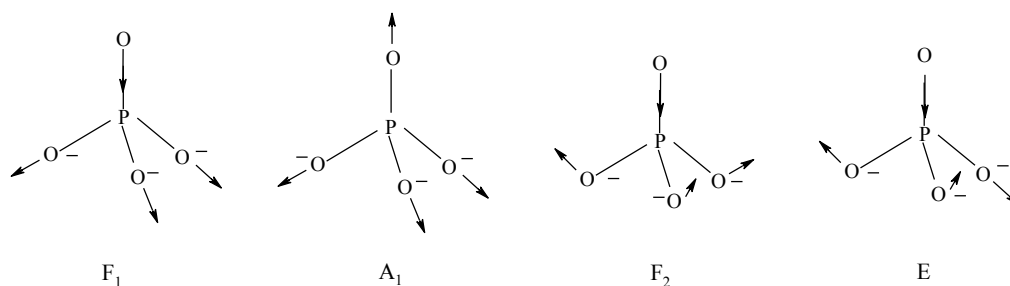
Εν γένει, με βάση το φάσμα είναι φανερό ότι η αδαμαντίνη αποτελείται κυρίως από ανόργανα συστατικά αφού οι κορυφές της στην περιοχή των 1650 cm^{-1} έως 1240 cm^{-1} στην οποία και εμφανίζονται οι απορροφήσεις των δονήσεων κάμψης των αμιδίων των πρωτεϊνών είναι πολύ μικρές σε σχέση με τις κορυφές της οδοντίνης και της οστεΐνης στην συγκεκριμένη περιοχή.

Η κορυφή που εμφανίζεται περίπου στα 1237 cm^{-1} δεν είναι απλή. Εκτιμάται ότι στην περιοχή αυτή αντιστοιχούν οι δονήσεις, οι οποίες οφείλονται στις απορροφήσεις των ομάδων -OH του υδροξυαπατίτη, καθώς και στην δόνηση τάσης της ομάδας -C-N σε συνδυασμό με την δόνηση κάμψης της ομάδας N-H των πρωτεϊνών. Επειδή η ένταση της ταινίας αυτής είναι ισχυρή περισσότερο στο φάσμα της οστεΐνης, την θεωρήσαμε ότι επικρατεί η απορρόφηση των πρωτεογλυκανών, συστατικό των δοντιών. Επίσης διάλυση σκόνης δοντιού σε οργανικό διαλύτη έδωσε μείωση της έντασης της αναφερόμενης ταινίας, που σημαίνει ότι επικρατούν οργανικά συστατικά. Επίσης πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι επειδή δεν εμφανίζονται ταινίες στα 1123 cm^{-1} , 1143 cm^{-1} και 1145 cm^{-1} σημαίνει ότι τα δόντια δεν περιέχουν όξινα φωσφορικά ιόντα (HPO_4^{2-}) [34].



Σχήμα 6.7. FT-IR φάσμα δοντιού στην περιοχή των φωσφορικών ομάδων του υδροξυαπατίτη. Διακρίνονται οι αντισυμμετρικές και συμμετρικές δονήσεις τάσης των PO_4^{2-} ιόντων.

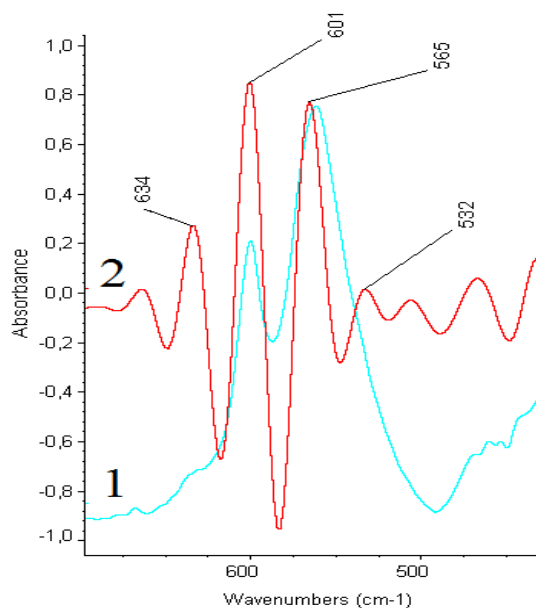
Οι επόμενες κορυφές που εμφανίζονται στα 1096 cm^{-1} και στα 1027 cm^{-1} , αποδίδονται αντίστοιχα στην αντισυμμετρική δόνηση τάσης $\nu_3\text{PO}_4^{3-}$ και στην συμμετρική δόνηση τάσης $\nu_1\text{PO}_4^{3-}$ της ομάδας $-\text{PO}_4^{3-}$, των φωσφορικών ιόντων του υδροξυαπατίτη. Η κορυφή στα 1027 cm^{-1} οφείλεται στην συμμετρική δόνηση τάσης των φωσφορικών ιόντων $\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ (Σχήμα 6.7). Η δόνηση αυτή σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα [35] δεν είναι απλή, αλλά αποτελείται από δύο κορυφές πολύ κοντινές μεταξύ τους, στα 1020 cm^{-1} και στα 1030 cm^{-1} . Ο λόγος των δύο αυτών κορυφών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του μέτρου κρυσταλλικότητας του υδροξυαπατίτη. Όπως είναι γνωστό, τα φωσφορικά ιόντα PO_4^{3-} , εμφανίζονται σε τετραεδρική μορφή [53-55]. Οι κανονικές δονήσεις του ελεύθερου φωσφορικού ιόντος είναι τέσσερις (Σχήμα 6.8).



Σχήμα 6.8. Κανονικές δονήσεις του ελεύθερου ιόντος $-\text{PO}_4^{3-}$ [53].

Η εμφάνιση επομένως των κανονικών δονήσεων στο υπέρυθρο φάσμα των οστών δίδει τόσο την κρυσταλλικότητα του οστού, όσο και τον τρόπο σύνδεσης των φωσφορικών ιόντων με τα διάφορα κατιόντα.

Στην περιοχή $600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ απεικονίζονται οι χαρακτηριστικές ταινίες που οφείλονται στις δονήσεις των φωσφορικών ιόντων του υδροξυαπατίτη. Από τις κορυφές του φάσματος (Σχήμα 6.9 & Πίνακας 6.2.) οι ταινίες στα 603 cm^{-1} και στα 560 cm^{-1} αποδίδονται στην τριπλά εκφυλισμένη δόνηση τάσης $\nu_4(\text{O-P-O})$.



Σχήμα 6.9. 1: FT-IR υδροξυαπατίτη δοντιού και **2:** deconvolution του φάσματος στην περιοχή του φάσματος 700-400 cm^{-1} .

Στον Πίνακα 6.2. δίδονται συνοπτικά οι ταινίες απορρόφησης των PO_4^{-3} του βιολογικού υδροξυαπατίτη και η τάξη συμμετρίας στην οποία ανήκουν.

Πίνακας 6.2. Συσχετισμός των ταινιών IR σε βιολογικό υδροξυαπατίτη με ψευδοτετραεδρική συμμετρία των ιόντων PO_4^{-3} , σε συνθετικό υδροξυαπατίτη και σε C_{3v} συμμετρία με τους αντίστοιχους χαρακτηρισμούς των δονήσεων [53]

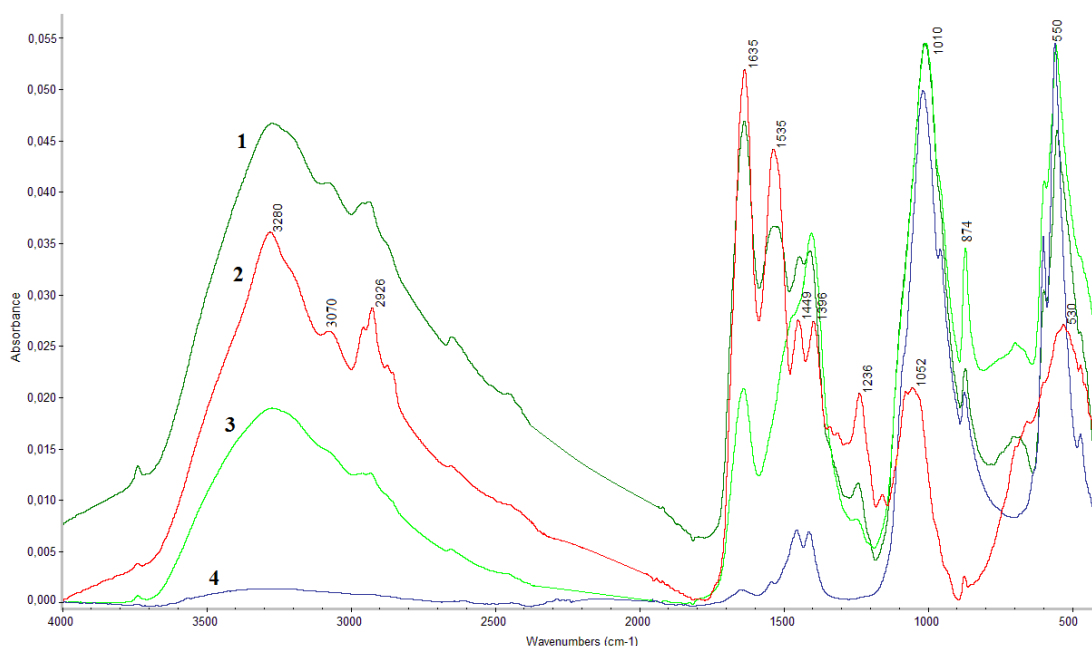
Βιολογικός C_{2v} cm^{-1}	Συνθετικός quasi- C_{2v} cm^{-1}	Συμμετρία				Χαρακτηρισμός
		Ψευδο-Td cm^{-1}	C_{3v} cm^{-1}	Td	C_{3v}	
961	961	938	988	$A(v_1)$	A_1	$\nu\text{P-O}$
432	418	420	394	$E(v_2)$	E	$\delta\text{O-P-O}$
452	472					$\delta\text{O-P-O}$
1032	1032					$\nu\text{P-O}$
1044		1017		$F_1(v_3)$	A_2	$\nu\text{P-O}$
1071	1093		1076		E	$\nu\text{P-O}$
			537		E	
584	564	567		$F_2(v_4)$		$\nu\text{O-P-O}$
590	602		586		A_1	$\nu\text{O-P-O}$
611	633					$\nu\text{O-P-O}$

Η ταινία στα 467 cm^{-1} αποδίδεται στην διπλά εκφυλισμένη δόνηση τάσης της ομάδας των φωσφορικών ιόντων $\nu_2(\text{O-P-O})$. Οι μικρής έντασης ταινίες που εμφανίζονται περίπου στα 575 cm^{-1} και 474 cm^{-1} , αποδίδονται στις εκφυλισμένες δονήσεις τάσης ν_4 και ν_2 , αντίστοιχα, των φωσφορικών ιόντων του βιολογικού

υδροξυαπατίτη. Οι δονήσεις αυτές είναι περισσότερο εμφανείς σε φάσματα δοντιών ηλικίας μικρότερης από 18 ετών.

6.1.2. Φασματοσκοπική μελέτη νεογιλού δοντιού

Στο Σχήμα 6.10 φαίνονται τα FT-IR φάσματα νεογιλού δοντιού σε διάφορες θέσεις του εσωτερικού και εξωτερικού τμήματος του καναλιού (καμπύλες 1,2 και 3). Διαπιστώνεται ότι το δόντι είναι πλούσιο σε πρωτεΐνες. Στα φάσματα ισχύουν όσα αναπτύχθηκαν προηγουμένως.



Σχήμα 6.10. FT-IR φάσματα νεογιλού δοντιού σε διάφορες θέσεις του **1:** του εξωτερικού τμήματος του καναλιού, **2:** εσωτερικού τμήματος του καναλιού **3:** όριο μεταξύ οδοντίνης και αδαμαντίνης, και **4:** αδαμαντίνης.

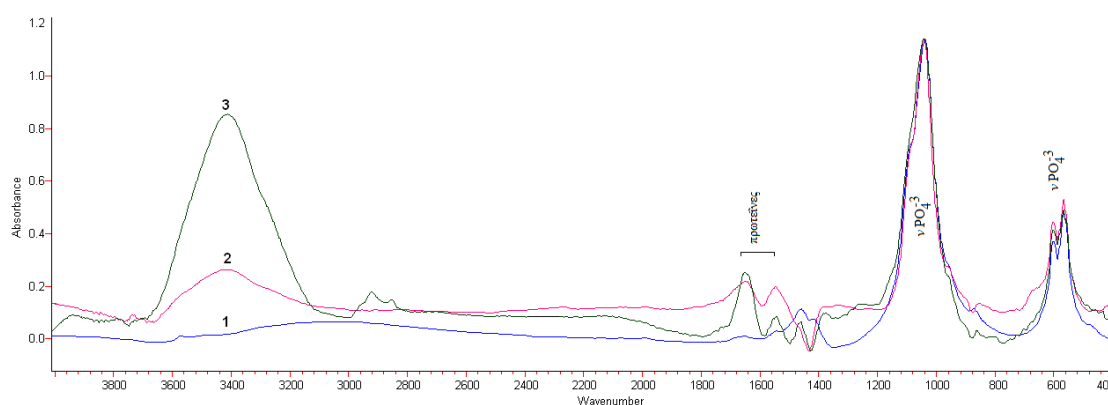
Από τη σύγκριση των φασμάτων γίνεται εμφανές ότι το εσωτερικό τμήμα του καναλιού είναι πιά πλούσιο σε οργανικά συστατικά. Η συγκέντρωση των οργανικών συστατικών μειώνεται όσο προχωρούμε από το εσωτερικό του καναλιού προς την αδαμαντίνη. Αντίστροφα αυξάνει η ανόργανη φάση του δοντιού όσο προχωρούμε από το εσωτερικό προς την αδαμαντίνη.

Από το φάσμα που βρίσκεται στην διεπιφάνεια μεταξύ αδαμαντίνης και οδοντίνης παρατηρείται ότι οι εντάσεις των ταινιών που αποδίδονται στα αμίδια I μειώνονται σημαντικά. Επίσης, σημαντικό είναι να τονισθεί ότι στα πρώιμα στάδια του δοντιού τα ανθρακικά ιόντα του ασβεστίου έχουν πιο εκφρασμένη την δομή του καλτσιτί, όπως φαίνεται από την ένταση των ταινιών στα 1455 και 874 cm^{-1} . Τέλος,

από τις ταινίες των φασμάτων φαίνεται ότι η διεπιφάνεια μεταξύ αδαμαντίνης και οδοντίνης δεν περιέχει κρυσταλλικά νερά. Η παρατήρηση αυτή συμφωνεί με βιβλιογραφικά δεδομένα [1,4,15].

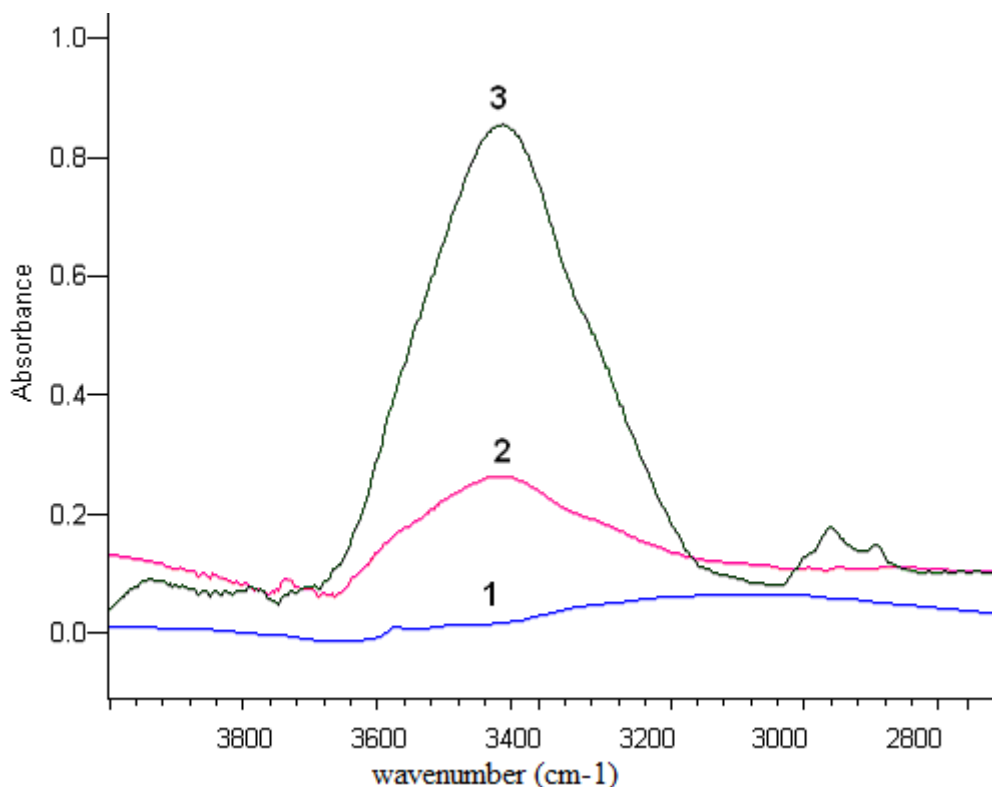
6.2. Σύγκριση μη ακτινοβολημένης και ακτινοβολημένης αδαμαντίνης με laser Er:YAG, 40 mJ παρουσία και απουσία νερού

Όπως προαναφέρθηκε, τα laser χρησιμοποιούνται στην θεραπευτική των δοντιών [20,21]. Επειδή τα laser Er:YAG χρησιμοποιούνται με εκνέφωση νερού, τα δόντια ακτινοβολήθηκαν τόσο παρουσία όσο και απουσία νερού [56]. Στο Σχήμα 6.11.1 φαίνεται το υπέρυθρο φάσμα με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) της μη ακτινοβολημένης αδαμαντίνης. Η ακτινοβολημένη αδαμαντίνη laser Er:YAG με ενέργεια παλμού 40 mJ απουσία και παρουσία νερού, για την περιοχή 4000 cm^{-1} έως 400 cm^{-1} δίνεται αντίστοιχα στα Σχήμα 6.11.2 και 6.11.3.



Σχήμα 6.11. 1: Αδαμαντίνη μη ακτινοβολημένη, **2:** αδαμαντίνη ακτινοβολημένη με laser Er:YAG, 40 mJ απουσία νερού **3:** Αδαμαντίνη ακτινοβολημένη με laser Er:YAG, 40 mJ παρουσία νερού στην περιοχή από 4000 cm^{-1} έως 400 cm^{-1} .

Από τη σύγκριση των φασμάτων της μη ακτινοβολημένης αδαμαντίνης και της ακτινοβολημένης απουσία νερού (Σχήμα 6.12, καμπύλες 1 και 2, αντίστοιχα) φαίνεται ότι οι εντάσεις των ταινιών στην περιοχή μεταξύ 3600 και 2800 cm^{-1} , αυξάνουν σημαντικά. Στην περιοχή αυτή εμφανίζονται οι δονήσεις τάσης των ομάδων νOH , νNH , νCH του νερού, των αμινομάδων των πρωτεϊνών και των μεθλενομάδων των οργανικών συστατικών του δοντιού, αντίστοιχα.

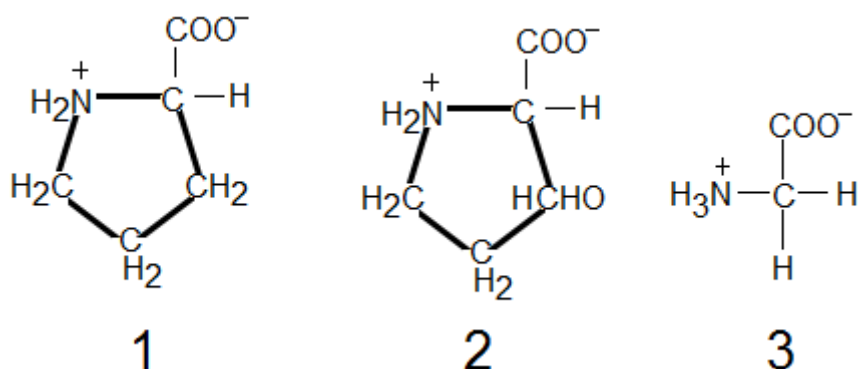


Σχήμα 6.12. 1: Αδαμαντίνη μη ακτινοβολημένη, **2:** αδαμαντίνη ακτινοβολημένη με laser Er:YAG, 40 mJ απουσία νερού **3:** Αδαμαντίνη ακτινοβολημένη με laser Er:YAG, 40 mJ παρουσία νερού στην περιοχή από 4000 cm^{-1} έως 2700 cm^{-1} .

Η πλατιά κορυφή που παρατηρούμε περίπου στα 3400 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις των ομάδων του κρυσταλλικού νερού. Παρατηρούμε ότι η ταινία αυτή σχεδόν δεν υπάρχει στην μη ακτινοβολημένη με laser Er:YAG αδαμαντίνη. Μετά την ακτινοβολήση του δοντιού απουσία νερού παρατηρείται μεγαλύτερη απορρόφηση στα 3400 cm^{-1} . Η αύξηση της ταινίας αυτής πιθανόν να οφείλεται στην απελευθέρωση ομάδων υδροξυλίου από τον υδροξυαπατίτη. Φαίνεται δηλαδή ότι με την επίδραση της ενέργειας των lasers επήλθε σχάση των δεσμών του υδροξυαπατίτη. Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε συμφωνία με τις μεταβολές του φάσματος στους μικρότερους κυματαριθμούς. Σημαντική είναι η αύξηση της έντασης της ταινίας στην περιοχή των 3400 cm^{-1} όταν η ακτινοβολήση γίνεται παρουσία νερού. Προκειμένου να ερμηνεύσουμε το φαινόμενο αυτό πρέπει να δεχθούμε ότι κατά την επεξεργασία του δοντιού η θερμοκρασία που αναπτύσσεται από τα laser Er:YAG οδηγεί στη συγκράτηση μορίων νερού στο δόντι, τα οποία στη συνέχεια κρυσταλλώνονται.

Επίσης παρατηρούμε δύο λιγότερο ισχυρές κορυφές στα 2921 cm^{-1} και 2850 cm^{-1} οι οποίες αποδίδονται στην αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης της ομάδας $-\text{CH}_2$ των πρωτεϊνών της αδαμαντίνης. Η κορυφή αυτή εμφανίζεται μόνο

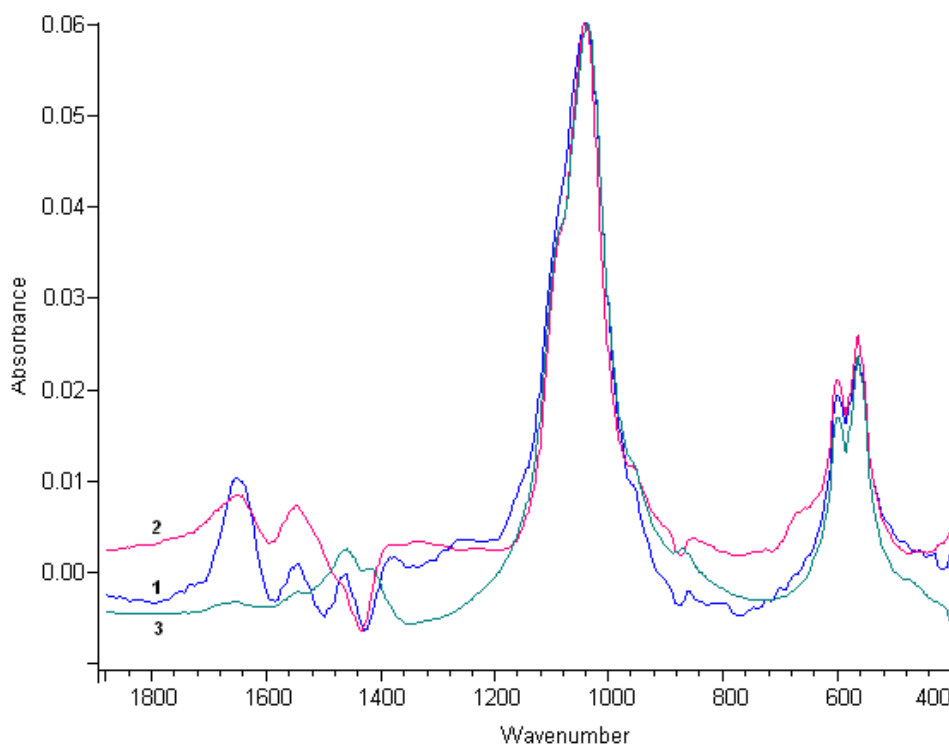
στην περίπτωση της ακτινοβολημένης αδαμαντίνης παρουσία νερού και όχι στην ακτινοβολημένη αδαμαντίνη απουσία νερού και στη μη ακτινοβολημένη αδαμαντίνη. Πρέπει να σημειωθεί ότι δεν εμφανίζονται κορυφές στα 2962 cm^{-1} και στα 2872 cm^{-1} , που θα σήμαιναν την παρουσία της ομάδας $-\text{CH}_3$ [21]. Το γεγονός αυτό έρχεται σε συμφωνία με τα όσα γνωρίζουμε για τις κολλαγονούχες πρωτεΐνες, οι οποίες δεν φέρουν μεθυλομάδες ως τερματικές ομάδες, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.13.



Σχήμα 6.13. Δομή των αμινοξέων: **1:** προλίνη, **2:** υδροξυπρολίνη και **3:** γλυκίνη [43,44]

Από τα FT-IR φάσματα της αδαμαντίνης πριν την ακτινοβολήση και μετά την ακτινοβολήση, απουσία ή παρουσία νερού, στην περιοχή $2700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ φαίνεται καθαρά ότι ο υδροξυαπατίτης επικάθεται σε κολλαγονούχες πρωτεΐνες. Η παραδοχή αυτή ενισχύεται από το γεγονός ότι οι ταινίες απορρόφησης στην περιοχή $2850\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, που αντιστοιχούν στις συμμετρικές και αντισυμμετρικές δονήσεις τάσης των ομάδων CH_2 εμφανίζονται μετά την απομάκρυνση υδροξυαπατίτη.

Στο Σχήμα 6.14 φαίνονται τα υπέρυθρα φάσματα της αδαμαντίνης πριν και μετά την ακτινοβολήση με laser Er:YAG, παρουσία και απουσία νερού, για την περιοχή του φάσματος 1800 cm^{-1} μέχρι 400 cm^{-1} , όπου αναμένονται οι δονήσεις τάσης ή κάμψης των αμινομάδων των πρωτεϊνών και των φωσφορικών ομάδων του υδροξυαπατίτη.



Σχήμα 6.14.: **1:** Αδαμαντίνη ακτινοβολημένη με laser Er:YAG, 40 mJ παρουσία νερού **2:** Αδαμαντίνη ακτινοβολημένη με laser Er:YAG, 40 mJ απουσία νερού **3:** μη ακτινοβολημένη Αδαμαντίνη στην περιοχή από 1800 cm^{-1} έως 400 cm^{-1}

Στην ανωτέρω περιοχή, όπως προαναφέραμε, εμφανίζονται οι κορυφές των δονήσεων τάσης και κάμψης των ομάδων που περιέχονται στα ανόργανα και οργανικά συστατικά της αδαμαντίνης. Παρατηρούμε ότι στην περιοχή των 1651 cm^{-1} και 1649 cm^{-1} οι ταινίες αυξάνουν σε ένταση κυρίως μετά την ακτινοβολήση με lasers της αδαμαντίνης παρουσία νερού [55]. Οι δυο αυτές ταινίες απορρόφησης αντιστοιχούν στην ομάδα των αμιδίων I και είναι χαρακτηριστικές κορυφές των αμινοξέων. Η κορυφή αυτή, όπως αναφέρεται στην βιβλιογραφία βρίσκεται κοντά στα 1650 cm^{-1} με διακύμανση τιμής $\pm 10\text{ cm}^{-1}$ και είναι από τις πιο χαρακτηριστικές και ευαίσθητες κορυφές και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται για τον καθορισμό της δευτεροταγούς δομή της πρωτεΐνης [36].

Οι επόμενες κορυφές που συναντώνται στο φάσμα είναι στα 1545 cm^{-1} για την ακτινοβολημένη αδαμαντίνη παρουσία νερού και στα 1548 cm^{-1} για την ακτινοβολημένη αδαμαντίνη απουσία νερού. Και οι δυο κορυφές αντιστοιχούν στην ομάδα των αμιδίων II [31-42]. Στην περιοχή αυτή, δηλαδή από 1570 cm^{-1} έως 1515 cm^{-1} , είναι δεύτερη κορυφή που παρουσιάζουν ταινίες οι αμινομάδες και που

αποδίδονται κατά 60% στις δονήσεις κάμψεως εντός του επιπέδου (in-plane) της ομάδας -NH και κατά 40% στη δόνηση τάσεως της ομάδας -CN.

Οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή από τα 1515 cm^{-1} έως 1655 cm^{-1} , για την ακτινοβολημένη αδαμαντίνη, αποδεικνύουν ότι η αδαμαντίνη στηρίζεται σε οργανικό υπόστρωμα, το οποίο συγκεκριμένα αποτελείται από κολλαγονούχες πρωτεΐνες. Οι κορυφές στα 1460 cm^{-1} και 1462 cm^{-1} αποδίδονται στην παρουσία των ομάδων δCH_2 και των A ανθρακικών ιόντων $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$, των οποίων οι απορροφήσεις επικαλύπτονται [24]. Η κορυφή που εμφανίζεται στα 1381 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις τάσης των ιοντικών ομάδων COO^- των πρωτεϊνών [34,35].

Η κορυφή στα 1365 cm^{-1} αποδίδεται στην δόνηση τάσης της ομάδας $-\text{CH}_3$ η κορυφή αυτή παρατηρείται μόνο στην περίπτωση της ακτινοβολημένης αδαμαντίνης απουσία νερού.

Στην περιοχή από 600 cm^{-1} ως 400 cm^{-1} φαίνονται οι χαρακτηριστικές ταινίες που οφείλονται στις δονήσεις των φωσφορικών ιόντων του υδροξυαπατίτη. Έχουμε από δύο ταινίες για κάθε μορφή αδαμαντίνης (μη ακτινοβολημένη και ακτινοβολημένη). Έτσι παρουσιάζεται μια κορυφή στα 604 cm^{-1} για την μη ακτινοβολημένη αδαμαντίνη, όπως και για την ακτινοβολημένη παρουσία νερού και μια κορυφή στα 603 cm^{-1} για την ακτινοβολημένη αδαμαντίνη απουσία νερού. Και οι τρεις κορυφές αντιστοιχούν στην τριπλά εκφυλισμένη δόνηση τάσης των φωσφορικών $\nu_4\text{PO}_4^{3-}$ (O-P-O). Τέλος οι κορυφές στα 567 cm^{-1} για την μη ακτινοβολημένη αδαμαντίνη και στα 568 cm^{-1} για την ακτινοβολημένη παρουσία και απουσία νερού αντιστοιχούν επίσης στην τριπλά εκφυλισμένη δόνηση τάσης των φωσφορικών δPO_4^{3-} (O-P-O) [12-25].

Η ταινία περίπου στα 1460 cm^{-1} σε συνδυασμό με την ταινία που εμφανίζεται στα 872 cm^{-1} στην μη ακτινοβολημένη αδαμαντίνη εμφανίζεται μετατοπισμένη στα 864 cm^{-1} και στα 854 cm^{-1} , αντίστοιχα, μετά την ακτινοβολή παρουσία και απουσία νερού, αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης των ανθρακικών ιόντων $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$. Είναι γνωστό ότι όταν η δόνηση τάσης των ανθρακικών ιόντων $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$ βρίσκεται στα 879 cm^{-1} έχουμε υδροξυαπατίτη τύπου A, δηλαδή τα ανθρακικά ιόντα έχουν αντικαταστήσει τα υδροξυλιόντα του υδροξυαπατίτη, ενώ τα ανθρακικά ιόντα τύπου B του υδροξυαπατίτη δίνουν απορρόφηση στα 872 cm^{-1} [12-25]. Οπότε η παρουσία της ταινίας αυτής δείχνει ότι το ανθρακικό ασβέστιο αποκτά δομή τύπου B, πράγμα το

οποίο σημαίνει ότι τα ανθρακικά ιόντα μετά την ακτινοβόληση έχουν αντικαταστήσει τα PO_4^{3-} .

Άρα συνολικά τα ανθρακικά ιόντα εμφανίζουν ταινίες απορρόφησης στα 1460, 1462, 872, 864 και 854 cm^{-1} . Συγκρίνοντας τα υπέρυθρα φάσματα των ακτινοβολημένων δειγμάτων με τα φάσματα του καλσιτίτη (Σχήμα 6.5) και του βατερίτη (Σχήμα 6.6) συμπεραίνεται ότι τμήμα του καλσιτίτη μετατρέπεται σε βατερίτη. Πρέπει επίσης να επισημανθεί ότι οι δονήσεις των μεταλλικών δεσμών (Ca-P) και (Ca-C) του φωσφορικού ασβεστίου και του ανθρακικού ασβεστίου δεν μπορούν να παρατηρηθούν, επειδή τα ιόντα ασβεστίου είναι διαφανή στην υπέρυθρη περιοχή για συχνότητες μικρότερες από 400 cm^{-1} , περιοχή που δεν έχουν δυνατότητα τα φασματοφωτόμετρα που χρησιμοποιήθηκαν.

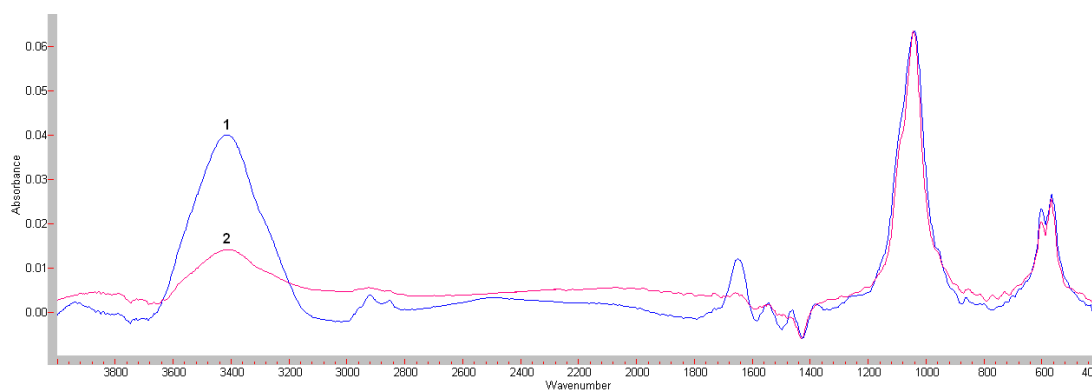
Στον Πίνακα 6.3. δίνονται συγκεντρωτικά οι ταινίες απορρόφησης του υπέρυθρου φάσματος της αδαμαντίνης πριν την ακτινοβόληση με laser Er:YAG, 40mJ και μετά από αυτήν παρουσία και απουσία νερού.

Πίνακας 6.3. Δονήσεις των υπέρυθρων φασμάτων (FT-IR) της μη ακτινοβολημένης αδαμαντίνης σε σύγκριση με ακτινοβολημένη αδαμαντίνη με laser Er:YAG, 40mJ παρουσία και απουσία νερού.

Μη ακτινοβολημένη αδαμαντίνη	laser Er:YAG, 40mJ παρουσία H_2O	laser Er:YAG, 40mJ απουσία H_2O	Πιθανές χαρακτηριστικές ομάδες
Κυματαριθμοί (cm^{-1})			
3051			-NH ή C=C-H
	2921		$\nu_{\text{ασμ}}\text{CH}_2$
	1649	1651	$\nu\text{-NH}_2$, -C=O, Αμίδια I
	1545	1548	$\delta\text{-NH in-plane}$, $\nu\text{-CN}$, Αμίδια II
1460	1462		δCH_2 και Α ανθρακικά
	1381		νCOO^- των πρωτεϊνών
		1365	δCH_3
1095	1098	1095	$\nu_3\text{PO}_4^{3-}$, HA
1039	1041	1043	$\nu_3\text{PO}_4^{3-}$, HA
872	864	854	$\nu_2\text{CO}_3^{2-}$, Β ανθρακικός απατίτης, αντικατάσταση PO_4^{3-} από CO_3^{2-}
604	604	603	$\nu_4\text{PO}_4^{3-}$, HA
567	568	568	$\nu_4\text{PO}_4^{3-}$, HA

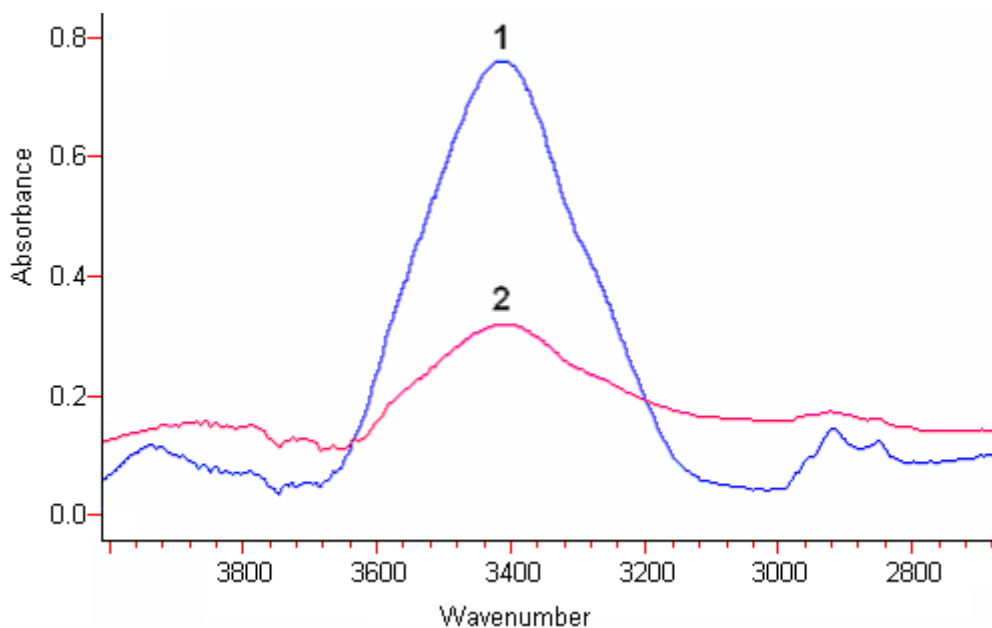
6.3. Σύγκριση μεταξύ ακτινοβολημένης αδαμαντίνης με laser Er:YAG Er:YAG, 40 mJ και 60 mJ

Στο Σχήμα 6.15 δίνονται για σύγκριση τα υπέρυθρα φάσματα με μετασχηματισμό Fourier ακτινοβολημένης αδαμαντίνης με laser Er:YAG ενέργειας παλμού 40 mJ και με ενέργεια 60 mJ παρουσία νερού. Οι σημαντικότερες μεταβολές φαίνονται στις περιοχές μεταξύ $4000-2700\text{ cm}^{-1}$ και $1800-1200\text{ cm}^{-1}$.



Σχήμα 6.15.: FT-IR φάσματα ακτινοβολημένης αδαμαντίνης με laser Er:YAG παρουσία νερού, **1:** στα 40 mJ και **2:** 60 mJ στην περιοχή του φάσματος $4000-400\text{ cm}^{-1}$.

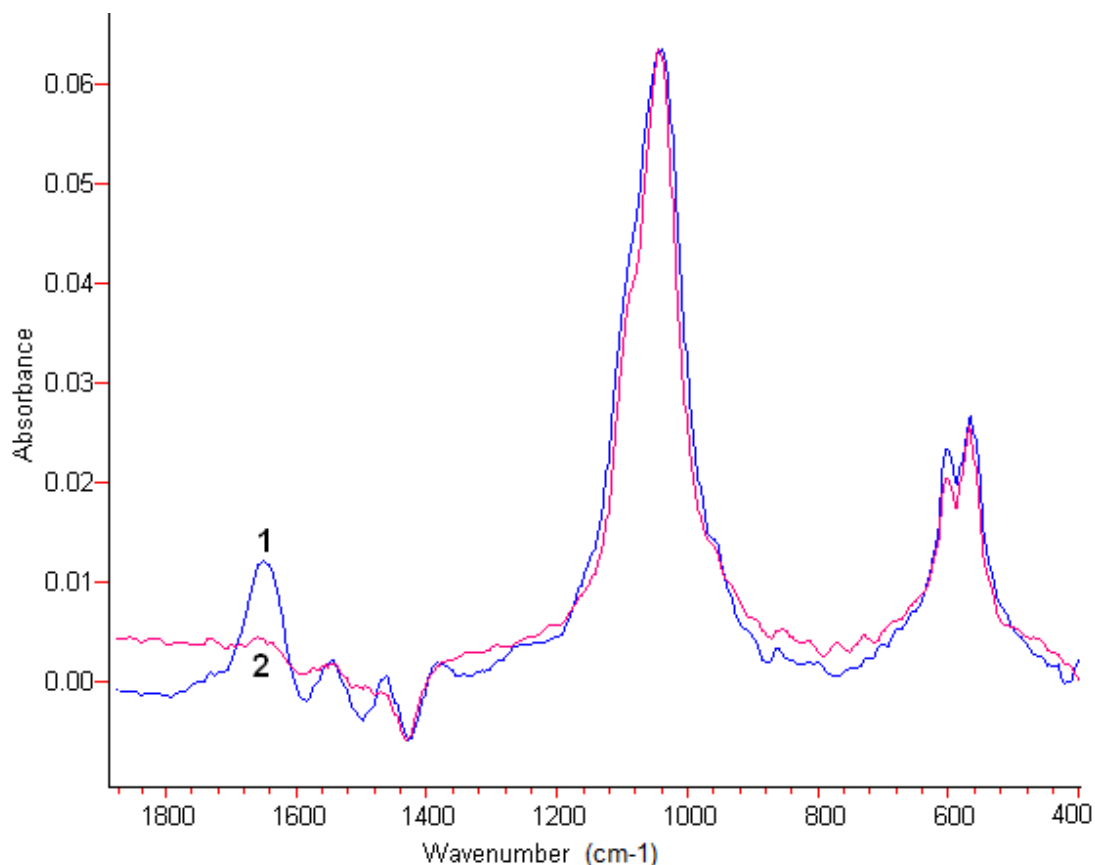
Παρατηρείται στο φάσμα η ένταση της ταινίας στους 3400 περίπου κυματαριθμούς μειώνεται σημαντικά μετά την ακτινοβολία με δόση πάνω των 40 mJ, δηλαδή με δόση ακτινοβολίας 60 mJ. Από την σύγκριση των φασμάτων της μη ακτινοβολημένης αδαμαντίνης και της ακτινοβολημένης παρουσία νερού, φαίνεται ότι η ταινία στα 3400 cm^{-1} , αρχικά αυξάνει, λόγω τόσο της μείωσης της οργανικής μάζας της αδαμαντίνης, αλλά και της προσθήκης του νερού στην δομή της αδαμαντίνης. Περαιτέρω όμως αύξηση της ενέργειας της ακτινοβολίας μειώνει την ένταση της ταινίας στα 3400 cm^{-1} . Από αυτά συμπεραίνεται ότι η αυξημένη ενέργεια της ακτινοβολίας αχίζει να καταστρέφει την ανόργανη φάση του δοντιού, δηλαδή την αδαμαντίνη, αν και η ακτινοβολία και στις δυο περιπτώσεις γίνεται παρουσία νερού.



Σχήμα 6.16. : FT-IR φάσματα ακτινοβολημένης αδαμαντίνης με laser Er:YAG παρουσία νερού, **1:** στα 40 mJ και **2:** 60 mJ στην περιοχή του φάσματος 3000 cm⁻¹ έως 2700 cm⁻¹.

Από την σύγκριση των φασμάτων στην περιοχή μεταξύ 3000-2700 cm⁻¹, όπου εμφανίζονται οι δονήσεις τάσεις των μεθυλ και μεθυλενομάδων, διαπιστώνεται ότι η αύξηση της ενέργειας καταστρέφει ακόμη περισσότερο και την οργανική φάση των δοντιών (Σχήμα 6.16).

Επίσης, εντοπίζονται δύο κορυφές στα 2921 cm⁻¹ και 2850 cm⁻¹ για ενέργεια παλμού 40 mJ και άλλες δυο στα 2923 cm⁻¹ και 2850 cm⁻¹ για ενέργεια παλμού 60mJ. Και οι τέσσερις κορυφές αντιστοιχούν στις αντισυμμετρικές δονήσεις τάσεως των ομάδων -CH₂ του οργανικού τμήματος της αδαμαντίνης. Ακόμα είναι φανερό ότι παρά το γεγονός ότι ο δεσμός του -CH₂ είναι αρκετά ισχυρός, στην περίπτωση της ενέργειας παλμού των 60 mJ η κορυφή δεν είναι ιδιαίτερα ευδιάκριτη πράγμα που σημαίνει ότι η αδαμαντίνη επηρεάζεται άμεσα από την ενέργεια παλμού του laser [42,45,49].



Σχήμα 6.17. : FT-IR φάσματα ακτινοβολημένης αδαμαντίνης με laser Er:YAG παρουσία νερού, **1**: στα 40 mJ και **2**: 60 mJ στην περιοχή του φάσματος 1800-400 cm^{-1} .

Στην περιοχή από 1800 cm^{-1} έως 400 cm^{-1} (Σχήμα 6.17) το φάσμα γίνεται αρκετά περίπλοκο και παρουσιάζονται περισσότερες κορυφές. Οι πρώτες κορυφές που παρατηρούνται από τους μεγαλύτερους κυματαριθμούς είναι περίπου στα 1651 cm^{-1} και για τις δυο ενέργειες παλμού και οφείλονται στην ομάδα amide I των πρωτεϊνών της αδαμαντίνης. Βέβαια η ένταση της ταινίας αυτής παρατηρούμε ότι μειώνεται με αύξηση της ενέργειας ακτινοβολίας των laser σε 60 mJ, έναντι των 40 mJ. Από την μεταβολή αυτή και πάλι συμπεραίνουμε ότι η αδαμαντίνη στηρίζεται σε οργανικό υπόστρωμα και συγκεκριμένα σε κολλαγονούχες πρωτεΐνες και ότι όσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια παλμού του παλμού του laser τόσο πιο διεισδυτικό είναι και τόσο περισσότερο επηρεάζει τη δομή της αδαμαντίνης.

Η επόμενη ταινία απορρόφησης που εμφανίζεται στα 1545 cm^{-1} και αντιστοιχεί στην ομάδα των αμιδίων II [36], αποδίδεται κατά 60% στη δόνηση κάμψεως εντός του επιπέδου (in-plane) της ομάδας δNH και κατά 40% στη δόνηση τάσεως της ομάδας -CN. Η συγκεκριμένη κορυφή δεν είναι ιδιαίτερα εμφανής στο

φάσμα της ακτινοβολημένης αδαμαντίνης με ενέργεια παλμού 60 mJ, οπότε επιβεβαιώνεται για άλλη μια φορά το γεγονός ότι οι πρωτεΐνες της αδαμαντίνης επηρεάζονται άμεσα με αύξηση της ενέργειας ακτινοβολίας παλμού του laser.

Οι κορυφές στα 1462 cm^{-1} και στα 1461 cm^{-1} , για ενέργεια παλμού 40 mJ και 60 mJ αντίστοιχα, οφείλονται στις δονήσεις κάμψης των ομάδων δCH_2 . Οι δονήσεις αυτές υπερκαλύπτονται και από την απορρόφηση των ταινιών $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$ των ανθρακικών ομάδων του υδροξυαπατίτη [24]. Παρατηρούμε και στην περίπτωση αυτή μείωση της έντασης των ταινιών με αύξηση της ενέργειας παλμού του laser. Η κορυφή που εμφανίζεται στα 1381 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις των ιοντικών ομάδων COO^- πρωτεϊνών [24]. Η κορυφή αυτή εμφανίζεται μόνο στην περίπτωση της ακτινοβολημένης αδαμαντίνης με ενέργεια παλμού 40 mJ και όχι στην περίπτωση της ακτινοβολημένης με ενέργεια παλμού 60 mJ, πράγμα το οποίο συνεπάγεται ότι η αύξηση της ενέργειας παλμού του laser επιδρά άμεσα στο πρωτεϊνικό τμήμα της αδαμαντίνης.

Οι ώμοι που εμφανίζονται περίπου στα 1096 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις τάσης $\nu_3\text{PO}_4^{3-}$ των φωσφορικών ιόντων του υδροξυαπατίτη και η συμμετρία που έχουν σ' αυτήν την περίπτωση είναι συμμετρία τάξης E [3,12-15,35]. Οι έντονες κορυφές που παρατηρούνται στα 1041 cm^{-1} για την ακτινοβολημένη αδαμαντίνη με ενέργεια παλμού 40 mJ και στα 1044 cm^{-1} για ενέργεια παλμού 60 mJ αντιστοιχούν στην αντισυμμετρική δόνηση τάσης $\nu_3\text{PO}_4^{3-}$ της ομάδας P-O των φωσφορικών ιόντων του υδροξυαπατίτη και η συμμετρία τους είναι συμμετρία τάξης A_2 . Παρατηρούμε ότι στην περίπτωση των φωσφορικών ομάδων η αύξηση της ενέργειας ακτινοβολίας του παλμού των laser Er:YAG από 40 mJ σε 60 mJ δεν προκαλεί έντονη μεταβολή στις εντάσεις των ταινιών απορρόφησης των ομάδων αυτών. Η παρατήρηση αυτή δηλώνει ότι η αδαμαντίνη είναι περισσότερο ανθεκτική στην ενέργεια. Αντίστοιχα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και όταν ακτινοβολήθηκε ο φλοιός των οστών με ενέργειες μέχρι 200 Gy, δηλώνοντας ότι ο υδροξυαπατίτης είναι αρκετά ανθεκτικός στις υψηλές ενέργειες ακτινοβολίας.

Η επόμενη κορυφή, στα 604 cm^{-1} και για τις δυο ενέργειες παλμού, οφείλονται στις δονήσεις των φωσφορικών ιόντων του υδροξυαπατίτη και αντιστοιχούν στην τριπλά εκφυλισμένη δόνηση τάσης των φωσφορικών $\nu_4\text{PO}_4^{3-}$ (O-P-O). Τέλος οι κορυφές στα 568 cm^{-1} για ενέργεια παλμού 40 mJ και στα 569 cm^{-1} για ενέργεια παλμού 60 mJ αντιστοιχούν επίσης στην τριπλά εκφυλισμένη δόνηση

τάσης των φωσφορικών $\nu_4\text{PO}_4^{3-}$ (O-P-O). Για άλλη μια φορά παρατηρούμε ότι η ένταση της ταινίας απορρόφησης μειώνεται ελαφρά όταν η αδαμαντίνη ακτινοβοληθεί με ενέργεια 60 mJ, ως προς την αντίστοιχη ταινία που λαμβάνουμε όταν η ενέργεια παλμού είναι 40 mJ [56].

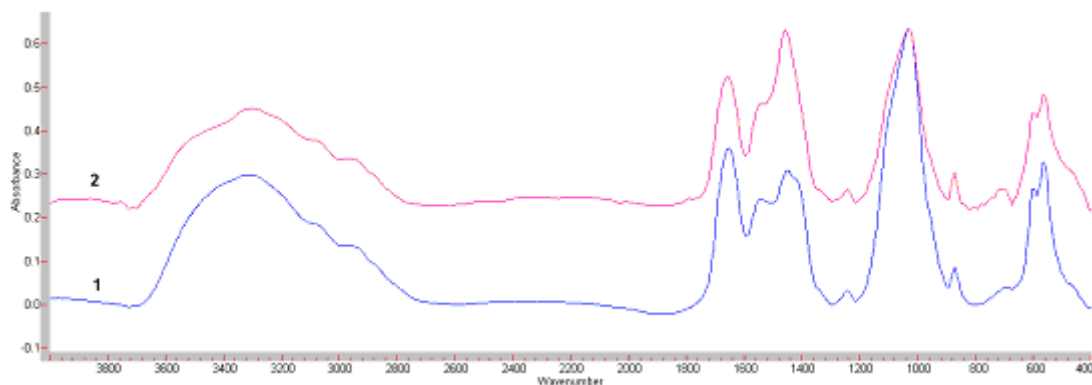
Στον Πίνακα 6.4. δίνονται συγκεντρωτικά οι ταινίες απορρόφησης του υπέρυθρου φάσματος της ακτινοβολημένης αδαμαντίνης με ενέργεια παλμού 40 mJ και 60 mJ.

Πίνακας 6.4. Δονήσεις των υπέρυθρων φασμάτων (FT-IR) ακτινοβολημένης αδαμαντίνης με laser Er:YAG στα 40mJ και 60 mJ παρουσία νερού

Ακτινοβολημένη αδαμαντίνη με laser Er:YAG, 40mJ H ₂ O	Ακτινοβολημένη αδαμαντίνη με laser Er:YAG, 60mJ H ₂ O	Πιθανές χαρακτηριστικές ομάδες
Κυματαριθμοί (cm ⁻¹)		
2921	2923	$\nu_{\text{ασυμ}}\text{CH}_2$
1651	1651	$\nu\text{-NH}_2$, -C=O , Αμίδια I
1545		$\delta\text{-NH in-plane}$, $\nu\text{-CN}$, Αμίδια II
1462	1461	δCH_2 , Α ανθρακικά
1381		νCOO^- των πρωτεϊνών
1097	1094	$\nu_3\text{PO}_4^{3-}$, HA
1041	1044	$\nu_3\text{PO}_4^{3-}$, HA
604	604	$\nu_4\text{PO}_4^{3-}$, HA
568	569	$\nu_4\text{PO}_4^{3-}$, HA

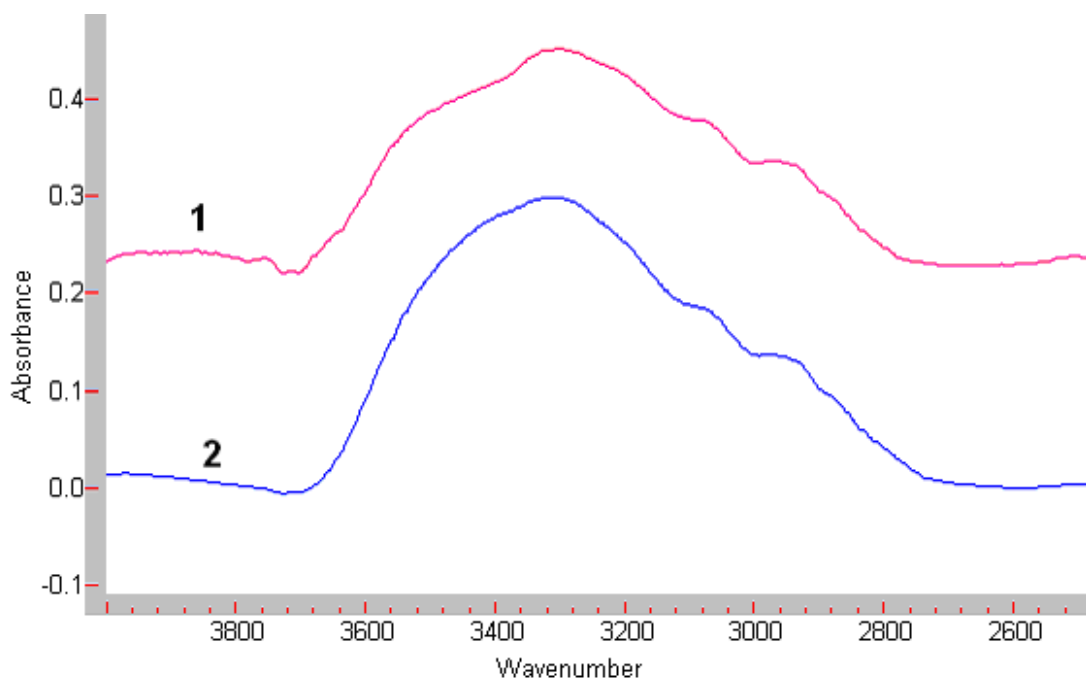
6.4. Σύγκριση μη ακτινοβολημένης με ακτινοβολημένη οδοντίνη με laser Nd:YAG

Στο Σχήμα 6.18.2 φαίνεται το υπέρυθρο φάσμα με μετασχηματισμό Fourier της μη ακτινοβολημένης οδοντίνης στην περιοχή 4000 cm⁻¹ έως 400 cm⁻¹. Η ακτινοβολημένη οδοντίνη με laser Nd:YAG για την περιοχή 4000 cm⁻¹ έως 400 cm⁻¹ φαίνεται στο Σχήμα 6.18.1.



Σχήμα 6.18. : Σύγκριση (2) ακτινοβολημένης οδοντίνης με laser Nd:YAG και (1) μη ακτινοβολημένης οδοντίνης

Παρατηρώντας τα υπέρυθρα φάσματα διαπιστώνουμε και πάλι ότι οι περιοχές που μας ενδιαφέρουν είναι από 3800 cm^{-1} έως 2700 cm^{-1} (Σχήμα 6.19).



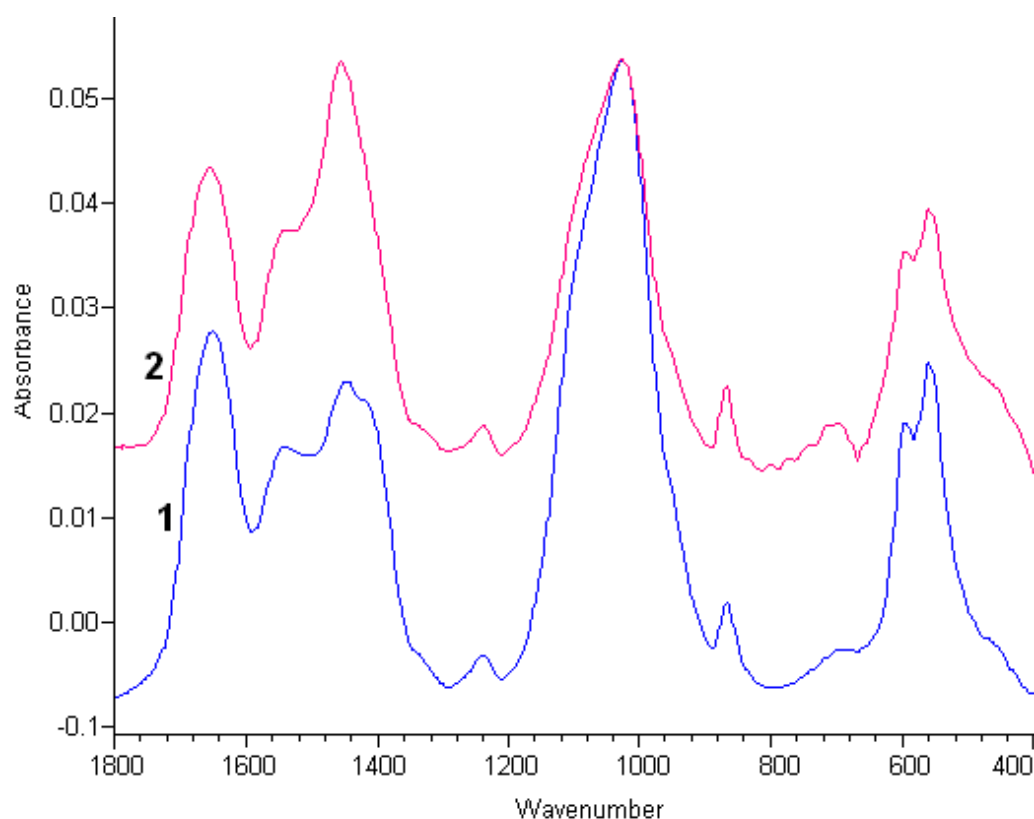
Σχήμα 6.19. : FT-IR φάσματα οδοντίνης **1**: μη ακτινοβολημένη οδοντίνη και **2**: ακτινοβολημένη με Nd:YAG στην περιοχή 4000 cm^{-1} μέχρι 2500 cm^{-1} .

Στην περιοχή 4000 cm^{-1} μέχρι 2500 cm^{-1} διαπιστώνεται ότι η ταινία που εμφανίζεται στα 3580 cm^{-1} , που αποδίδεται στις δονήσεις τάσης των ομάδων υδροξυλίου του υδροξυαπατίτη (νOH) μειώνεται σημαντικά μετά την ακτινοβολήση με Nd:YAG. Επίσης, οι ταινίες που εμφανίζονται στα 3300 cm^{-1} και 3297 cm^{-1} για τη μη ακτινοβολημένη οδοντίνη και που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των

αμινομάδων των πρωτεϊνών (νNH) μετατοπίζεται στα 3310 cm^{-1} μετά την ακτινοβολήση.

Επίσης παρατηρούμε μια κορυφή στα 2970 cm^{-1} για την μη ακτινοβολημένη οδοντίνη και μια στα 2968 cm^{-1} για την ακτινοβολημένη, οι οποίες αντιστοιχούν στη αντισυμμετρική δόνηση τάσης της μεθυλομάδας $-\text{CH}_3$. Και οι δύο ταινίες απορρόφησης δεν φαίνονται να είναι ιδιαίτερα ισχυρές στο φάσμα μας παρά το γεγονός ότι οι συγκεκριμένες ταινίες είναι από τις πιο ισχυρές ταινίες των φασμάτων.

Στο Σχήμα 6.20 δίνονται τα υπέρυθρα φάσματα της οδοντίνης για την περιοχή 1800 cm^{-1} έως 400 cm^{-1} .

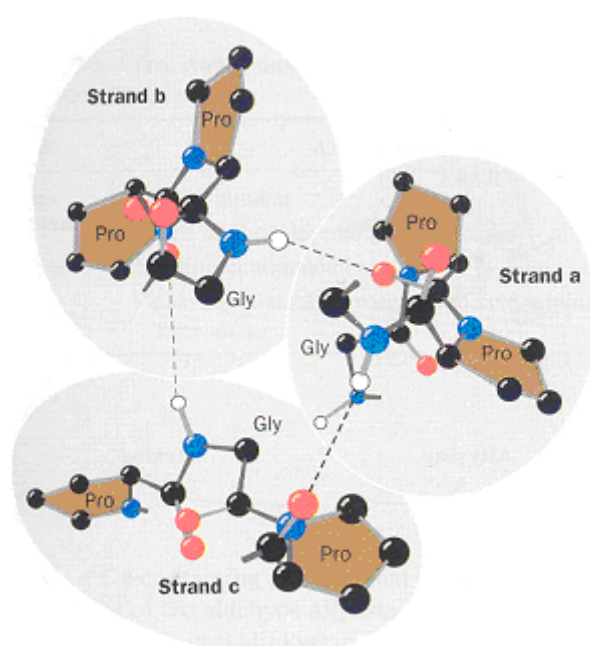


Σχήμα 6.20. : Ακτινοβολημένη οδοντίνη με Nd:YAG (1), μη ακτινοβολημένη οδοντίνη (2) στην περιοχή 1800 cm^{-1} μέχρι 400 cm^{-1} .

Στην περιοχή 1800 cm^{-1} μέχρι 400 cm^{-1} οι πρώτες κορυφές, που παρατηρούμε στους μεγαλύτερους κυματαριθμούς, είναι στα 1656 cm^{-1} και την μη ακτινοβολημένη οδοντίνη και στα 1655 cm^{-1} για την ακτινοβολημένη οι οποίες οφείλονται στην παρουσία της ομάδας $-\text{C}=\text{O}$ του πεπτιδικού δεσμού των πρωτεϊνών. Η κορυφή αυτή της πρωτεϊνικής ομάδας, όπως προαναφέρθηκε, είναι πολύ ευαίσθητη και χρησιμοποιείται συχνά για τον καθορισμό της δευτερογενούς δομής της πρωτεΐνης.

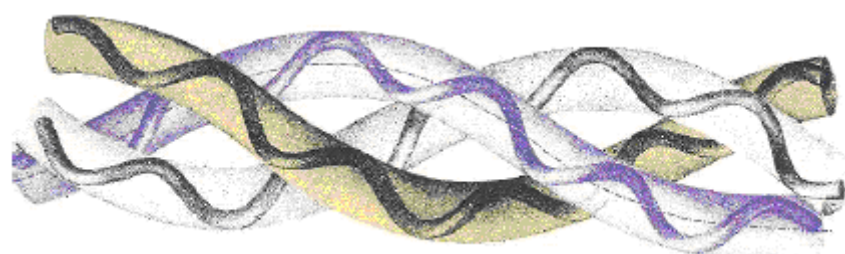
Είναι γνωστό ότι όταν η κορυφή αυτή βρίσκεται στην περιοχή από 1665 cm^{-1} έως 1650 cm^{-1} τότε το κολλαγόνο βρίσκεται σε α-ελικοειδή δομή (Σχήμα 6.22), ενώ αν η ταινία αυτή εμφανιζόταν στα 1635 cm^{-1} τότε το κολλαγόνο θα βρισκόταν σε τυχαίο ελικοειδή σχηματισμό.

Στην οδοντίνη το μεγαλύτερο ποσοστό του κολλαγόνου είναι κολλαγόνο τύπου I το οποίο, όπως είναι γνωστό, αποτελείται από την εναλλαγή των βάσεων γλυκίνη (Gly), προλίνη (Pro) και υδροξυ-προλίνη (Hyp) και συνδέονται όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.21.



Σχήμα 6.21. : Δομή του κολλαγόνου τύπου I [43,44]

Η μοριακή του μάζα είναι περίπου 285 kD με πλάτος περίπου 14 Å. Όπως αναφέρθηκε ένα μικρό ποσοστό 3% είναι κολλαγόνο τύπου V.



Σχήμα 6.22. : α-ελικοειδής δομή του κολλαγόνου τύπου I [43,44]

Η επόμενη κορυφή διακρίνεται στα 1533 cm^{-1} για την μη ακτινοβολημένη οδοντίνη και στα 1544 cm^{-1} για την ακτινοβολημένη και αντιστοιχεί στην ταινία

απορρόφησης της ομάδας amide II [32-36] και οφείλεται κατά 60% στη δόνηση κάμψεως εντός του επιπέδου (in-plane) της ομάδας -NH και κατά 40% στη δόνηση τάσεως της ομάδας -CN. Η ταινία αυτή αποδίδεται στην α-ελικοειδή μορφή του κολλαγόνου. Η συγκεκριμένη κορυφή είναι λίγο πιο έντονη στην περίπτωση της ακτινοβολημένης οδοντίνης απ' ότι στη μη ακτινοβολημένη γεγονός το οποίο σημαίνει ότι υδροξυαπατίτης της οδοντίνης περιέχει κολλαγόνο τύπου I.

Η κορυφή στα 1457 cm^{-1} για τη μη ακτινοβολημένη οδοντίνη οφείλεται στις δονήσεις κάμψης των ομάδων δCH_2 , οι οποίες υπερκαλύπτονται και από την απορρόφηση των ταινιών $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$ των ανθρακικών ομάδων του υδροξυαπατίτη.

Η κορυφή και στα 1451 cm^{-1} για την ακτινοβολημένη οδοντίνη οφείλεται στην απορρόφηση των ταινιών των ανθρακικών τύπου AB [12-15]. Παρατηρούμε ότι παρά το γεγονός ότι οι δυο κορυφές είναι πολύ κοντά, οι χαρακτηριστικές ομάδες που αντιστοιχούν στις κορυφές αυτές είναι διαφορετικές πράγμα το οποίο σημαίνει ότι η ακτινοβολή με laser επηρεάζει την οδοντίνη.

Στο φάσμα παρατηρούνται δυο μικρές κορυφές περίπου στα 1240 cm^{-1} και συγκεκριμένα μια στα 1242 cm^{-1} για την μη ακτινοβολημένη οδοντίνη και μια στα 1243 cm^{-1} για την ακτινοβολημένη οδοντίνη. Οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν στην ομάδα των amide III και συγκεκριμένα στις δονήσεις τάσης της ομάδα -CN και στις δονήσεις κάμψης της ομάδας -NH των πρωτεϊνών.

Οι κορυφές στα 1033 cm^{-1} για την μη ακτινοβολημένη οδοντίνη και στα 1030 cm^{-1} για την ακτινοβολημένη αποδίδονται στην αντισυμμετρική δόνηση τάσης $\nu_3\text{PO}_4^{3-}$ της ομάδας -PO των φωσφορικών ιόντων του υδροξυαπατίτη.

Οι κορυφές στα 874 cm^{-1} και 873 cm^{-1} για την μη ακτινοβολημένη οδοντίνη και για την ακτινοβολημένη αντίστοιχα, οφείλονται στην δόνηση τάσης των ανθρακικών ιόντων $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$. Στην συγκεκριμένη περίπτωση επικρατεί ο υδροξυαπατίτης τύπου B όπου τα ανθρακικά ιόντα έχουν αντικαταστήσει τα PO_4^{3-} .

Οι επόμενες κορυφές που διακρίνονται στα 700 cm^{-1} και στα 714 cm^{-1} για την μη ακτινοβολημένη και ακτινοβολημένη οδοντίνη αντίστοιχα, αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των ανθρακικών ιόντων $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$.

Οι κορυφές που παρατηρούμε στο φάσμα μας, καθώς το διατρέχουμε προς τα δεξιά, είναι στα 602 cm^{-1} και για την ακτινοβολημένη αλλά και για τη μη ακτινοβολημένη οδοντίνη και αντιστοιχούν στην τριπλά εκφυλισμένη δόνηση τάσης

των φωσφορικών $\nu_4\text{PO}_4^{3-}$ (O–P–O). Τέλος οι κορυφές στα 564 cm^{-1} για την μη ακτινοβολημένη οδοντίνη και στα 565 cm^{-1} για την ακτινοβολημένη οδοντίνη αντιστοιχούν επίσης στην τριπλά εκφυλισμένη δόνηση τάμψης των φωσφορικών νPO_4^{3-} (O–P–O).

Στον Πίνακα 6.5. δίνονται συγκεντρωτικά οι ταινίες απορρόφησης του υπέρυθρου φάσματος της οδοντίνης πριν την ακτινοβολήση και μετά από αυτήν.

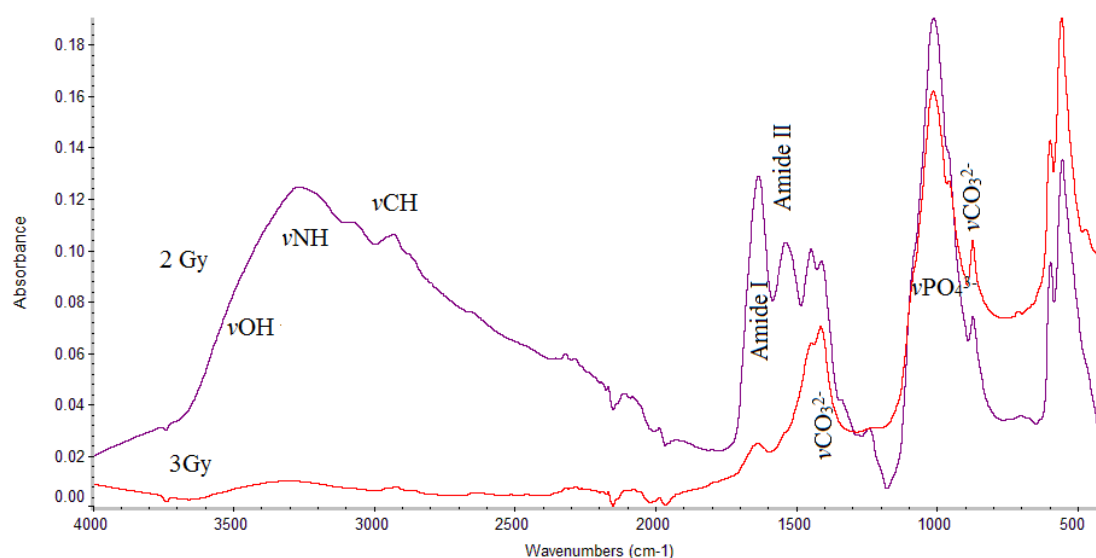
Πίνακας 6.5. : Δονήσεις των υπέρυθρων φασμάτων (FT-IR) μη ακτινοβολημένης οδοντίνης σε σύγκριση με ακτινοβολημένη οδοντίνη με laser Nd:YAG.

Οδοντίνη	Ακτινοβολημένη οδοντίνη με laser Nd:YAG	Χαρακτηριστικές ομάδες [13-15,31-46]
Κυματαριθμοί (cm^{-1})		
3297	3310	Συνδυασμός των -NH του πεπτιδικού δεσμού του κολλαγόνου με τα OH ⁻ του υδροξυαπατίτη με δεσμό υδρογόνου
2970	2968	$\nu_{\text{ασυμ}}\text{CH}_3$
1659	1655	$\nu\text{-NH}_2$, -C=O , Αμίδια I
1533	1544	$\delta\text{-NH in-plane}$, $\nu\text{-CN}$, Αμίδια II
1457		δCH_2 , Α ανθρακικά
	1451	AB ανθρακικά
1242	1243	$\delta\text{-NH}$, $\nu\text{-CN}$, Αμίδια III
1033	1030	$\nu_3\text{PO}_4^{3-}$, HA
874	873	$\nu_2\text{CO}_3^{2-}$, Β ανθρακικός απατίτης, αντικατάσταση PO_4^{3-} από CO_3^{2-}
714	700	$\nu_3\text{CO}_3^{2-}$
602	602	$\nu_4\text{PO}_4^{3-}$, HA
564	565	$\nu_4\text{PO}_4^{3-}$, HA

6.5. Ακτινοβόληση δοντιού με ακτίνες γ

Όπως αναφέρθηκε, ένας από τους στόχους της εργασίας αυτής ήταν να δούμε την επίδραση των ακτίνων γ στην μοριακή δομή των γοντιών, δεδομένου ότι οι ακτίνες γ χρησιμοποιούνται από τις Τράπεζες Οστικών εμφυτευμάτων για αποστείρωση [2]. Επίσης οι ακτίνες γ χρησιμοποιούνται στην ακτινοθεραπεία καρκίνου της στοματικής κοιλότητας. Οι δόσεις που χρησιμοποιήσαμε δεν έφθασαν στα επίπεδα των ακτινοβολιών που χρησιμοποιούνται στις αποστειρώσεις και που αγγίζουν τα kGy, αλλά χρησιμοποιήθηκαν δόσεις μέχρι 3 Gy, ώστε να δούμε τι συμβαίνει στα πρώτα στάδια ακτινοβόλησης.

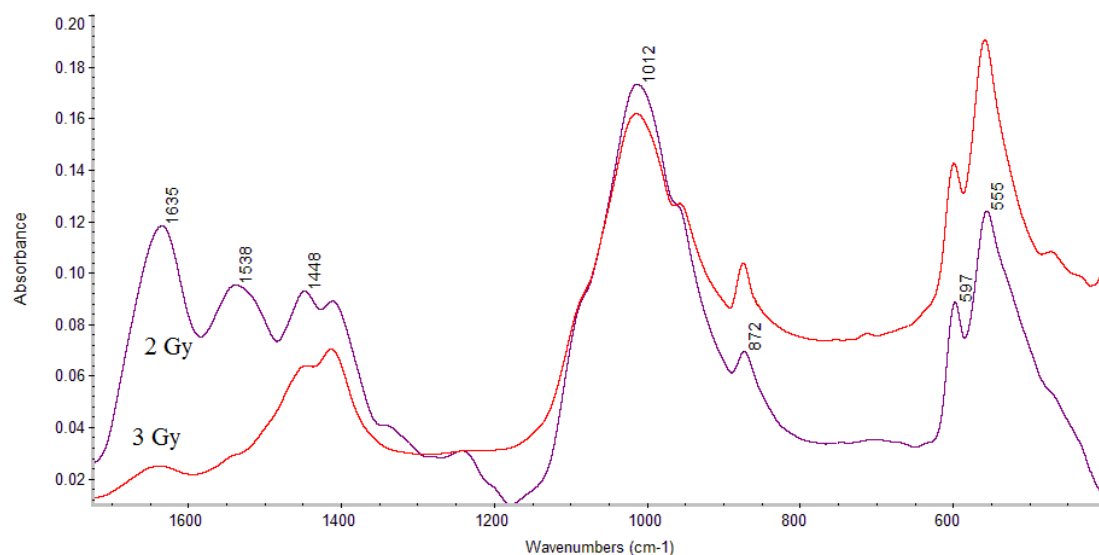
Στο Σχήμα 6.23 δίνονται τα φάσματα δοντιού που ακτινοβολήθηκαν με δόσεις ακτινοβολίας 2 και 3 Gy.



Σχήμα 6.23. : FT-IR φάσματα αδαμαντίνης ακτινοβολημένης με ακτίνες γ και δόσεις ακτινοβολίας 2 και 3 Gy.

Παρατηρείται ότι μετά την ακτινοβόληση για δόση 2 Gy, οι εντάσεις των ταινιών των απορροφήσεων των ομάδων που αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των μορίων του νερού, των αμινομάδων των πρωτεϊνών και των μεθυλενομάδων στην περιοχή 4000-2800 cm⁻¹ αυξάνουν σημαντικά. Συμπεραίνεται δηλαδή ότι στα πρώτα στάδια καταστρέφεται η δομή της αδαμαντίνης και εμφανίζονται οι οργανικές ενώσεις που απαρτίζουν το ικρύωμα πάνω στο οποίο «χτίζεται» η αδαμαντίνη. Επίσης φαίνεται ότι στο φάσμα της αδαμαντίνης οι ταινίες του κολλαγόνου δεν είναι ορατές λόγω του τρόπου ανάπτυξης του υδροξυαπατίτη και όχι λόγω απουσίας. Αυξανόμενη όμως της δόσης ακτινοβολίας από 2 σε 3 Gy οι εντάσεις μειώνονται

σημαντικά. Αυτό δείχνει ότι επειδή οι οργανικές ενώσεις δεν συνδέονται πλέον με υδροξυαπατίτη καταστράφηκαν από την προσπίπτουσα ενέργεια. Η αύξηση των εντάσεων των ταινιών στην περιοχή αυτή δεν μπορεί να συγκριθεί με τα αποτελέσματα της ακτινοβόλησης με Er:YAG επειδή στην δεύτερη περίπτωση η ακτινοβόληση έγινε παρουσία νερού.



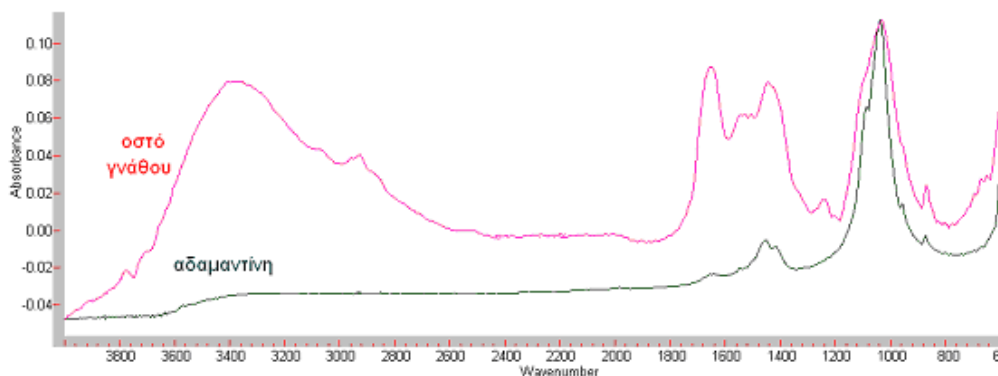
Σχήμα 6.24 : FT-IR φάσματα αδαμαντίνης ακτινοβολημένης με ακτίνες γ και δόσεις ακτινοβολίας 2 και 3 Gy στην περιοχή του φάσματος 1800-400 cm^{-1} .

Από τις μεταβολές των ταινιών στην περιοχή του φάσματος μεταξύ 1800-400 cm^{-1} (Σχήμα 6.24) παρατηρείται, όπως και στην προηγούμενη περιοχή (4000-2800 cm^{-1}) ότι αρχικά καταστρέφονται οι δεσμοί μεταξύ οργανικών ομάδων και υδροξυαπατίτη και στη συνέχεια με αύξηση της δόσης αρχίζει η καταστροφή των οργανικών συστατικών του δοντιού.

Η καταστροφική συνέπεια των υψηλών ενεργειών των ακτίνων γ ήταν μεγαλύτερη στην οστέινη, επειδή είναι πιο πλούσια σε οργανικά συστατικά. Η συμπεριφορά του δοντιού στις ακτινοβολίες δείχνει γιατί τα δόντια, αν καταστραφεί η αδαμαντίνη γίνονται πιο ευάλωτα στα μικρόβια, τα οποία απαιτούν οργανικό περιβάλλον.

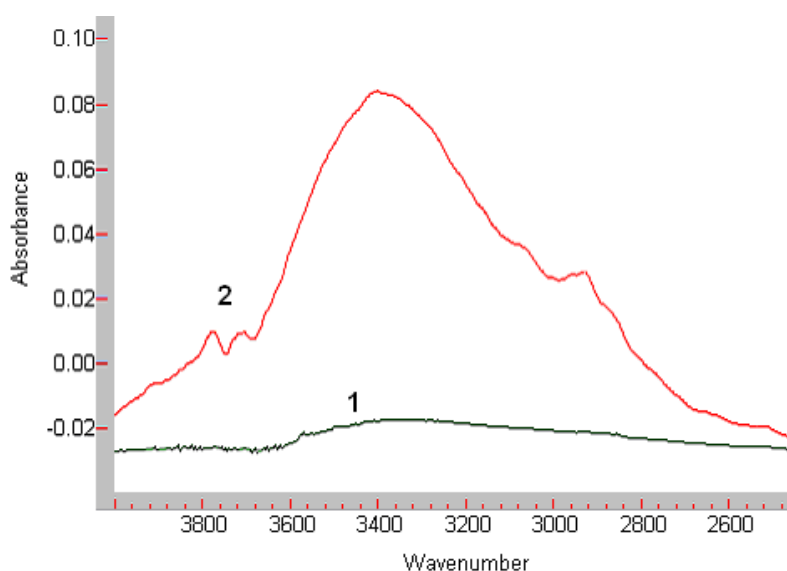
6.6. Σύγκριση μεταξύ αδαμαντίνης και οστού της γνάθου

Στο Σχήμα 6.25 φαίνεται το υπέρυθρο φάσμα με μετασχηματισμό Fourier της μη ακτινοβολημένης αδαμαντίνης και το φάσμα του οστού της γνάθου για την περιοχή 4000 cm^{-1} έως 400 cm^{-1} .



Σχήμα 6.25. : Σύγκριση αδαμαντίνης με το οστό της γνάθου

Όπως φαίνεται από το φάσμα, οι περιοχές που μας ενδιαφέρουν είναι από 3800 cm^{-1} έως 2700 cm^{-1} (Σχήμα 6.26) και από 1800 cm^{-1} έως 400 cm^{-1} (Σχήμα 6.27), όπου και παρουσιάζονται οι κορυφές των χαρακτηριστικών ομάδων της αδαμαντίνης και του οστού. Η περιοχή από 2700 cm^{-1} έως 1800 cm^{-1} δεν περιέχει κορυφές οι οποίες να αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές ομάδες.

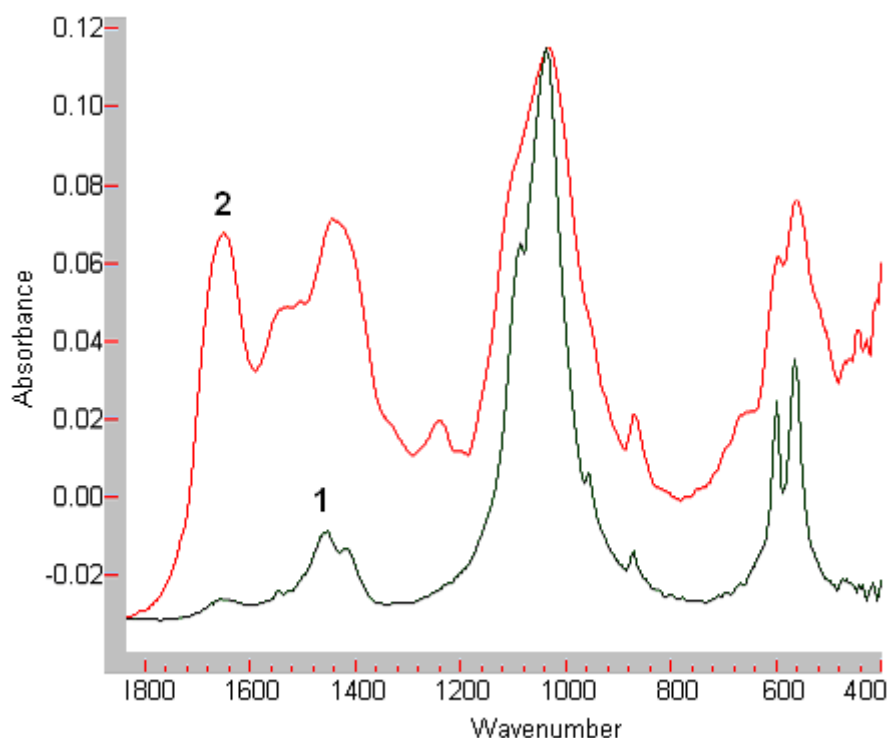


Σχήμα 6.26. : Αδαμαντίνη (1) και οστό στις γνάθου (2) στην περιοχή από 4000 cm^{-1} έως 2500 cm^{-1} .

Στο φάσμα, στην περίπτωση της αδαμαντίνης διακρίνουμε μια πλατιά, αλλά μικρής απορρόφησης κορυφή περίπου στα 3400 cm^{-1} η οποία αντιστοιχεί στα συγκρυσταλλωμένα νερά της αδαμαντίνης. Επίσης υπάρχει άλλη μια κορυφή, η οποία είναι επίσης μικρής απορρόφησης, και εμφανίζεται στα 2934 cm^{-1} . αυτή η κορυφή αποδίδεται στην αντισυμμετρική δόνηση τάσης της ομάδας νCH_2 των πρωτεϊνών της.

Στην περίπτωση του οστού της γνάθου, στην περιοχή από 4000 cm^{-1} έως 2500 cm^{-1} διακρίνουμε μια πλατιά κορυφή στα 3403 cm^{-1} η οποία οφείλεται στις ομάδες OH^- του υδροξυαπατίτη και στα κρυσταλλικά νερά του οστού. Επίσης παρατηρούμε μια μικρότερη κορυφή στα 2931 cm^{-1} η οποία οφείλεται στη αντισυμμετρική δόνηση τάσης της ομάδας $-\text{CH}_2$ του κολλαγόνου του οστού.

Διαπιστώνεται ότι το οστό της γνάθου περιέχει πολύ περισσότερα κρυσταλλικά νερά στη δομή του σε σχέση με την αδαμαντίνη καθώς και πολύ περισσότερες πρωτεΐνες από την αδαμαντίνη αφού οι κορυφές που παρουσιάζει στην περιοχή από 4000 cm^{-1} έως 2500 cm^{-1} είναι πολύ πιο έντονες και ευδιάκριτες από αυτές της αδαμαντίνης.



Σχήμα 6.27. : Αδαμαντίνη (1) και οστό της γνάθου (2) στην περιοχή από 1800 cm^{-1} έως 400 cm^{-1}

Στην περιοχή αυτή (Σχήμα 6.27) οι πρώτες κορυφές που παρατηρούμε εμφανίζονται αφενός μεν στα 1656 cm^{-1} για την αδαμαντίνη και αφετέρου στα 1651 cm^{-1} για το οστό της γνάθου. Οι ταινίες αυτές αποδίδονται στην παρουσία της ομάδας -C=O των πρωτεϊνών (Αμίδια I). Στην αδαμαντίνη, να μεν υπάρχει η κορυφή σ' αυτήν την περιοχή λόγω των κολλαγονούχων πρωτεϊνών αλλά δεν έχει τόσο μεγάλη απορρόφηση σε σχέση με το οστό, του οποίου η κορυφή είναι αρκετά έντονη αφού το κολλαγόνο είναι βασικό συστατικό του.

Η επόμενη κορυφή διακρίνεται στα 1529 cm^{-1} για το οστό και αντιστοιχεί στην ταινία απορρόφησης των αμιδίων II και οφείλεται κατά 60% στη δόνηση κάμψεως εντός του επιπέδου (in-plane) της ομάδας -NH και κατά 40% στη δόνηση τάσεως της ομάδας -CN . Η ταινία αυτή αποδίδεται στην α-ελικοειδή μορφή του κολλαγόνου. Όπως είναι γνωστό όταν η κορυφή αυτή βρίσκεται στα 1530 cm^{-1} το κολλαγόνο πρέπει να παίρνει ελικοειδή μορφή [36]. Στην περίπτωση της αδαμαντίνης δεν φαίνεται στο φάσμα να υπάρχει κάποια κορυφή στην περιοχή αυτή. Όπως έχουμε σημειώσει και παραπάνω να μεν η αδαμαντίνη έχει πρωτεϊνικό υπόστρωμα αλλά είναι τόσο μικρό που στην συγκεκριμένη περιοχή δεν εμφανίζεται ταινία απορρόφησης.

Οι κορυφές στα 1455 cm^{-1} για την αδαμαντίνη και στα 1445 cm^{-1} για το οστό αποδίδονται στις αντισυμμετρικές δονήσεις κάμψης της μεθυλομάδας -CH_3 και στα ανθρακικά ιόντα τύπου AB.

Η κορυφή στα 1420 cm^{-1} για την αδαμαντίνη αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης των COO^- και στη δόνηση τάσης των ανθρακικών ιόντων $\text{v}_3\text{CO}_3^{2-}$. Εδώ επικρατέστερος είναι ο ανθρακικός απατίτης τύπου AB. Στην περίπτωση του οστού δεν φαίνεται στο φάσμα να υπάρχει κορυφή στη συγκεκριμένη περιοχή πιθανώς λόγω επικάλυψής της από την κορυφή στα 1445 cm^{-1} καθώς είναι αρκετά πλατιά σαν κορυφή.

Λίγο πιο κάτω και συγκεκριμένα στα 1240 cm^{-1} παρατηρείται μια κορυφή για το οστό. Στην κορυφή αυτή αντιστοιχούν οι δονήσεις που οφείλονται στα μόρια της ομάδας -OH του υδροξυαπατίτη καθώς και στη δόνηση τάσης της ομάδα -CN και στη δόνηση κάμψης της ομάδας -NH του πεπτιδικού δεσμού (αμίδια τύπου III). Για την περίπτωση της αδαμαντίνης δεν φαίνεται να υπάρχει κορυφή στην περιοχή αυτή. Εφ' όσον στην περιοχή των 1240 cm^{-1} εμφανίζεται η ταινία απορρόφησης της ομάδας

των amide III και λόγω του γεγονότος ότι η αδαμαντίνη έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες και είναι λογικό να μην φαίνεται κάποια κορυφή στην περιοχή αυτή.

Οι ώμοι που σχηματίζονται στην περιοχή των 1090 cm^{-1} αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης $\nu_3\text{PO}_4^{3-}$ των φωσφορικών ιόντων του υδροξυαπατίτη. Οι έντονες κορυφές στα 1040 cm^{-1} για την αδαμαντίνη και στα 1034 cm^{-1} για το οστό αποδίδονται στην αντισυμμετρική δόνηση τάσης $\nu_3\text{PO}_4^{3-}$ της ομάδας $-\text{PO}$ των φωσφορικών ιόντων του υδροξυαπατίτη.

Η κορυφή στα 874 cm^{-1} για την αδαμαντίνη και στα 872 cm^{-1} για το οστό οφείλεται cm^{-1} στην δόνηση τάσης των ανθρακικών ιόντων $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$. Στην συγκεκριμένη περίπτωση επικρατεί ο υδροξυαπατίτης τύπου B όπου τα ανθρακικά ιόντα έχουν αντικαταστήσει τα PO_4^{3-} .

Οι επόμενες κορυφές που παρατηρούμε στο φάσμα μας, είναι στα 603 cm^{-1} για την αδαμαντίνη και στα 599 cm^{-1} για το οστό και αντιστοιχούν στην τριπλά εκφυλισμένη δόνηση τάσης των φωσφορικών $\nu_4\text{PO}_4^{3-}$ (O–P–O).

Οι κορυφές στα 567 cm^{-1} για την αδαμαντίνη και στα 563 cm^{-1} για το οστό της γνάθου αντιστοιχούν επίσης στην τριπλά εκφυλισμένη δόνηση τάσης των φωσφορικών $\nu_4\text{PO}_4^{3-}$ (O–P–O).

Τέλος οι κορυφές στα 470 cm^{-1} για την αδαμαντίνη και στα 447 cm^{-1} για το οστό αντιστοιχούν στη διπλά εκφυλισμένη δόνηση κάμψης των φωσφορικών $\delta_2\text{PO}_4^{3-}$ (O–P–O). Η μετατόπιση της ταινίας κατά 23 cm^{-1} προς μικρότερους κυματαριθμούς δηλώνει ότι το οστό της γνάθου έχει συμμετρία C_{2v} , ενώ της αδαμαντίνης $\text{quasi-}C_{2v}$ (Πίνακας 6.1).

Συμπερασματικά, με βάση τις διαφορετικές ταινίες απορρόφησης που παίρνουμε από το φάσμα, είναι φανερό ότι η αδαμαντίνη έχει πολύ λιγότερες πρωτεΐνες απ' ό,τι το οστό το οποίο περιέχει και αρκετά οργανικά συστατικά εκ των οποίων το περισσότερο είναι κολλαγόνο το οποίο βρίσκεται σε α -ελικοειδή δομή (1651 cm^{-1}). Η παρουσία δε των οργανικών συστατικών επηρεάζει σαφώς την μοριακή δομή.

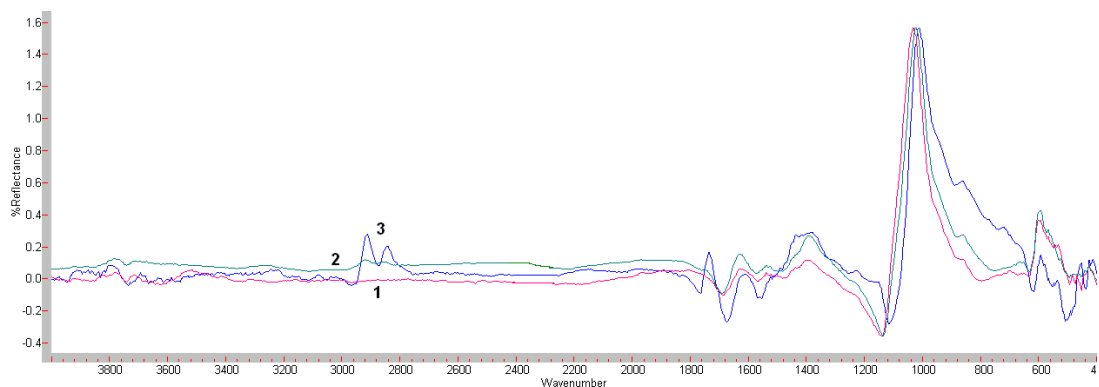
Στον Πίνακα 6.6. δίνονται συγκεντρωτικά οι ταινίες απορρόφησης του υπέρυθρου φάσματος της αδαμαντίνης και του οστού.

Πίνακας 6.6. Δονήσεις των υπέρυθρων φασμάτων (FT-IR) μη ακτινοβολημένης αδαμαντίνης σε σύγκριση με το οστό της γνάθου

Αδαμαντίνη	Οστό της γνάθου	Χαρακτηριστικές ομάδες
Κυματαριθμοί (cm ⁻¹)		
2934	2931	$\nu_{as}CH_2$
1656	1651	$\nu-NH_2$, $-C=O$, Αμίδια I
	1529	$\delta-NH$ in-plane, $\nu-CN$, Αμίδια II
1455	1445	$\delta_{as} CH_3$, AB ανθρακικά
1420		νCOO^- και $\nu_3 CO_3^{2-}$, AB ανθρακικός απατίτης
	1240	$\delta-NH$, $\nu-CN$, Αμίδια III
1088	1105	$\nu_3 PO_4^{3-}$, HA
1040	1034	$\nu_3 PO_4^{3-}$, HA
874	872	$\nu_2 CO_3^{2-}$ B ανθρακικός απατίτης, αντικατάσταση PO_4^{3-} από CO_3^{2-}
603	599	$\nu_4 PO_4^{3-}$, HA
567	563	$\nu_4 PO_4^{3-}$, HA
470	447	$\nu_2 PO_4^{3-}$, HA

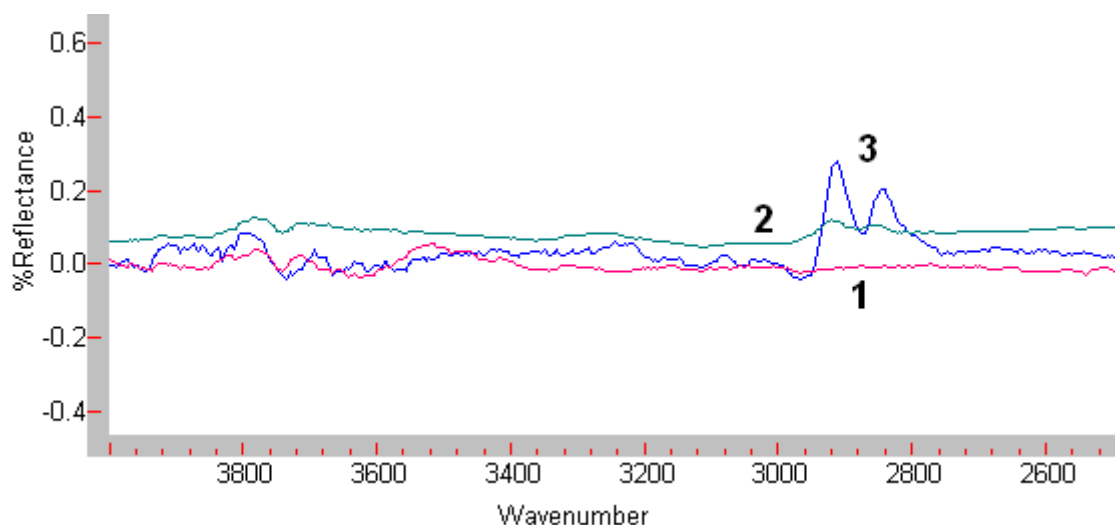
6.7. Σύγκριση αδαμαντίνης με φλοιώδες οστό και ακτινοβολημένο φλοιώδες οστό κατεστραμμένο από οστεοαρθρίτιδα.

Στο Σχήμα 6.28.1 φαίνεται το υπέρυθρο φάσμα με μετασχηματισμό Fourier της μη ακτινοβολημένης αδαμαντίνης στην περιοχή 4000 cm⁻¹ έως 400 cm⁻¹. Το φλοιώδες οστό και το ακτινοβολημένο φλοιώδες οστό το οποίο έχει καταστραφεί από οστεοαρθρίτιδα για την περιοχή από 4000 cm⁻¹ έως 400 cm⁻¹ δίνονται στα Σχήμα 6.28.2 και 6.28.3 αντίστοιχα.



Σχήμα 6.28. : Σύγκριση αδαμαντίνης (1) με φλοιώδες οστό (2) και ακτινοβολημένο φλοιώδες που έχει καταστραφεί από οστεοαρθρίτιδα (3)

Όπως φαίνεται από το φάσμα, οι περιοχές που μας ενδιαφέρουν είναι από 3800 cm^{-1} έως 2700 cm^{-1} (Σχήμα 6.29) και από 1800 cm^{-1} έως 400 cm^{-1} (Σχήμα 6.30), όπου και παρουσιάζονται οι κορυφές των χαρακτηριστικών ομάδων της αδαμαντίνης και του φλοιώδους οστού. Η περιοχή από 2700 cm^{-1} έως 1800 cm^{-1} δεν περιέχει κορυφές οι οποίες να αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές ομάδες.



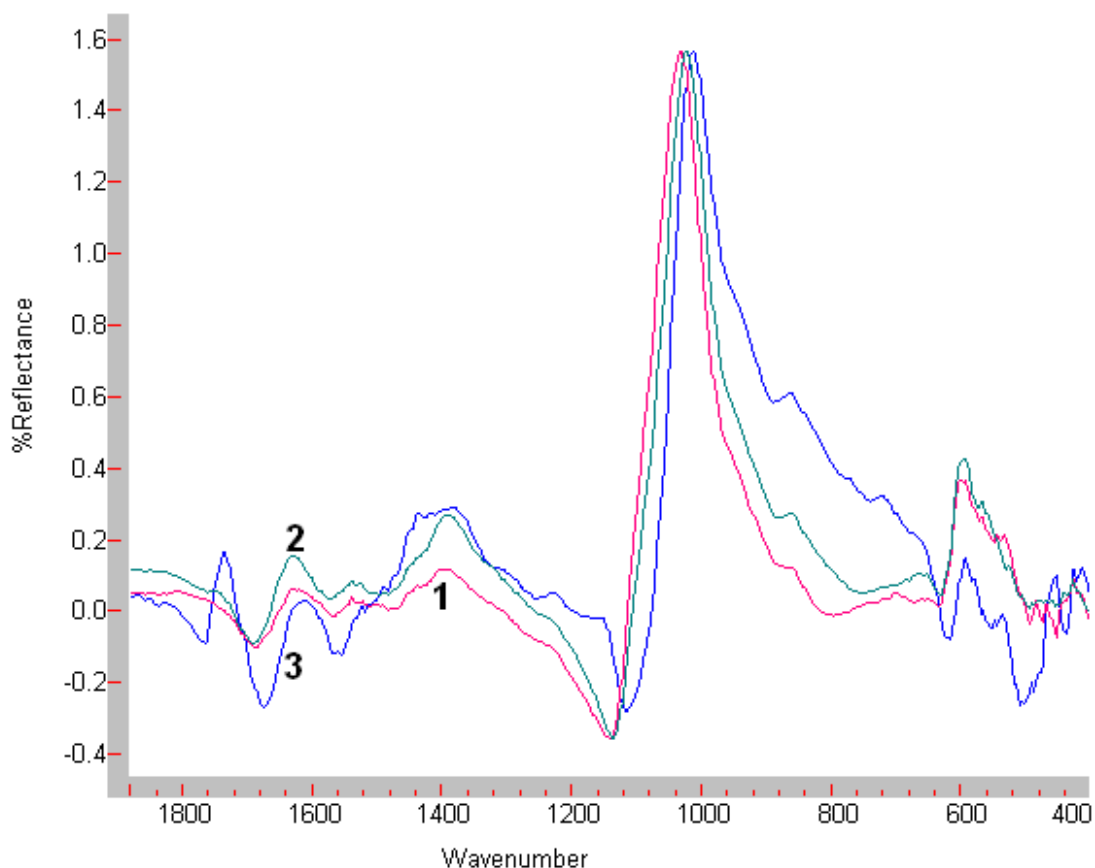
Σχήμα 6.29. : FT-IR φάσματα **1:** Αδαμαντίνης, **2:** φλοιώδους οστού και **3:** ακτινοβολημένο φλοιώδες οστό κατεστραμμένο από οστεοαρθρίτιδα στην περιοχή από 4000 cm^{-1} έως 2500 cm^{-1}

Στο παραπάνω φάσμα (Σχήμα 6.29) παρατηρούμε ότι δεν παρουσιάζονται κορυφές στην περιοχή των 3400 cm^{-1} όπως και αναμενόταν, καθότι στην περιοχή αυτή παρουσιάζονται οι κορυφές των κρυσταλλικών νερών τόσο της αδαμαντίνης όσο και του οστού. Πιθανόν αυτό το γεγονός να σημαίνει ότι τόσο το οστό όσο και το

δόντι στερούνταν πολλών κρυσταλλικών νερών στη δομή τους οπότε και τέτοιες ποσότητες δεν εμφανίζονται στο φάσμα.

Οι επόμενες κορυφές που συναντούμε είναι στα 2918 cm^{-1} για το φλοιώδες οστό και στα 2913 cm^{-1} για το ακτινοβολημένο φλοιώδες οστό με οστεοαρθρίτιδα και οφείλονται στις αντισυμμετρικές δονήσεις τάσης των ομάδων $-\text{CH}_2$ των πρωτεϊνών του οστού. Στην περίπτωση της αδαμαντίνης δεν εμφανίζεται κορυφή στην περιοχή αυτή πράγμα το οποίο οφείλεται στο γεγονός ότι η αδαμαντίνη έχει πολύ λιγότερες πρωτεΐνες από το οστό και στη συγκεκριμένη περίπτωση η συγκέντρωσή τους είναι τόσο χαμηλή που δεν εμφανίζεται κορυφή στο φάσμα.

Η κορυφή στα 2843 cm^{-1} για το ακτινοβολημένο φλοιώδες οστό αντιστοιχεί στις συμμετρικές δονήσεις τάσης των ομάδων $-\text{CH}_2$ των πρωτεϊνών του οστού.



Σχήμα 6.30.: Αδαμαντίνη (1), φλοιώδες οστό (2) και ακτινοβολημένο φλοιώδες οστό κατεστραμμένο από οστεοαρθρίτιδα (3) στην περιοχή από 1800 cm^{-1} έως 400 cm^{-1} .

Στην περιοχή του φάσματος που φαίνεται στο Σχήμα 6.30 οι πρώτες κορυφές που συναντούμε είναι μια έντονη κορυφή στα 1738 cm^{-1} για το ακτινοβολημένο φλοιώδες οστό και μια πολύ μικρή κορυφή στα 1748 cm^{-1} για το φλοιώδες οστό. Και

οι δυο κορυφές αποδίδονται στις δονήσεις τάσης της ομάδας $-C=O$ και στις μη ιονισμένες ομάδες $-COOH$ των πρωτεϊνών του οστού [12-15]. Στην περίπτωση της αδαμαντίνης δεν εμφανίζεται κορυφή στην συγκεκριμένη περιοχή. Ναι μεν η αδαμαντίνη έχει πρωτεϊνικό υπόστρωμα αλλά στην περίπτωσή μας δεν υπάρχει κορυφή η οποία να οφείλεται στις ομάδες $-C=O$ και $-COOH$ των πρωτεϊνών.

Οι κορυφές στα 1623 cm^{-1} για την αδαμαντίνη, στα 1628 cm^{-1} για το φλοιώδες οστό και στα 1617 cm^{-1} για το φλοιώδες οστό με οστεοαρθρίτιδα αντιστοιχούν στην παρουσία της ομάδας $-C=O$ του πεπτιδικού δεσμού των πρωτεϊνών (amide I).

Στη συνέχεια παρατηρούμε κορυφές στα 1393 cm^{-1} για την αδαμαντίνη, στα 1390 cm^{-1} για το φλοιώδες οστό και στα 1381 cm^{-1} για το ακτινοβολημένο φλοιώδες οστό με οστεοαρθρίτιδα οι οποίες οφείλονται στις δονήσεις τάσης των ιοντικών ομάδων COO^- των πρωτεϊνών.

Οι έντονες κορυφές που παρουσιάζονται στα 1032 cm^{-1} για την αδαμαντίνη, στα 1023 cm^{-1} για το φλοιώδες οστό και στα 1013 cm^{-1} για το ακτινοβολημένο φλοιώδες οστό με οστεοαρθρίτιδα, αντιστοιχούν στις αντισυμμετρικές δονήσεις τάσης $\nu_3PO_4^{3-}$ της ομάδας $-PO$ των φωσφορικών ιόντων του υδροξυαπατίτη.

Οι κορυφές στην περιοχή των 862 cm^{-1} οφείλονται στις δονήσεις τάσης των ανθρακικών ιόντων $\nu_2CO_3^{2-}$. Στην συγκεκριμένη περίπτωση επικρατεί ο υδροξυαπατίτης τύπου Β όπου τα ανθρακικά ιόντα έχουν αντικαταστήσει τα PO_4^{3-} .

Οι επόμενες κορυφές εμφανίζονται στα 601 cm^{-1} για την αδαμαντίνη, στα 600 cm^{-1} για το φλοιώδες οστό και στα 597 cm^{-1} για το ακτινοβολημένο φλοιώδες οστό αντιστοιχούν στην τριπλά εκφυλισμένη δόνηση τάσης των φωσφορικών $\nu_4PO_4^{3-}$ (O–P–O).

Επίσης εμφανίζεται μια κορυφή στα 461 cm^{-1} για το ακτινοβολημένο φλοιώδες οστό η οποία οφείλεται στην διπλά εκφυλισμένη δόνηση κάμψης των φωσφορικών $\delta_2PO_4^{3-}$ (O–P–O) του υδροξυαπατίτη. Η κορυφή αυτή δεν εμφανίζεται στην περίπτωση της αδαμαντίνης και του φλοιώδους οστού.

Τέλος οι κορυφές στα 426 cm^{-1} για την αδαμαντίνη, στα 424 cm^{-1} για το φλοιώδες οστό και στα 421 cm^{-1} για το ακτινοβολημένο φλοιώδες οστό αντιστοιχούν και αυτές στη διπλά εκφυλισμένη δόνηση κάμψης των φωσφορικών $\delta_2PO_4^{3-}$ (O–P–O).

Με βάση το φάσμα συμπεραίνουμε ότι η αδαμαντίνη έχει πολύ λιγότερες πρωτεΐνες απ' ό,τι το φλοιώδες οστό, είτε ακτινοβολημένο είτε όχι, το οποίο περιέχει και αρκετές πρωτεΐνες εκ των οποίων το περισσότερο είναι κολλαγόνο. Επίσης παρατηρούνται διαφορές και ανάμεσα στο φλοιώδες οστό και στο ακτινοβολημένο φλοιώδες οστό με οστεοαρθρίτιδα. Είναι γεγονός ότι οι ταινίες απορρόφησης του φλοιώδους οστού με οστεοαρθρίτιδα είναι πολύ πιο έντονες από αυτές του φλοιώδους οστού. Αυτό οφείλεται στο ότι η οστεοαρθρίτιδα καταστρέφει μέρος του φλοιώδους οστού με αποτέλεσμα να είμαστε πιο κοντά στο συμπαγές οστό.

Στον Πίνακα 6.7. δίνονται συγκεντρωτικά οι ταινίες απορρόφησης του υπέρυθρου φάσματος της αδαμαντίνης, του φλοιώδους οστού και φλοιώδους οστού κατεστραμμένο από οστεοαρθρίτιδα.

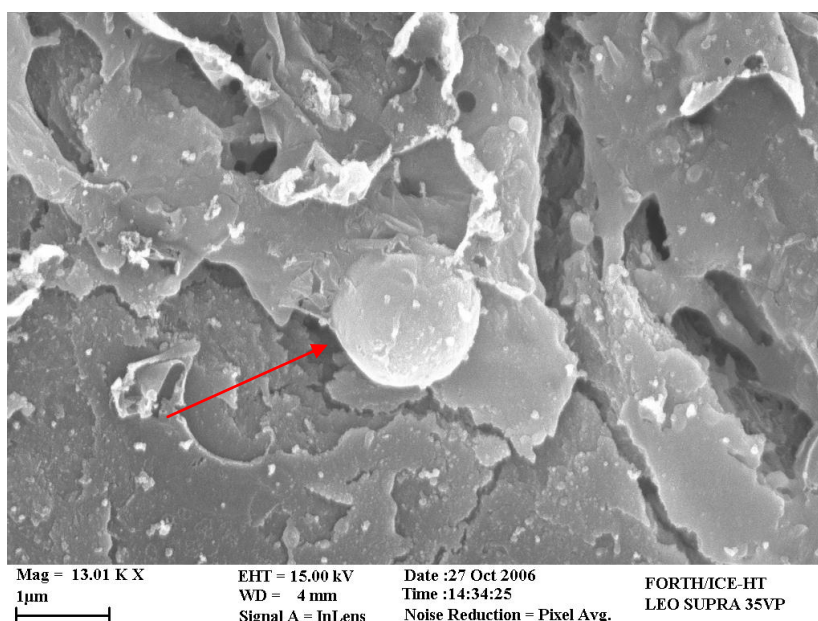
Πίνακας 6.7. Δομήσεις των υπέρυθρων φασμάτων (FT-IR) της αδαμαντίνης σε σύγκριση με φλοιώδες οστό και φλοιώδες που έχει καταστραφεί από οστεοαρθρίτιδα.

Αδαμαντίνη	Φλοιώδες οστό	Φλοιώδες οστό με οστεοαρθρίτιδα	Χαρακτηριστικές ομάδες [42,45]
Κυματαριθμοί (cm⁻¹)			
	2918	2913	$\nu_{as}CH_2$
		2843	ν_sCH_2
	1748	1738	$\nu C=O$, μη ιονισμένο $-COOH$ των πρωτεϊνών
1623	1628	1617	Amide I
1393	1390	1381	νCOO^- των πρωτεϊνών
1032	1023	1013	$\nu_3 PO_4^{3-}$, HA
862	864	862	$\nu_2 CO_3^{2-}$, Β ανθρακικός απατίτης, αντικατάσταση PO_4^{3-} από CO_3^{2-}
601	600	597	$\nu_3 PO_4^{3-}$, HA
		461	$\delta_2 PO_4^{3-}$, HA
426	424	421	$\delta_2 PO_4^{3-}$, HA

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

7.1. Μελέτη της επιφάνειας των δοντιών με SEM

Η χρήση του ηλεκτρονιικού μικροσκοπίου σάρωσης, μέσω των εικόνων υψηλής ανάλυσης, μας παρέχει πληροφορίες ιδιαίτερης σημασίας για την αρχιτεκτονική και την κατάσταση της επιφάνειας της αδαμαντίνης και της οδοντίνης του δοντιού. Στην Εικόνα 7.1 φαίνεται η επιφάνεια του δοντιού, μετά την κοπή με τροχό από αδάμαντα και συνεχή χρήση νερού, ώστε να μην υπερθερμανθεί το δόντι και τακεί.

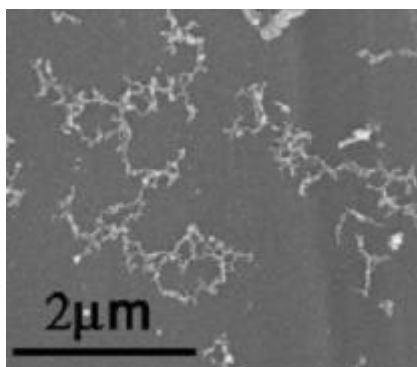


Εικόνα 7.1.: Η Επιφάνεια της αδαμαντίνης και εμφάνιση σχηματισμού νανοκρυστάλλου πάνω στην εναμελίνη

Στην Εικόνα 7.1, πέραν των μικρορωγμών εμφανίζεται μια σφαίρα περίπου 500 nm. Η σφαίρα αυτή αποδίδεται στην εναμελίνη, η οποία ως γνωστόν έχει σφαιρικό σχήμα και αποτελεί τον πυρήνα για την έναρξη σχηματισμού των κρυστάλλων υδροξυαπατίτη, όπως αναμένεται θεωρητικά. Η σφαίρα αυτή δεν μπορεί να θεωρηθεί ότι αποσπάστηκε από την υπόλοιπη μάζα του οστού λόγω τήξης της αδαμαντίνης, επειδή στις συνθήκες του πειράματος δεν αναφέρεται βιβλιογραφικά να

έχουν αντίστοιχη συμπεριφορά. Πρέπει να τονισθεί ότι προσπαθειες που έγιναν για την απόσπασή της δεν έδειξαν να είναι επιφανειακή.

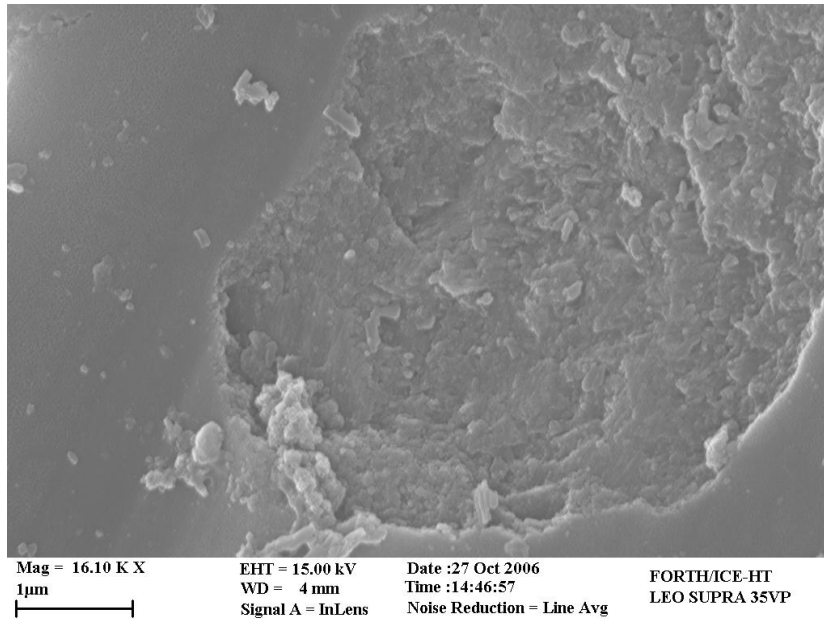
Στην Εικόνα 7.2 φαίνεται η επιφάνεια της οδοντίνης με μερικά τήγματα, που δημιουργήθηκαν κατά την κοπή με τον αδαμάντινο τροχό. Είναι γνωστό ότι η οδοντίνη επειδή περιέχει περισσότερη οργανική μάζα ως προς την αδαμαντίνη, τήκεται ευκολότερα και επομένως τα τήγματα θα μπορούσαν κατά την ψύξη να λάβουν σφαιρικό σχήμα.



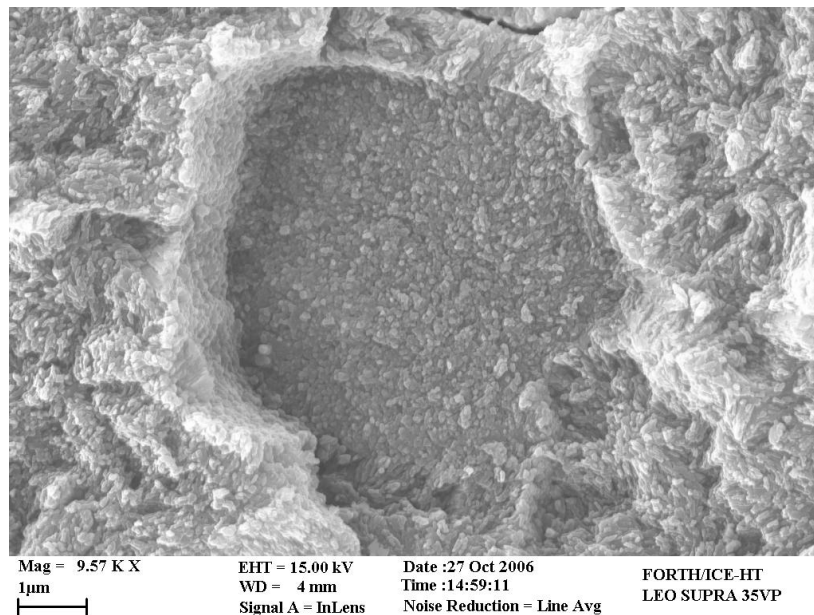
Εικόνα 7.2. : Τήγματα που σχηματίστηκαν κατά την κοπή του δοντιού με αδαμάντινο τροχό.

Παρ' όλα αυτά, από την προσεκτική ανάλυση της Εικόνα 7.2 δεν διαπιστώθηκαν σφαιρικού σχήματος τήγματα, γεγονός που οδηγεί στην παραδοχή ότι η παρατηρούμενη σφαίρα στην Εικόνα 7.1 είναι μέσα στην μάζα του δοντιού.

Αυτή η κατάσταση επιβεβαιώνεται και από το γεγονός ότι ούτε κατά την ακτινοβόληση των δοντιών με laser είτε με χρήση Er:YAG είτε με Nd:YAG, παρατηρήθηκαν κρύσταλλοι τήξης.



Εικόνα 7.3. : Επιφάνεια μη ακτινοβολημένης αδαμαντίνης, όπως λήφθηκε μετά από την κοπή με αδαμαντίνο τροχό με συνεχή παρουσία νερού.

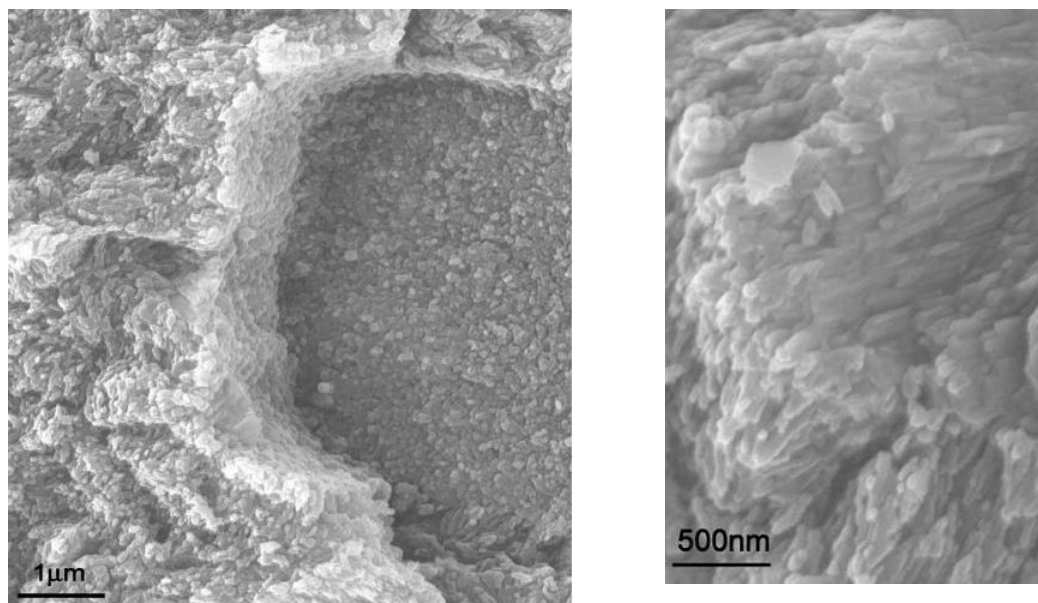


Εικόνα 7.4. : Επιφάνεια ακτινοβολημένης αδαμαντίνης με ενέργεια παλμού laser 80 mJ

Παρατηρούμε ότι μετά την ακτινοβόληση με ενέργεια 80 mJ σχηματίζεται ένας κρατήρας και απομακρύνεται μια ποσότητα της αδαμαντίνης. Λεπτομερέστερη μελέτη της εικόνας δείχνει ότι οι κρύσταλλοι του υδροξυαπατίτη αναπτύσσονται κατά στρώσεις (Εικόνα 7.5).

Στην Εικόνα 7.5.B φαίνεται η ανάπτυξη των κρυστάλλων του υδροξυαπατίτη, οι οποίοι είναι παράλληλοι προς τον άξονα του δοντιού.

Η εικόνα αυτή συμφωνεί με τα θεωρητικά δεδομένα. Αν δε χρησιμοποιηθεί η κλίμακα για την μέτρηση του βάθους, παρατηρούμε ότι η ακτινοβολία δεν προκαλεί απόσπαση υλικού σε βάθος μεγαλύτερο από 1 μm .

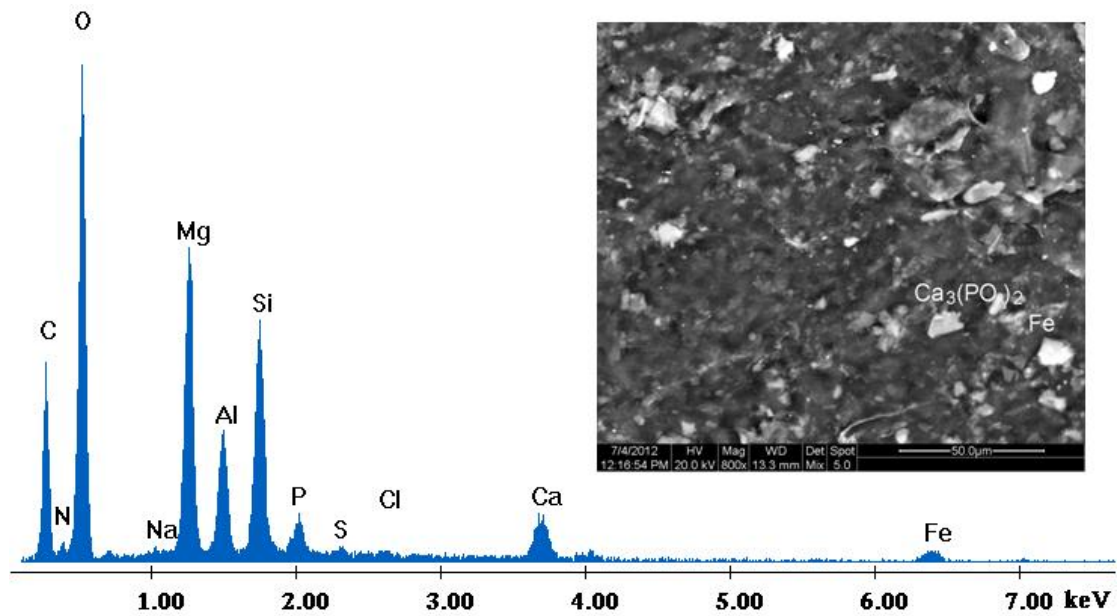


A

B

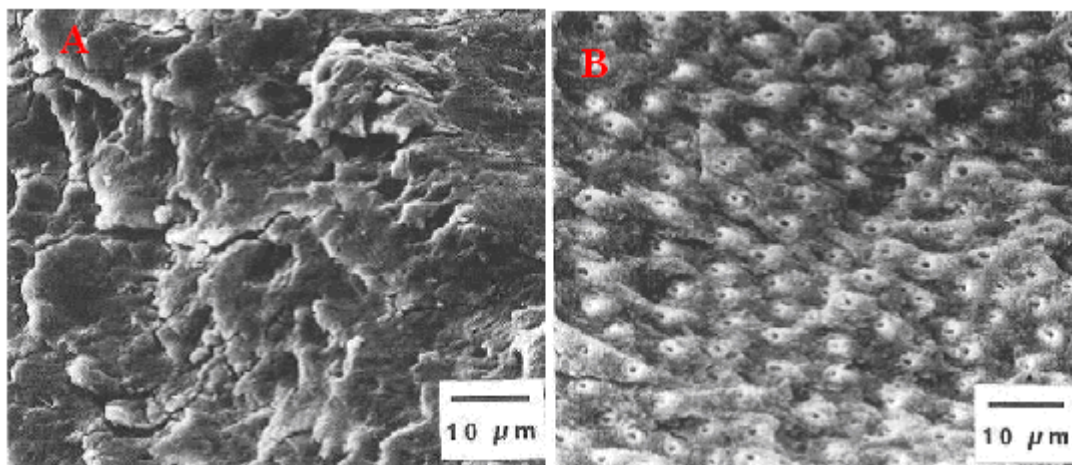
Εικόνα 7.5. : A: SEM απεικόνιση του κρατήρα της αδαμαντίνης που σχηματίστηκε μετά από ακτινοβολία με laser Er:YAG ενέργειας 80 mJ. B: : Κρύσταλλοι υδροξυαπατίτη, όπως φαίνονται στα τοιχώματα του κρατήρα. Η κλίμακα είναι 1 μm .

Στην Εικόνα 7.6 φαίνεται η στοιχειακή ανάλυση του δοντιού, όπως προέκυψε από την ανάλυση SEM. Παρατηρούμε ότι το δόντι αποτελείται από ιόντα χλωρίου, νατρίου, μαγνησίου και είναι πλούσιο σε ασβέστιο, φωσφόρο και οξυγόνο, όπως δείχνουν οι εντάσεις των ταινιών. Αυτό είναι σε συμφωνία με τα όσα προαναφέραμε, αφού ο υδροξυαπατίτης είναι πλούσιος σε ασβέστιο, φωσφόρο και οξυγόνο.



Εικόνα 7.6. : SEM ανάλυση της αδαμαντίνης.

Επί πλέον, η ανάλυση SEM δείχνει ότι γίνεται αντικατάσταση των ιόντων ασβεστίου, από άλλα ιόντα (π.χ. Na) τα οποία σχετίζονται με την διατροφή και τα στοματικά υγρά του ατόμου.

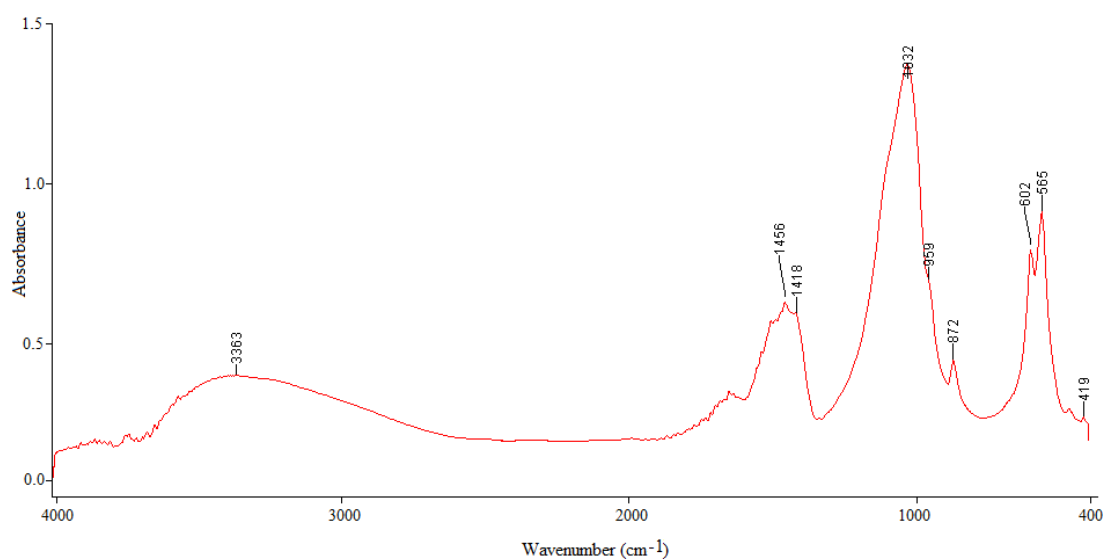


Εικόνα 7.7. : SEM απεικόνιση της επιφάνειας δοντιού. **A**: Επεξεργασία με κλασσικό τροχό και **B** με laser Er:YAG.

Στις εικόνες SEM φαίνεται η επιφάνεια των δοντιών μετά από επεξεργασία με τροχό (αριστερά) και με laser (δεξιά). Παρατηρείται ότι τα laser δίνουν μια πιο ομοιογενή και αδρή εικόνα, ενώ παράλληλα οι ρωγμές που προκαλούνται στο βάθος της αδαμαντίνης είναι σχεδόν μηδαμινές. Στη συμπεριφορά αυτή αποδίδεται και η καλύτερη δέσμευση της συγκολλητικής ουσίας κατά την έμφραξη του δοντιού.

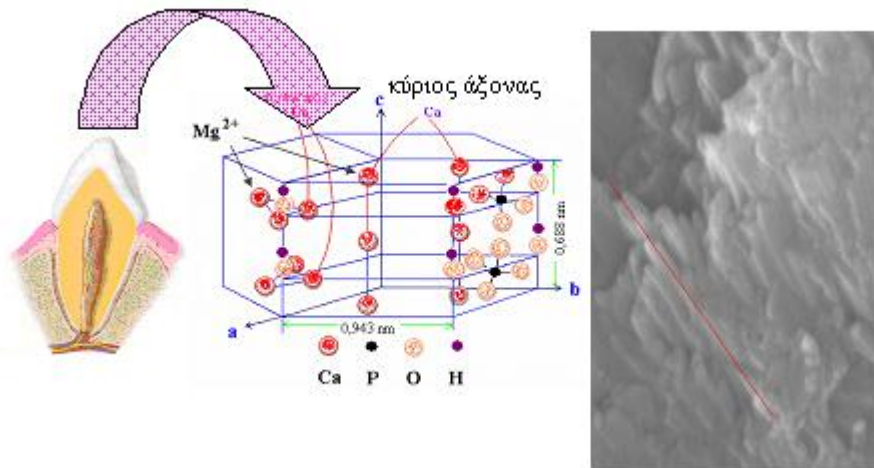
7.2. Συνθετικός υδροξυαπατίτης

Προκειμένου να αντιμετωπίσουμε τα προβλήματα της υγείας των δοντιών και να βρούμε τρόπο αντικατάστασης του υδροξυαπατίτη της αδαμαντίνης προβήκαμε στη σύνθεση υδροξυαπατίτη που να προσεγγίζει καλύτερα στην δομή του βιολογικού υδροξυαπατίτη [57-59]. Στο Σχήμα 7.1 φαίνεται το FT-IR φάσμα συνθετικού υδροξυαπατίτη, που παρασκευάστηκε σε θερμοκρασία 60 °C από την ομάδα του Μ Okazaki για σύνθεση οστού για γναθοπροσωπικές επεμβάσεις.



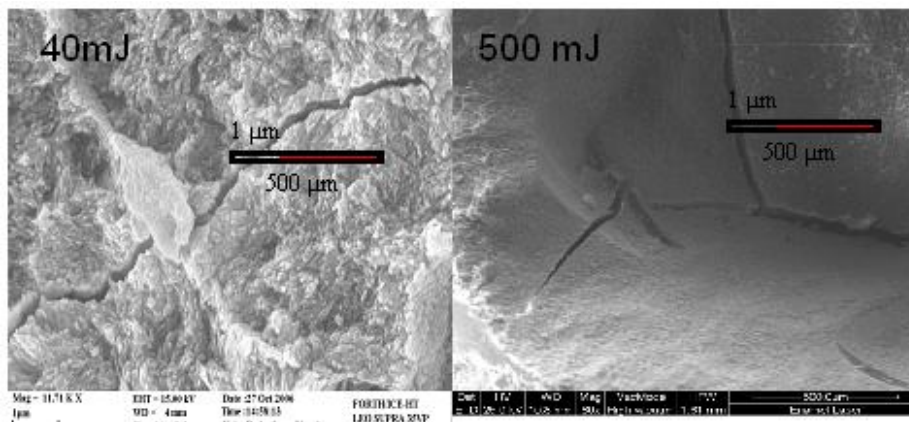
Σχήμα 7.1 : FT-IR φάσμα συνθετικού ΗΑ σε θερμοκρασία 60 °C.

Στην Εικόνα 7.8 δίνεται η μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού συνθετικού υδροξυαπατίτη. Η παρουσία των ιόντων μαγνησίου για την καλύτερη προσέγγιση στον βιολογικό απατίτη επιβεβαιώνει ότι η ποσότητα των ιόντων μαγνησίου όπως λήφθηκε στην στοιχειακή ανάλυση SEM δεν είναι τυχαία, αλλά επιβεβλημένη. Η ανάπτυξη των κρυστάλλων φαίνεται να συμφωνεί με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, όπου γίνεται παράλληλα με την διεύθετη των αδαμαντινικών πρισμάτων [11].



Εικόνα 7.8. : **Αριστερά:** Ανάλυση με ακτίνες X της δομής τεχνητού υδροξυαπατίτη, όπως παρασκευάστηκε από τον M Okazaki. **Δεξιά:** Ανάπτυξη φυσικού υδροξυαπατίτη [59].

Στην Εικόνα 7.9 φαίνεται η επίδραση της έντασης της ενέργεια ακτινοβολίας στην επιφάνεια του δοντιού. Από την σύγκριση των εικόνων παρατηρείται ότι η αύξηση της ενέργειας από 40 mJ σε 500 mJ προκαλεί έντονες ρωγμές στην μάζα του δοντιού.



Εικόνα 7.9. : SEM απεικόνιση της επιφάνειας του δοντιού μετά από ακτινοβολήση με laser ενέργειας 40 mJ και 500 mJ. Οι κλίμακες είναι 1 και 500 μm, αντίστοιχα.

Αν λάβουμε υπόψη ότι οι κλίμακες είναι 1 μm και 500 μm για ακτινοβολήσεις με ενέργειες 40 mJ και 500 mJ, αντίστοιχα, εξάγεται το συμπέρασμα ότι με ενέργεια 40 mJ η ρωγμή είναι της τάξεως των μερικών νανο-μέτρων, ενώ για ενέργεια 500 mJ η ρωγμή είναι της τάξεως του μικρο-μέτρου, δηλαδή 10^3 φορές μεγαλύτερη. Αυτό σημαίνει ότι σε μεγάλες ενέργειες μπορεί να καταστραφεί σημαντικά το δόντι και να επηρεαστεί την αντοχή του. Η παρατήρηση αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο οδοντίατρος πρέπει να εξασκηθεί πριν χρησιμοποιήσει τα lasers στους ασθενείς.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier σε συνδυασμό με την μικροσκοπία σάρωσης, SEM-EDEX, για την μελέτη της επίδρασης των ακτίνων γ, laser Er:YAG και Nd:YAG στην δομή της αδαμαντίνης και της οδοντίνης.

Από τα υπέρυθρα φάσματα διαπιστώθηκε ότι πράγματι η οστεΐνη και κατόπιν η οδοντίνη περιέχουν μεγαλύτερο ποσοστό οργανικής ύλης, που προέρχεται από κολλαγονούχες και μη κολλαγονούχες πρωτεΐνες, σε συμφωνία με τα όσα αναφέρονται βιβλιογραφικά.

Αύξηση της ενέργειας ακτινοβολίας των laser Er:YAG και Nd:YAG επιφέρουν μεγαλύτερη μεταβολή στην δομή των δοντιών, κυρίως στην οργανική μάζα.

Κατά την ακτινοβόληση της αδαμαντίνης απουσία και παρουσία νερού, διαπιστώθηκε ότι για ενέργεια ακτινοβόλησης 40 mJ η αδαμαντίνη συγκρατεί νερό, το οποίο συγκρυσταλλώνεται με τον υδροξυαπατίτη. Το φαινόμενο αποδίδεται στο γεγονός ότι το νερό απορροφάται αρχικά από την αδαμαντίνη και στη συνέχεια συνδέεται με ασθενείς δεσμούς υδρογόνου με τον υδροξυαπατίτη της αδαμαντίνης.

Διαπιστώνεται επίσης ότι ο υδροξυαπατίτης της οδοντίνης περιέχει κολλαγόνο τύπου I. Το συμπέρασμα αυτό φαίνεται από το γεγονός ότι μετά την ακτινοβόληση με Nd:YAG εμφανίζονται στα υπέρυθρα φάσματα ταινίες απορρόφησης, που αποδίδονται στις αμινομάδες του κολλαγόνου.

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η ακτινοβόληση τόσο της αδαμαντίνης όσο και της οδοντίνης με ακτινοβολία laser Er:YAG και Nd:YAG, αντίστοιχα προκαλεί μεταβολές τόσο στα οργανικά όσο και στα ανόργανα συστατικά του δοντιού. Οι μεταβολές αυτές, συγκρινόμενες με βιβλιογραφικά δεδομένα φαίνεται ότι δεν επηρεάζουν την αντοχή των δοντιών και επομένως μπορούν να χρησιμοποιηθούν με ασφάλεια για οδοντικές θεραπείες.

Από τις αναλύσεις των SEM φωτογραφιών φάνηκε σε νανο-κλίμακα η ανάπτυξη των δοντιών. Ο υδροξυαπατίτης των δοντιών αναπτύσσεται κατά ομοιογενή στρώματα, η δε ανάπτυξη των κρυστάλλων ακολουθεί κατεύθυνση προς τον άξονα των δοντιών.

Επίσης με βάση τη SEM ανάλυση της αδαμαντίνης, για τη σύσταση του υδροξυαπατίτη, προκύπτει ότι εκτός των ιόντων ασβεστίου περιέχονται στους κρυστάλλους και άλλα ιόντα, όπως μαγνησίου, νατρίου και πυριτίου. Τα χαλασμένα δόντια περιείχαν και σίδηρο.

Από τις Εικόνες SEM φαίνεται ότι τα lasers προκαλούν μεγαλύτερη αδροποίηση και μικρότερες ρηγματώσεις στην επεξεργασμένη επιφάνεια των δοντιών ως προς τον κλασσικό τροχό.

Τέλος, από την SEM ανάλυση προέκυψε ότι σε μεγάλες ενέργειες προκαλούνται ρωγμές μεγάλου ανοίγματος στην μάζα του δοντιού, γεγονός που μπορεί να μειώσει τις μηχανικές ιδιότητες του δοντιού και να το καταστήσει περισσότερο θραυστό. Η τελική αυτή παρατήρηση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο οδοντίατρος-χρήστης των laser θα πρέπει να εξασκηθεί πολύ καλά πριν το χρησιμοποιήσει σε ασθενείς.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ζ. Μαντζαβίνος, Ι. Βρότσος, *Κλινική Περιοδοντολογία*, Αθήνα, 2002.
2. Ι. Αναστασοπούλου, *Ακτινοχημεία, Χημεία ελευθέρων ριζών, Εφαρμογές στην Βιομηχανία, Περιβάλλον, Βιολογία*, Αθήνα, 2003.
3. Θ. Θεοφανίδης, Ι. Αναστασοπούλου, *Φασματοσκοπία Δονήσεων – Συμμετρία*, Αθήνα, ΕΜΠ, 1998.
4. R. Convisar, *Principles and Practice of Laser Dentistry*, Elsevier, 1st Edition, 2010.
5. Β. Χρ. Δρούκας, *Λειτουργία και δυσλειτουργία του στοματογναθικού συστήματος*, Εκδόσεις Παρισιάνου, 1996.
6. Α.Β. Κωνσταντινίδης, *Περιοδοντολογία*, Τόμος Α, Θεσσαλονίκη, Ιδιωτική Έκδοση, 2003.
7. Εμμ. Στασινόπουλος, *Οδοντική παθολογία και Θεραπευτική*, Τόμος Α', Ιστολογία, Αθήνα, 1982.
8. Φ. Μήτσης, *Οδοντική ιστολογία και εμβριολογία*, 2^η Έκδοση, Εκδόσεις, Παρισιάνος, Αθήνα, 1982.
9. C. Andrescescu, *Compozitia si structura dintelui*, Ed. Cerma, Bucuresti, 1991.
10. A. Andronescu, *Anatomia dezvoltarii omului. Embriologie medicala*, Ed. Medicala, Bucuresti, 1987
11. D. J. Chadwick and G. Cardew, *Dental Enamel*, Proceedings, Ciba Foundation Symposium, John Wiley & Sons, 1997.
12. Μ. Πετρά, *Μελέτη της εξέλιξης και γήρανσης των οστών με υπέρυθρη και μικρο-υπέρυθρη φασματοσκοπία. Σύγκριση με παθολογικά οστά και υποκατάστατα οστών*, Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, 2003
13. Μ. Petra, J. Anstassopoulou, D. Yfantis & T. Theophanides, *FT-IR spectra of human Bones*, in *Spectroscopy of biological molecules: New Directions*, (eds. J. Greve, G.J. Puppels, C. Otto), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999, pp 55.

14. M. Petra, J. Anastassopoulou, A. Dovas, D.Yfantis and T. Theophanides, *Aging of human bones. An infrared study*, *Metal Ion Biol. Med.* 6:736, 2000.
15. M. Petra, J. Anastassopoulou, T. Theologis & T. Theophanides, *Synchrotron micro-FT-IR spectroscopic evaluation of normal paediatric human bone*, *J. Mol Structure*, 78: 101, 2005.
16. Anastassopoulou J, *Free radicals in biology and medicine*, Asian Chemistry Letters, 2: 1-5, 1998.
17. J Anastassopoulou, OH radicals as inorganic bioactivators”, in *Spectroscopy of Inorganic Bioactivators*, (ed., T. Theophanides), D. Reidel Publishing Co, Dordrecht, Holland, p. 273,1989
18. C. von Sonntag, *The Chemical Basis of Radiation Biology*, Taylor & Francis, 1987.
19. O. Svelto, Γ.Α. Κουρούκλης – Α.Α. Σεραφεινήδης (Μετάφραση και Επιμέλεια) *Αρχές των Lasers*, 2^η Έκδοση, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, 1986.
20. C. Delfino, W. Souza-Zaroni, S. Corona, J. Pecora, R. Palma-Dibb. *Effect of Er:YAG laser energy on the morphology of enamel/adhesive system interface*, *Applied Surface Science* 252 : 8476–8481, 2006.
21. Matwychuk MJ. *Diagnostic Challenges of Neuropathic Tooth Pain*, J Canadian Dental Association. 70(5):542-546, 2004.
22. Θ. Θεοφανίδης και Ι. Αναστασοπούλου, *Φασματοσκοπία - Συμμετρία*, Αθήνα ΕΜΠ, επανέκδοση 2001
23. T. Theophanides, *Infrared and Raman Spectra of Biological Molecular Spectroscopy Inorganic Bioactivators*, D. Reidel Publishing Co, Dordrecht, Holland, 1989.
24. P.R. Griffiths, *Fourier Transform Spectroscopy – Laboratory Methods in Infrared Spectroscopy*, Heyden & son Ltd, 1972.
25. Graham Currell, *Analytical Instrumentation – Performance, Characteristics and Quality*, John Wiley & sons Ltd, England
26. SEM, <http://www2.eng.cam.ac.uk/~bcb/history.htm>
27. Metals Handbook, Edited by J.R. Davis – *The Materials Information Society*, 1998.
28. Hugh D. Young, *Physics*, Addison – Wesley Publishing Company, 8th Edition, 1992.

29. G.E. Tiznado-Orozco, R. Garcia-Garcia, J. Reyes-Gasga, *Structural and thermal behavior of carious and sound powders of human tooth enamel and dentine*, J. Phys. D: App Phys, 42 : 235408, 2009
30. J Kolmas, E Kalinowski, A Wojtowicz, W Kolodziejski, Mid-infrared reflectance microspectroscopy of human molars: Chemical comparison of the dentin–enamel junction with the adjacent tissues, *J. Mol. Struct*, 966: 113–121, 2010.
31. I. Mamarelis, K. Pissaridi, V. Dritsa, P. Kotileas, V. Tsiligiris, J. Anastassopoulou, Oxidative stress and atherogenesis. An FT-IR spectroscopic study, *In Vivo*, 24: 883-888, 2010.
32. Ι. Μαμαρέλης, Π. Κοτιλέας, Β. Τσιλιγγίρης, Β. Τζιλαλής, Κ. Πισσαρίδη, Β. Δρίτσα και Ι. Αναστασοπούλου, *Υπεροξειδωση των καρωτίδων αρτηριών κατά το οξειδωτικό στρες. FT-IR φασματοσκοπική μελέτη*, Ελληνική Καρδιολογική Επιθεώρηση, 52: 117-123, 2011.
33. I. Mamarelis, K. Pissaridi, V. Dritsa, E. Koutoulakis, C. Cotoulas, P. Kotileas, V. Tsiligiris, V. Tzilalis, P. Xaplanteris, K. Lazaridis, J. Anastassopoulou, *The effect of molybdenoenzymes on atherosclerotic hyperuricaemic patients*, In Coronary Artery Disease : 2011 Update: from Prevention to intervention (Eds. B S. Lewis, M Y. Flugelman, D A. Halon) MEDIMOND, International Proceedings, *monduzzi editore*, Bologna, (Italy) 2011, pp. 83-91
34. J. Anastassopoulou, P. Kolovou, A. Mavrogenis, *Bone and Cancer. A synchrotron micro- infrared study*, in Metal Ions Biol Medic, Eds. Ph Collery, I. Maynard, T. Theophanides, L. Khassanova, T. Collery, John Libbey, Eurotext, 10: 210-213, 2008.
35. J. Anastassopoulou, M. Kyrakidou, AE Mavrogenis, PJ Papagelopoulos & T. Theophanides, *Demineralization of bones due to breast cancer metastasis: an Infrared study*, Met. Ions Biol. Med. 11:123, 2011.
36. V. Dritsa, *FT-IR Spectroscopy in Medicine*, In: Infrared Spectroscopy - Life and Biomedical Sciences, (Ed. T. Theophanides), 271-288, 2012.
37. Miller LM, Vairavamurthy V, Chance MR, Mendelsohn R, Paschalis EP, Betts F, Boskey AL. *In situ analysis of mineral content and crystallinity in bone using infrared micro-spectroscopy of the $\nu_4\text{PO}_4^{3-}$ vibration*. Biochimica et Biophysics Acta 1527 :11 – 19, 2001.
38. R. A, Nyquist and R. O, Kagel, *Infrared spectra of inorganic compounds*, Academic Press, New York, 1971.

39. L.J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Wiley, New York, 1958 .
40. T. Theophanides, *Infrared and Raman Spectra of Biological Molecular Spectroscopy Inorganic Bioactivators*, D. Reidel Publishing Co, Dordrecht, Holland, 1989.
41. T. Theophanides, *Fourier transform infrared spectroscopy*, D. Reidel Publishing Co, Dordrecht/Boston/Mancester, 1984.
42. Π. Κολοβού, *Επίδραση των ακτινοβολιών στην γήρανση των οστών - Ο ρόλος των ελευθέρων ριζών*, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., 2008.
43. D. Voet, J. G. Voet, *Biochemistry*, 2nd edition, John Wiley & Sons, 1995
44. L. Stryer, *Biochemistry*, 4th Edition, Freeman and company, New York, 2002
45. P. Kolovou and J. Anastassopoulou, “Synchrotron FT-IR spectroscopy of human bones. The effect of aging”. *Brilliant Light in Life and Material Sciences*, Eds. V. Tsakanov and H. Wiedemann, Springer, pp. 267-272, 2007.
46. T. Theophanides, J.P. Angiboust and M. Manfait, “Protein and Nucleic Acid Conformational Changes”, *Spectroscopic and Structural Studies of Biomaterials, I. Proteins*, ed., Twardowski, Sigma Press, Wilmslow, UK, p. 3 (1988).
47. M. Okazaki, *F-CO₃²⁻ interaction in IR spectra of fluoridated CO₃-apatites*, *Calc. Tissue Int*, 35:78-81, 1983.
48. H El Feki, C.Rey, M. Vignoles, *Carbonate ions in apatites: infrared investigations in the ν₄CO₃ domain*. *Calc. Tissue Int.*, 49: 269-274, 1991.
49. J. Anastassopoulou, P. Kolovou, P. Papagelopoulos and T. Theophanides, *The Role of β-Antagonists on the Structure of Human Bone - A Spectroscopic Study*, in: *Infrared Spectroscopy - Life and Biomedical Sciences* (Ed. T. Theophanides), 259-271, 2012.
50. D. Sgouros, P. Bohlogyros, D. Mouzakis and J. Anastassopoulou, *The efficacy of Er:YAG laser on the nanostructure of teeth*, ICSAM, 2007
51. T. Theophanides, *Elements de Transition. Proprietes Magnetiques, Spectrales, Optiques*, Universite de Montreal, 1967.
52. T. Theophanides, *Infrared and Raman Spectra of Biological Molecules*, NATO Advanced Study Institute, D. Reidel Publishing Co. Dodrecht, 1978.
53. T. Theophnides, J. Anastassopoulou, Monument damage from environmental pollution of ancient marbles using spectroscopic technologies, In, *Monument damage hazards & rehabilitation technologies*, Eds. M. Kouli, F. Zezza, 2012. p.118.

54. Fowler BO. Infrared studies of apatites. I. Vibrational assignments for calcium, strontium and barium hydroxyapatites utilizing isotopic substitution. *Inorg Chem* 1974; 13: 194-207.
55. J Anastassopoulou and T Theophanides, *An FT-IR spectroscopic Study of Synthetic Apatites Mimicking Biological Apatites, ICSAM 2007*
56. Δ. Σγούρος, Π. Μποχλόγυρος, Ι. Αναστασοπούλου, FT-IR Φασματοσκοπική μελέτη των μεταβολών του δοντιού μετά από επεξεργασία με Er:YAG laser, 1ο Πανελλήνιο Συνέδριο Βιοϋλικών, σελ. 85, 2006.
57. J Anastassopoulou, Th Theophadides, “*An FT-IR Spectroscopic Study of Synthetic Apatites Mimicking Biological Apatites, ISCAM, 2007*”
58. D. Magne, P. Pilet, P. Weiss, G. Daculsi, “*Fourier Transform Infrared Microspectroscopic Investigation of the Maturation of Nonstoichiometric Apatites in Mineralized Tissues : A Horse Dentin Study*”, *Bone*, 29/6 (2001) 547 – 552
59. M Okazaki, *Tooth and Magnesium*, In: *New Perspectives in Magnesium Research, Nutrition and Health*, pp.359-366, October 2006

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΟΡΩΝ

Ablation	Απόσπαση
Acute angle closure glaucoma	Γλαύκωμα ανοιχτής γωνίας
Attenuated Total Reflectance, ATR	Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση
Beam splitter	Διαχωριστής δέσμης
Bending vibration	Δονήση κάμψης ή ψαλλίδισης
Bond constant	Σταθερά του δεσμού
Calorific rays	Θερμικές ακτίνες
Cathode Ray Tube, CRT	Λυχνία καθοδικών ακτίνων
Deconvolution	Λεπτομερής ανάλυση με μαθηματικό διαχωρισμό των ταινιών απορρόφησης
Dispersive spectrometers	Φασματοφωτόμετρα διασποράς
DNA	Δισόξυ νουκλεϊνικό οξύ
Fixed mirror	Σταθερό κάτοπτρο
Higher and lower order	Υψηλή και χαμηλή κατανομή
Infrared-IR	Υπέρυθρη (ακτινοβολία)
Interferogram	Συμβολογράφημα
Interferometer	Συμβολόμετρο
IR-active	Ενεργός στο υπέρυθρο
IR-inactive	Ανενεργός στο υπέρυθρο
Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, Laser	Ενίσχυση φωτός με εξαναγκασμένη εκπομπή ακτινοβολίας
Normal vibrations	Κανονικές δονήσεις
Octahedral	Οκταεδρική διαμόρφωση
Osteoconductive	Οστεοσυνεργός

Osteoinactive	Οστεοαδρανές
Osteoindactive	Οστεογενετικός
Reflecting microscope	Μικροσκόπιο ανάκλασης
Repair genes	Επανορθωτικά γονίδια
Rocking vibration	Δονήση αιώρησης
Scaffold	Ικρύωμα
Scan	Σάρωση φάσματος, αριθμός φασμάτων
Scanning Electron Microscopy, SEM	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης
Scissoring vibration	Δονήση ψαλλίδισης
Secondary Electron, SE	Δευτερογενές ηλεκτρόνιο
Spray	Εκνέφωση
Stretching vibration	Δονήση τάσης
Twisting vibration	Δονήση συστροφής
Ultra violet, UV	Υπεριώδες φως
Wagging vibration	Δονήση σείσης
β -antiparallel sheets	Διαμόρφωση β -αντιπαράλληλων επιπέδων
β -parallel sheets	Διαμόρφωση β -παράλληλων επιπέδων
β -sheet	β -διαμόρφωση
β -turn	β -αναδίπλωση