

**ΜΕΛΕΤΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ  
ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ UV  
ΦΩΤΟΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΩΝ  
ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

**ΓΙΑΝΝΗΣ ΜΠΟΥΝΟΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ-ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ**

**ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ, Ι.Τ.Ε**

*Απρίλιος 2003*

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

|   |    |
|---|----|
| Ευχαριστίες   | 2  |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ: ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>   |    |
| 1.1 Το φαινόμενο της UV φωτοαποδόμησης στα πολυμερή                     | 3  |
| 1.2 Εφαρμογές   | 5  |
| 1.3 Μηχανισμοί φωτοαποδόμησης   | 10 |
| 1.3 Α Φωτοθερμικός μηχανισμός   | 11 |
| 1.3 Β Φωτομηχανικός μηχανισμός  | 14 |
| 1.3 Γ Φωτοχημικός μηχανισμός  | 19 |
| 1.4 Μοντέλα επιφάνειας και μοντέλα όγκου                                | 19 |
| 1.5 Φωτοχημικές αλλαγές κατά τη UV φωτοαποδόμηση πολυμερικών συστημάτων | 20 |
| 1.6 Προβλήματα στη μελέτη των μηχανισμών                                | 21 |
| 1.7 UV φωτοαποδόμηση εμπλουτισμένων πολυμερών σε χρωμοφόρες             | 23 |
| 1.8 Προηγούμενες μελέτες συστημάτων doped-πολυμερών                     | 25 |
| 1.9 Σκοπός της παρούσας μελέτης   | 27 |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>                              |    |
| 2.1 Πειραματικές διατάξεις  | 29 |
| 2.1Α Τεχνική επαγόμενου από λέιζερ φθορισμού                            | 29 |
| 2.1Β Τεχνική της φωτοδιάθλασης δέσμης ανάλυσης                          | 34 |
| 2.2 Δείγματα  | 36 |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>                                |    |
| 3.1 Ταυτοποίηση προϊόντων   | 39 |
| 3.2 Κινητική εξέταση φωτοπροϊόντων στα 248 nm                           | 43 |
| 3.2Α PMMA εμπλουτισμένο σε NapI   | 43 |
| 3.2Β PMMA εμπλουτισμένο σε PhenI  | 48 |
| 3.2Γ PS εμπλουτισμένο σε PhenI  | 49 |
| 3.3 Κινητική εξέταση στα 193nm  | 50 |
| 3.4 Προσδιορισμός ρυθμών αντιδράσεων                                    | 51 |
| 3.5 Εξέταση δομικών αλλαγών   | 57 |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ: ΕΠΕΞΗΓΗΣΗ ΜΟΝΤΕΛΟ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ</b>           |    |
| 4.1 Κύρια προβλήματα  | 60 |
| 4.2 Κατανομή θερμοκρασίας   | 62 |
| 4.3 Επεξήγηση διαφοροποιήσεων στην κινητική προϊόντων R-H               | 66 |
| 4.3Α Επανασύνδεση ελευθέρων ριζών                                       | 67 |
| 4.3Β Θεωρία ελυθερου όγκου  | 69 |
| 4.3Γ Θεωρητικό μοντέλο διαφοροποίησης                                   | 71 |
| 4.4 Επεξήγηση διαφοροποίησης στην κινητική του Nap <sub>2</sub>         | 75 |
| 4.5 Επίδραση απορρόφησης  | 76 |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>                                    |    |
| 5.1 Συμπεράσματα  | 78 |
| Αναφορές  | 80 |

## **Ευχαριστίες:**

Καταρχήν θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Διευθυντή του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ κ. Κ.Φωτάκη που μου έδωσε την ευκαιρία να πραγματοποιήσω αυτήν τη Μεταπτυχιακή εργασία στο Εργαστήριο Μοριακής Δυναμικής καθώς και τους καθηγητές μου στο Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Μ .Ο.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ τις Ε. Ανδρέου και Α.Αθανασίου που είχαν ξεκινήσει αυτό το project και με βοήθησαν για την εξοικείωσή μου στο εργαστήριο και στις τεχνικές. Τις ευχαριστώ τόσο για τον χρόνο που μου αφιέρωσαν και άπογη συνεργασία μας. Επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Δρ Δ.Άγγλο για τις χρήσιμες συζητήσεις σε θέματα φωτοχημείας.

Θα ήταν μεγάλη παράλειψη αν ξεχνούσα την Ομάδα πολυμερών του Ινστιτούτου για τις μετρήσεις του Ιξώδους του PMMA, το Εργαστήριο Υλικών όπου πραγματοποιήσαμε τις μετρήσεις απορρόφησης καθώς και όλο το τεχνικό προσωπικό του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ για την υποστήριξη των πειραμάτων μου.

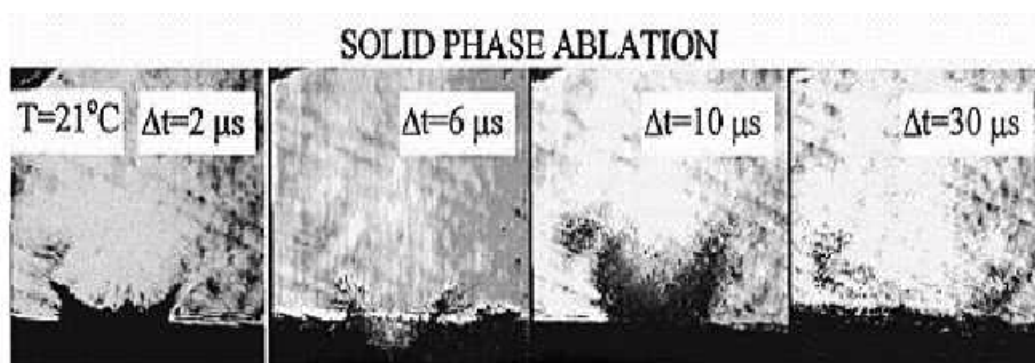
Το κύριο μέρος των ευχαριστιών μου πρέπει να αποδοθεί στον υπεύθυνο Ερευνητή Δρ. Σ.Γεωργίου για την καθοδήγηση και την υποστήριξη του. Η συμβολή του υπήρξε καθοριστική και πολύτιμη.

Τέλος οι μεγαλύτερες ευχαριστίες είναι για αυτούς που δεν κατάλαβαν και πολλά, αλλά πρόσφεραν σχεδόν τα πάντα. Και δε είναι άλλοι από την οικογένεια μου και τους φίλους μου!!

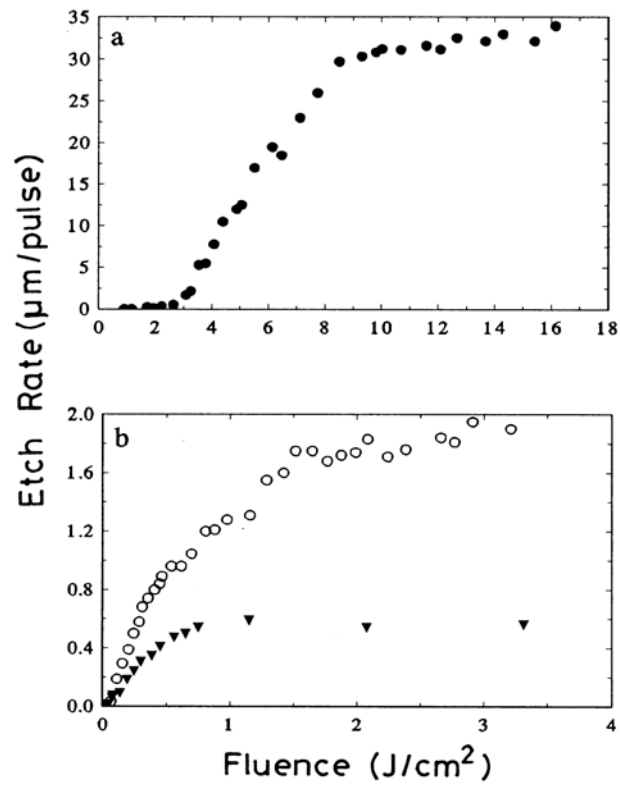
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1.1 Το φαινόμενο της UV φωτοαποδόμησης στα πολυμερή

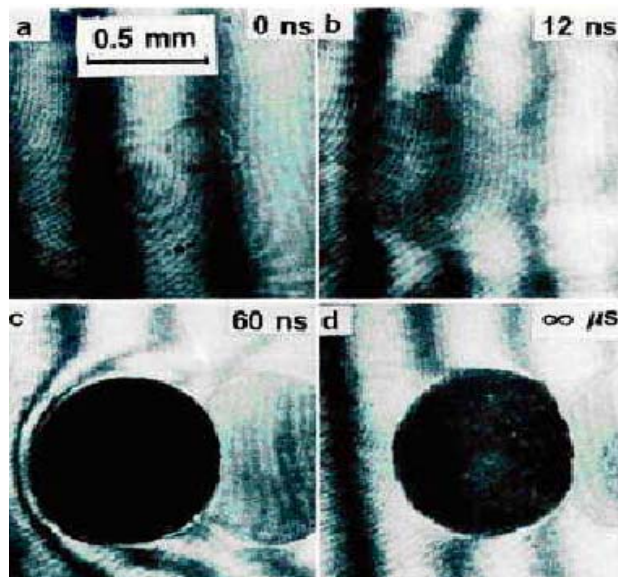
Κατά την ακτινοβολία μοριακών στερεών και υγρών με υψηλής ισχύος laser λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της φωτοαποδόμησης (ablation). Το 1982 έγιναν οι πρώτες αναφορές για το φαινόμενο στα πολυμερή σχεδόν ταυτόχρονα από δύο ερευνητικές ομάδες (από τους Y. Kawamura et al. και R. Srinivasan et al.) [1,2]. Ο Srinivasan [3] χρησιμοποίησε πρώτος τον όρο laser ablation (όπως και ablative photodecomposition), όρος που σήμερα είναι γενικά αποδεκτός. Το πιο προφανές χαρακτηριστικό του φαινομένου είναι η εξαγωγή/εκτίναξη μακροσκοπικής ποσότητας του υλικού (Σχήμα 1.1) σε μία καλά καθορισμένη πυκνότητα ενέργειας (fluence: ενέργεια ανά επιφάνεια, ανά παλμό) του laser, με το σχηματισμό ενός αποτυπώματος βάθους μερικών δεκάδων nm έως και  $\mu\text{m}$ . Συνήθως η ποσότητα του υλικού που απομακρύνεται αυξάνεται καθώς αυξάνεται η πυκνότητα ενέργειας του laser όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.2. Το κατώφλι της πυκνότητας ενέργειας ( $F_0$  ή  $F_{th}$ ) εξαρτάται από το μήκος κύματος και τις ιδιότητες του υλικού και αυξάνεται από μερικές δεκάδες  $\text{mJcm}^{-2}$  μέχρι  $1\text{Jcm}^{-2}$ .



**Σχήμα 1.1:** Διαδικασία εκτίναξης υλικού σε διαφορετικές χρονικές στιγμές για το πολυμερές polyethylene-glycol (PEG) 1000. Κάτω από το σημείο τηξης ένα πυκνό 'σύννεφο' σωματιδίων σχηματίστηκε από την εκτίναξη. Ο σχηματισμός τελειώνει μετά από 30  $\mu\text{s}$



Σχήμα 1.2: Ρυθμός χημικής απόζυσης σε PMMA a)  $\lambda = 308 \text{ nm}$  ( $\bullet$ ), b)  $\lambda = 222 \text{ nm}$  ( $\circ$ ),  $\lambda = 193 \text{ nm}$  ( $\blacktriangledown$ )



Σχήμα 1.3: Επιφάνεια PMMA κατά την διάρκεια ακτινοβολήσης ( $248 \text{ nm}$ ,  $20 \text{ ns}$ ) σε διαφορετικές χρονικές στιγμές της αλληλεπίδρασης

Σ' αυτή τη κατά βάση απλή περιγραφή κρύβονται εξαιρετικά πολύπλοκες φυσικές διεργασίες κυρίως λόγω των πολύ μικρών χρόνων αλληλεπίδρασης 10-100 ns (σχήμα 1.3), των υψηλών εντάσεων του laser, της χημικής πολυπλοκότητας των πολυμερών καθώς και της ανάπτυξης συναφών φαινομένων, όπως η δημιουργία πλάσματος. Η ηλεκτρομαγνητική ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρονική, θερμική, χημική καθώς και μηχανική στο υπόστρωμα. Από την άλλη, υλικό που εκτοξεύεται μπορεί να περιέχει ουδέτερα άτομα ή μόρια, θετικά ή αρνητικά ιόντα, clusters, ηλεκτρόνια [4]. Οι βασικοί μηχανισμοί που έχουν προταθεί για την επεξήγηση της φωτοαποδόμησης των πολυμερών περιγράφονται στο υποκεφάλαιο 1.3.

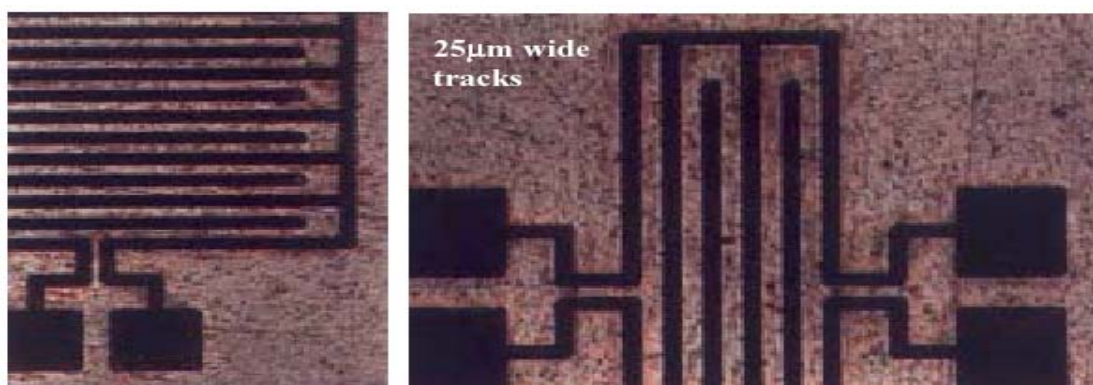
## 1.2 Εφαρμογές

Παράλληλα με τις εκτενείς μηχανιστικές μελέτες διάφορες και εξαιρετικά σημαντικές εφαρμογές του φαινομένου έχουν αναπτυχθεί. Με την χρήση των excimer λέιζερ και των λέιζερ στερεάς κατάστασης έχουν αναπτυχθεί τεχνικές μικροκατεργασίας των υλικών. Η κύρια διαφορά όσον αφορά την μικρομηχανική κατεργασία μεταξύ αυτών των δύο τύπων λέιζερ είναι στα χαρακτηριστικά διάδοσης της δέσμης. Τα excimer λέιζερ, παρουσιάζουν μεγάλη διασπορά στην έξοδο και η δέσμη (χωρικά) περιέχει πολλούς ρυθμούς. Αντίθετα, στα Nd:YAG και στα Ti:sapphire το profile της έντασης της δέσμης προσεγγίζει το Gaussian TEM<sub>00</sub> και συνεπώς παρουσιάζει μεγάλη χωρική συμφωνία. Συνεπώς τα λέιζερ στερεάς κατάστασης μπορούν να εστιαστούν σε μικρότερα spot και είναι καταλληλότερα για την κατεργασία υλικών.

Λόγω της ευρέας χρήσης των excimer λέιζερ, για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος έχουν αναπτυχθεί τεχνικές κατεργασίας υλικών με τη βοήθεια της προβολής μάσκας. Το πρώτο τμήμα αυτού του πειραματικού setup περιέχει έναν ομοιογενοποιητή της δέσμης και το επομένο εστιάζει την δέσμη με τη βοήθεια ενός αντικειμενικού φακού, μέσα από μία μάσκα που ευθύνεται για το σχήμα της κατεργασίας. Η τεχνική της άμεσης κατεργασίας (direct writing or focussing) πλεονεκτεί όσον αφορά την απλότητα της τεχνικής και παράλληλα είναι μία οικονομική τεχνική (απλά και φθηνά οπτικά, κίνηση μόνο δείγματος ή δέσμης) που χρησιμοποιούνται λέιζερ με υψηλούς ρυθμούς επανάληψης. Η τεχνική της προβολής μάσκας πλεονεκτεί στο γεγονός ότι πολλών τύπων δομές, σε περισσότερες διαστάσεις

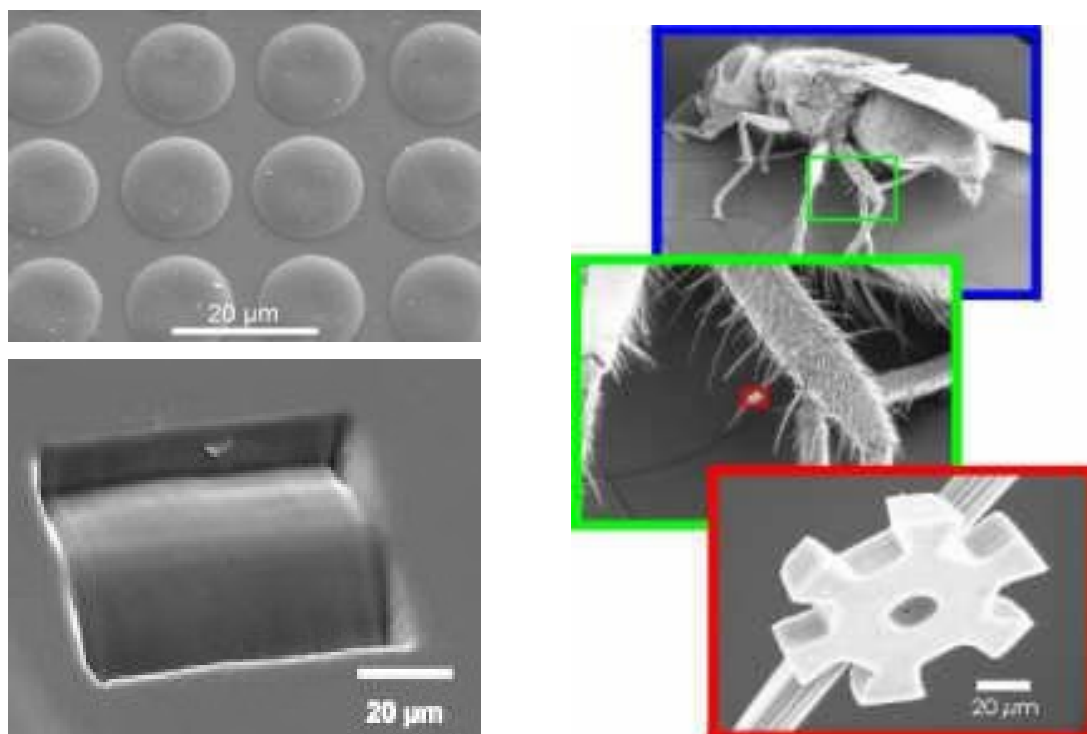
και πολύ γρηγορότερα μπορούν να παραχθούν από το ίδιο σύστημα και τέλος παρέχεται η δυνατότητα χρήσης των μικρότερων μήκων κύματος των excimer λέιζερς, που παρουσιάζουν μεγαλύτερη ακρίβεια και ποιότητα στην κατεργασία. Τα μειονεκτήματα είναι ότι τα αντικειμενικά οπτικά είναι ακριβά και η κατασκευή της μάσκας δεν είναι απλή διαδικασία.

Οι πιο πρόσφατες βιομηχανικές και τεχνολογικές εφαρμογές του φαινομένου [5,6] είναι η δημιουργία ακροφυσίων σε inkjet εκτυπωτές (πολυαμίδιο) και η προετοιμασία και καθαρισμός των τρυπών σε αυτοτελή multi-chips που αποτελούνται από πολυαμίδιο βελτιστοποιώντας τις ταχύτητες απόκρισης των μικροηλεκτρονικών διατάξεων. Η μέθοδος της άμεσης κατεργασίας με λέιζερ χρησιμοποιείται ευρέως έναντι των ακριβότερων και πολυπλοκότερων συμβατικών μεθόδων της απόξυσης και της μικρολιθογραφίας για την ανάπτυξη μικροηλεκτρονικών διατάξεων. Για τις διατάξεις επιπέδου-panel οθονών (FPD: Flat Panel Displays), που αντικαθιστούν ολοένα και περισσότερο τα CRTs, τα λέιζερς βρίσκουν όλο και αυξανόμενη χρήση. Χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τέτοιων διατάξεων οι τεχνικές ‘annealing’ του Πυριτίου με λέιζερ και της διαμόρφωσης δομών που αποτελούνται από στρώματα όπου τα panels τους παρουσιάζουν δομές ηλεκτροδίων. Τέτοιες δομές μπορούν να δημιουργηθούν από την επιλεκτική απομάκρυνση ενός στρώματος Πολυαμιδίου από ένα υποστρώμα Χαλκού [7]. Το απευθείας γράψιμο τέτοιων δομών πάνω σε στρώματα οξειδίου του Ινδίου παρόλο που επέφεραν ικανοποιητικά αποτελέσματα υστερούν λόγω του γεγονότος ότι η ανάπτυξη υποστρωμάτων Ινδίου πάνω σε υπόστρωμα Χαλκού γίνεται με ακριβότερους τρόπους.



**Σχήμα 1.4:** Τομή ηλεκτροδίου κυκλώματος FPD που κατασκευάστηκε από την απόδομηση Πολυαμιδίου (πάνω σε υπόστρωμα χαλκού) με την χρήση της 3<sup>ης</sup> αρμονικής Nd:YAG (335 nm, 0.6 J/cm<sup>2</sup>, με 5 παλμούς).

Μικροκατεργασίες χρησιμοποιώντας την υπεριώδη ακτινοβολία μπορούν να επιτευχθούν εκτός από τα πολυμερή, σε πλαστικά, σε γυαλί, σε μέταλλα και σε συνθετικά υλικά προς την κατασκευή μικροοπτικών στοιχείων (όπως μάσκες, gratings, μικροφακοί και στοιχεία περίθλασης).

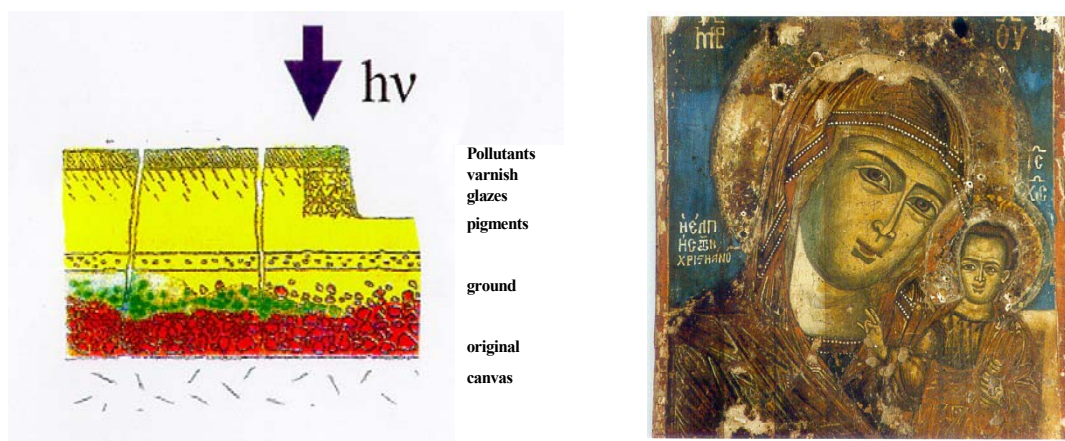


**Σχήμα 1.5:** Laser micromachining σε πολυμερη: Διάταξη μικροφακών πάνω αριστερά σε DPT-doped PMMA χρησιμοποιώντας UV ακτινοβολία στα 308 nm, κάτω αριστερά απεικονίζεται ένας κυλινδρικός φακός. Δεξιά απεικονίζονται πολυπλοκες δομές στην κλίμακα των 20 μm.

Σημαντική ακόμα είναι η συνεισφορά της φωτοαποδόμησης στην αποκατάσταση των έργων τέχνης [8-10]. Όπως έχει δείχθει η ακτινοβολία με excimerer λέιζερ είναι επιτυχής στην απομάκρυνση των ανωτέρων στρώσεων μολυσμένου και οξειδωμένου βερνικιού που συνήθως καλύπτει την επιφάνεια ζωγραφικών έργων τέχνης. Αυτό επιτρέπει την βελτίωση της αισθητικής εικόνας του έργου και περιορίζει την περαιτέρω αποσύνθεση του έργου τέχνης. Επίσης επιζωγραφίσεις μπορούν να απομακρυνθούν με υπεριώδη ακτινοβολία, επιτρέποντας την εμφάνιση επικαλυμένων ζωγραφικών έργων. Τα κύρια πλεονεκτήματα της αποκατάστασης με λέιζερ περιλαμβάνουν την μεγάλη ακρίβεια με την οποία μπορεί να απομακρυνθεί το υλικό (0.1-1μm), (επιπλέον και σε χωρική διάσταση με κατάλληλη εστίαση ή διαμόρφωση της δέσμης) και το σημαντικότερο την δυνατότητα της on-line παρακολούθησης της διαδικασίας καθαρισμού με την χρήση



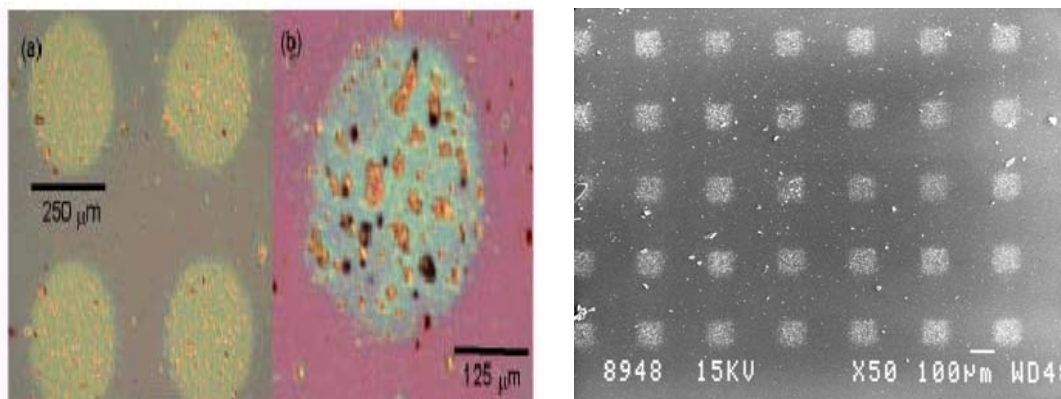
οπτικών ή άλλων αναλυτικών τεχνικών. Η χρήση τέτοιων τεχνικών επιτρέπει τον αυστηρό έλεγχο της διαδικασίας αποκατάστασης και την αποφυγή καταστροφής στο υπόστρωμα. Οι συνηθέστερες διαγνωστικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται είναι η τεχνική του επαγόμενου από λέιζερ φθορισμού (LIF), η τεχνική της εκπομπής πλάσματος επαγόμενου από λέιζερ (LIBS), η άμεση απεικόνιση (ανακλαστογραφία) και τέλος η συμβολομετρική ολογραφία. Με τις ίδιες τεχνικές αρχικά μπορεί να καθοριστεί η δομική σύσταση και η χημική συμπεριφορά των υποστρωμάτων που πρέπει να αφαιρεθούν. Οι σημαντικότεροι παράγοντες για την απομάκρυνση αυτών των υποστρωμάτων είναι η επιλογή του μήκους κύματος ακτινοβολίας και της πυκνότητας ενέργειας ακτινοβολίας. ( Τυπικές τιμές  $F_{LASER}$  για την απομάκρυνση του βερνικιού  $200-800 \text{ mJ/cm}^2$  και της μπογιάς  $1-3 \text{ J/cm}^2$  )



**Σχήμα 1.6:** Αριστερά: Σχηματική απεικόνιση των υποστρωμάτων βερνικιών και της βρωμιάς πάνω από κυριο υπόστρωμα του έργου. Δεξιά: Το αποτέλεσμα μετά από την απομάκρυνση αυτών των υποστρωμάτων.

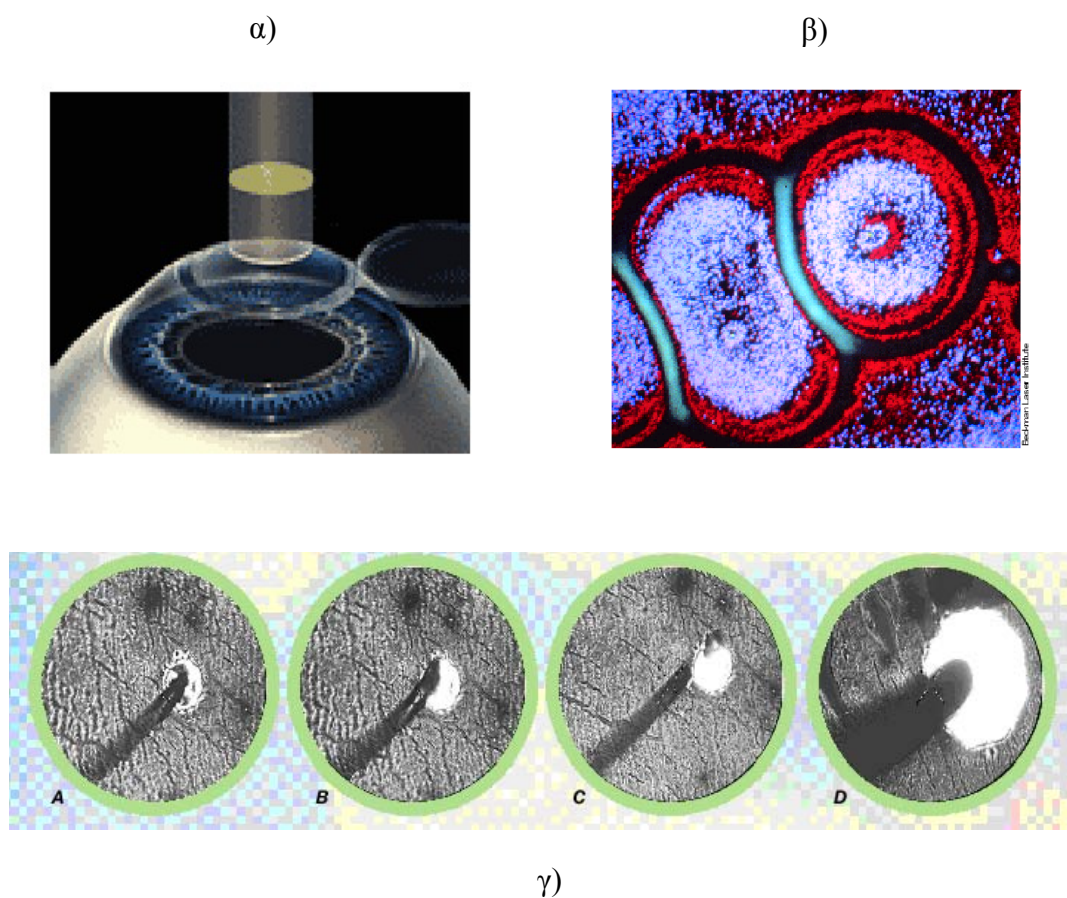
Από βιολογικής πλευράς με την χρήση ns και fs UV ακτινοβολίας και την τεχνική της προβολής με μάσκα δημιουργούνται, με εναπόθεση, μικροδιατάξεις πρωτεϊνών μέσω της τεχνικής LIFT (LASER-Induced Forward Transfer). Οι πρωτεΐνες που εναποτίθενται διατηρούν την βιολογική τους δράση και οι μικροδιατάξεις που δημιουργούνται διευκολύνουν τον γονιδιακό χαρακτηρισμό (Σχήμα 1.7). Επιπλέον μία άλλη τεχνική που στηρίζεται στην διαδικασία της αποδόμησης με λέιζερ, η τεχνική MALDI (Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization) έχει αποδειχθεί εξαιρετικά επιτυχής για την μελέτη και τον χαρακτηρισμό πολυμερών και βιοπολυμερών, όπως ενζύμων, πρωτεϊνών, DNA και φαρμάκων. Στις

μέρες μας συγκεντρώνει μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον (Βραβείο Nobel Χημείας 2002) [11,12].



**Σχήμα 1.7:** Αριστερά: α) Περιοδική δομή 250  $\mu\text{m}$  και HRP film (10 nm πάχους). Το μικρογράφημα απεικονίστηκε μετά από έκθεση σε DAB διάλυμα. β) Το σκούρο καφέ χρώμα δηλώνει ότι η μεταφερόμενη HRP να καταλύει την μείωση του DAB. Δεξιά: Scanning Electron Microscopy εικόνες με τα χαρακτηριστικά εναπόθεσης σε υπόστρωμα από γυαλί της lambda phage DNA χρησιμοποιώντας 500 fs, 248 nm KrF laser με τη μέθοδο LIFT. Διακρίνεται η διαφορά στην κλίμακα της περιοδικής δομής που επιφέρει η χρήση fs παλμών.

Επίσης σημαντικές είναι οι εφαρμογές στην ιατρική [13-15] και κυρίως στην μικροχειρουργική, όπως στην οφθαλμολογία, όπου έχει αναπτυχθεί η τεχνική της φωτοδιαθλαστικής κερατοεκτομής (Σχήμα 1.8α). Τέλος χειρουργικές μικροεπεμβάσεις έχουν πραγματοποιηθεί για την διάνοιξη οπών στα κύτταρα (Σχήμα 1.8β) και για την απομάκρυνση βλαβερών υποστρωμάτων από τους ιστούς χρησιμοποιώντας pump-probe τεχνικές (Σχήμα 1.8γ). Οι νέες εξελίξεις αφορούν τις εφαρμογές που σχετίζονται με την αλληλεπίδραση με femtosecond (fs) παλμούς, με vacuum ultraviolet lasers (VUV) και με laser ελευθέρων ηλεκτρονίων.



**Σχήμα 1.8:** α) Με έλεγχο από υπολογιστή το excimer laser αποδομεί με μεγάλη ακρίβεια ποσό κερατοειδούς ιστού διορθώνοντας την καμπυλότητά του, για την αντιμετώπιση της μυωπίας β) Παλμικό λέιζερ χρησιμοποιείται για τη διάνοιξη οπής διαμέτρου μόλις 0.1  $\mu\text{m}$  στο κέντρο δύο ζωντανών ερυθροκυττάρων. γ) Μικροδιατομή του ιστού στον εγκέφαλο αρουραίου. Στο Panel A φαίνεται η διατομή ενός τμήματος που απομακρύνεται με λέιζερ από τον περιβάλλοντα ιστό με έλεγχο κενού. Στο Panel B και C, το τμήμα απομακρύνεται από τον ιστό. Στο Panel D φαίνεται η οπή που παραμένει στον ιστό. Το πάχος του ιστού είναι περίπου 15  $\mu\text{m}$ .

### 1.3 Μηχανισμοί φωτοαποδόμησης

Οι επικρατέστεροι μηχανισμοί [16,4] που έχουν προταθεί για την επεξήγηση την διαδικασίας της εκτίναξης του υλικού είναι κυρίως τρεις : ο φωτοθερμικός μηχανισμός, ο φωτοχημικός και ο φωτομηχανικός.

### 1.3.A Φωτοθερμικός μηχανισμός

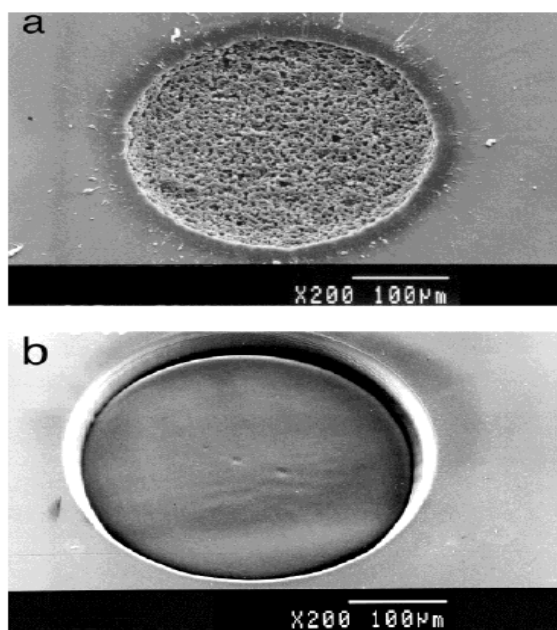
Με βάση το φωτοθερμικό μηχανισμό η αρχική ηλεκτρονική διέγερση των μορίων στο υπόστρωμα μετατρέπεται πολύ γρήγορα σε θερμική (δηλαδή τα μόρια αποδιεγείρονται και η ενέργεια κατανέμεται στατιστικά στους διάφορους βαθμούς ελευθερίας των μορίων της ακτινοβολούμενης περιοχής) με αποτέλεσμα η αύξηση της θερμοκρασίας να δίνεται με βάση την ακόλουθη σχέση:

$$\Delta T = \frac{\alpha F_{LASER}}{\rho C_p} e^{-\alpha z} \quad (1.1)$$

όπου  $\alpha$  είναι ο συντελεστής απορρόφησης των μορίων,  $\rho$  η πυκνότητα της πολυμερικής μήτρας και  $C_p$  η θερμοχωρητικότητα ανά μονάδα όγκου και  $z$  βάθος της οπτικής διείσδυσης. Ο συντελεστής απορρόφησης μετριέται σε  $\text{cm}^{-1}$ , άρα το γινόμενο  $\alpha \cdot F_{LASER}$  παριστάνει την ενέργεια που απορροφάται ανά μονάδα όγκου από το πολυμερές. Η αύξηση αυτή γίνεται στο χρόνο της διάρκειας του παλμού. Σύμφωνα με το θερμικό μοντέλο, το ablation είναι απλώς η αποπροσρόφηση μεγάλης ποσότητας υλικού σαν αποτέλεσμα της υψηλής τάσης ατμών του τηγμένου (για χρόνους nsec) υμενίου. Σύμφωνα, με το θερμικό μηχανισμό, δεν υπάρχει συγκεκριμένο κατώφλι ablation. Κι αυτό επειδή στον τύπο (1.1) η μέγιστη θερμοκρασία  $T$  που επιτυγχάνεται είναι γραμμική συνάρτηση του  $F_{LASER}$ , οπότε ο ρυθμός αποδόμησης αν παλμό θα είναι  $K \sim (-\Delta E_{activation} / RF(T))$  επίσης απλή συνάρτηση της  $T$ . Ο θερμικός μηχανισμός επεξηγεί ορισμένα χαρακτηριστικά του UV ablation:

1. Την εκθετική, περίπου, αύξηση του ποσού υλικού που απομακρύνεται σαν συνάρτηση της έντασης του laser (Σχήμα 1.2). Η εκθετική αυτή αύξηση θεωρείται, εν γένει, μια από τις σημαντικότερες ενδείξεις υπέρ του θερμικού μηχανισμού. Θα πρέπει όμως να τονισθεί ότι οι τιμές  $\Delta E_{activation}$  αποδόμησης που προσδιορίζονται, γενικά, από την ανάλυση της εξάρτησης διαφέρουν συνήθως αρκετά από τις θερμοδυναμικές τιμές (π.χ. ενέργεια διάσπασης, ενέργεια εξάχνωσης κλπ)
2. Τη γενική παρατήρηση ότι υποστρώματα με μικρή ενέργεια συνοχής (cohesive energy) έχουν μικρότερο κατώφλι αποδόμησης (όταν γίνεται διόρθωση για διαφορές στο συντελεστή απορρόφησης) και ότι η ακτινοβολούμενη περιοχή (ειδικά στην περίπτωση πολυμερών) έχει ανομοιομόρφη επιφάνεια, η οποία πολλές φορές μοιάζει

με λιωμένη. Σαν παράδειγμα, παρουσιάζουμε παρακάτω φωτογραφία ακτινοβολημένου πολυμερούς



**Σχήμα 1.9:** Φωτογραφίες οπών (“κρατήρων”) που έχουν σχηματιστεί σε ακτινοβολημένο δείγμα πολυμερούς, συγκεκριμένα Πολυκαρβονιλίου (PEC). Η ακτινοβολήση έγινε με ένα XeCl excimer laser ( $\lambda=308$  nm, fluence=7.8 J/cm<sup>2</sup>, 15 pulses). Επάνω, φαίνεται η περίπτωση καθαρού PEC και στη δεξιά η αντίστοιχη περίπτωση του Polyester carbonate-PEC οπότε και επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απορρόφηση στο μήκος κύματος της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται. Είναι ιδιαίτερα εμφανείς οι μορφολογικές διαφορές στα δύο δείγματα [17].

Η παρατήρηση “περιοχής λιωμένου υλικού” είναι συνηθισμένη. Ιδιαίτερα όταν το ακτινοβολούμενο πολυμερές δεν απορροφάει έντονα στο μήκος κύματος που χρησιμοποιείται, εμφανίζει εξαιρετικά ανώμαλη επιφάνεια. Εσωτερικά, μάλιστα, διακρίνονται φυσαλίδες, οι οποίες θεωρείται ότι περιέχουν αέριο (όπως CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> κλπ.), που σχηματίζεται από τη διάσπαση ομάδων του πολυμερούς. Στην περίπτωση, όμως, που το χρησιμοποιούμενο μήκος κύματος απορροφάται έντονα από το πολυμερές, γίνεται καθαρό ‘φάγωμα’ (οι άκρες και γενικά η επιφάνεια της τρύπας είναι εξαιρετικά ομαλές). Ο λόγος για τη διαφορά στην έκταση των αλλαγών έχει να κάνει με το μέγεθος της θερμικής διάχυσης (thermal diffusivity) σε σχέση με το συντελεστή απορρόφησης. Συγκεκριμένα, η έκταση της περιοχής στην οποία αυξάνει η θερμοκρασία και, επομένως, η έκταση της περιοχής που πιθανόν να έχουμε θερμική καταστροφή (heat-affected zone) δίνεται από τη σχέση

$$HAZ=2\sqrt{Dt} \quad (1.2)$$

όπου  $D$  η thermal diffusivity του υλικού και  $t$  το χρονικό διάστημα στο οποίο η ενέργεια μπορεί να διαχυθεί. Αν τώρα θεωρήσουμε ότι η ενέργεια (θερμότητα) διαχέεται μόνο κατά τη διάρκεια του παλμού, τότε για τυπικές τιμές  $D$  οργανικών υποστρωμάτων και πολυμερών, βρίσκεται ότι η heat-affected zone είναι περίπου 100-500 nm. Έτσι, αν το βάθος οπτικής διείσδυσης (optical penetration depth) είναι μεγάλο, έχουμε καταστροφή σε μεγάλο βάθος ( $I=I_0e^{-\alpha z}$ ). Επομένως, οι μορφολογικές παρατηρήσεις παρέχουν ενδείξεις για θερμικό μηχανισμό, αλλά επηρεάζονται από τις οπτικές και άλλες ιδιότητες του υλικού και δεν μπορούν να θεωρηθούν σαν βασικό αποδεικτικό στοιχείο.

Στην περίπτωση των πολυμερών, είναι προφανές ότι για να επιτευχθεί σημαντική αποπροσρόφηση, χρειάζεται τα μακρομόρια να διασπασθούν σε μικρότερες ομάδες. Αρχικά, θεωρείτο ότι οι αναγκαίες θερμοκρασίες για το σκοπό αυτό ήταν της τάξης των 2000 °C, αλλά περαιτέρω μελέτες έδειξαν ότι θέρμανση στους ~900 °C επαρκεί για να επιφέρει σημαντική θερμική διάσπαση των πολυμερικών αλυσίδων. Έτσι, με την ακτινοβολήση, σημειώνεται ταχύτατη αύξηση της θερμοκρασίας του πολυμερούς στους ~600-700K, όπου το πολυμερές αποδομείται εξαιρετικά γρήγορα (σταθερά ταχύτητας θερμικής αποδόμησης πολύ μεγάλη ~ 1000 m/sec) καθώς διασπάται σε θραύσματα/μονομερή που ως πτητικά αποπροσροφώνται.

Για να κατανοηθεί περαιτέρω η διαδικασία της θερμικής διάσπασης των δεσμών πρέπει να επιλυθεί το πρόβλημα της θερμικής αγωγιμότητας, λαμβάνοντας υπόψη την θερμική αποσύνθεση του υλικού. Συνήθως η περιγραφή της θερμικής εξίσωσης γίνεται με την μορφή της Ενθαλπίας που αναπαριστά κατάλληλα την αλλαγή φάσης κατά το 'λιώσιμο' του υλικού. Αν θεωρήσουμε ότι η κίνηση της διεπιφάνειας γίνεται στον z-άξονα η διαφορική εξίσωση που περιγράφει το πρόβλημα είναι της μορφής:

$$\frac{\partial H}{\partial t} - \nu \frac{\partial H}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left( k \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \frac{\partial (Ie^{-\alpha z})}{\partial z}, \quad H(T) = \rho \int_{T_0}^T C(T') dT' \quad (1.3)$$

με κύρια οριακή συνθήκη την απώλεια ενέργειας στην επιφάνεια που οφείλεται στην εκτίναξη του υλικού:  $k \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0} = D \frac{\partial H}{\partial z} \Big|_{z=0} = \nu (\Delta H_{vap} - H_s + H^V(T_s))$ . Στις παραπάνω εξισώσεις με  $\nu$  εκφράζεται ο ρυθμός απομάκρυνσης του υλικού, με  $k$  η θερμική αγωγιμότητα, με  $D$  ο συντελεστής θερμικής διάχυσης και ο όρος μέσα στην

παρένθεση εκφράζει την διαφορά Ενθαλπίας μεταξύ ατμών και συμπυκνωμένης φάσης.  $H_s$  είναι η Ενθαλπία στο υπόστρωμα της διεπιφάνειας και  $H_s^V$  η ενθαλπία

$$\text{ατμών} - H_s^V = \rho \int_{T_0}^{T_s} c_p^{(v)}(T') dT' - (\text{όλα εκφρασμένα ανά όγκο}).$$

Γενικά αυτή η διαφορική εξίσωση είναι πολύ δύσκολο να επιλυθεί αναλυτικά. Ικανοποιητική λύση έχει προκύψει για την περίπτωση της φωτοαποδόμησης με παλμούς μεγάλη διάρκειας, όπου ο ρυθμός της εκτίναξης του υλικού θεωρείται σταθερός. Αυτή η συνθήκη ισχύει για ms παλμούς. Στους ns παλμούς οι επιβολή των συνοριακών συνθηκών της παραπάνω εξίσωσης διαχωρίζει τα μοντέλα επεξήγησης της αποδόμησης σε μοντέλα επιφάνειας και μοντέλα όγκου που θα εξετάσουμε στο επόμενο υποκεφάλαιο. Στα μοντέλα επιφάνειας η θέση της διεπιφάνειας καθορίζεται από την επιφανειακή θερμοκρασία, ενώ στα μοντέλα όγκου η διεπιφάνεια ορίζεται όταν η πυκνότητα των διασπώμενων δεσμών στο bulk του υλικού πάρει μία κρίσιμη τιμή, ίση με την αντίστοιχη πυκνότητα στην επιφάνεια του υλικού. Η θερμική διάσπαση των δεσμών θεωρείται μία ψευδο-πρώτης τάξης αντίδραση, που η έκταση της δίνεται από το ολοκλήρωμα μιάς Arrhenius σχέσης,  $\int_0^t A \exp(-E_a / RT(t')) dt'$ , όπου  $E_a$  η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης και  $A$  ο προεκθετικός παράγοντας της τάξης του  $10^{12}$ .

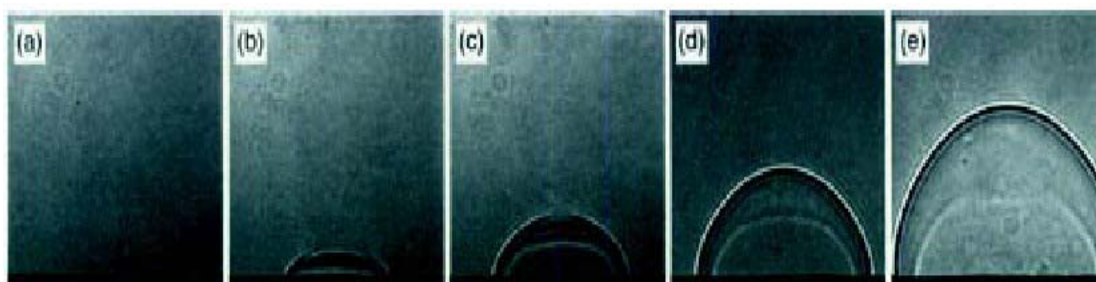
### 1.3.B Φωτομηχανικός μηχανισμός

Σύμφωνα με τον μηχανισμό αυτό η μεγάλη και ταχύτατη αύξηση της θερμοκρασίας του υλικού, σαν συνέπεια της ακτινοβολήσης, συνεπάγεται απότομη διαστολή της περιοχής: το περιβάλλον υλικό δεν έχει χρόνο να προσαρμοστεί στην αλλαγή αυτή του όγκου, με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται ισχυρές απωστικές δυνάμεις στη θερμαινόμενη ζώνη που οδηγούν στην εκτίναξη του υλικού πριν αυτό λιώσει [18]. Το μέγεθος αυτών των τάσεων εξαρτάται από τη σχέση ανάμεσα στο ρυθμό εναπόθεσης της ενέργειας και το χαρακτηριστικό χρόνο μηχανικής ισορροπίας του απορροφούντος όγκου,  $\tau_s$ . Όταν η διάρκεια του παλμού laser είναι μικρότερη ή συγκρίσιμη με το χρόνο που απαιτείται για την ‘μηχανική’ ισορροπία μέσα στον απορροφούντα όγκο, η θέρμανση λαμβάνει χώρα υπό συνθήκες σχεδόν σταθερού όγκου, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη υψηλής θερμοελαστικής πίεσης. Αυτή η

συνθήκη, η οποία είναι γνωστή σαν ‘συνθήκη αδρανούς περιορισμού ή περιορισμού υπό πίεση’ (inertial or stress confinement), μπορεί να εκφραστεί από τη σχέση:

$$\tau_{pulse} < \tau_{ac} \sim L_p / c_s \quad (1.4)$$

όπου  $c_s$  είναι η ταχύτητα του ήχου στο ακτινοβολούμενο υλικό και  $L_p$  το βάθος διείσδυσης της ακτινοβολίας του λειζερ σε αυτό. Έχει αποδειχθεί, με μια σειρά από αναλυτικούς υπολογισμούς, ότι η θερμοελαστική πίεση που αναπτύσσεται στην περιοχή απορρόφησης μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία τάσεων, αρκετά ισχυρών, ώστε να προκληθεί ένα είδος ‘κατακερματισμού’ του εύθραυστου υλικού. Η συνένωση των μικρορωγμών αυτών ή των κοιλοτήτων σε όλη τη γύρω ακτινοβολούμενη περιοχή μπορεί με τη σειρά της να οδηγήσει στη μηχανική διάσπαση και εκτίναξη μεγάλων και, σχετικά κρύων, κομματιών υλικού. Όλη αυτή η διαδικασία, λογικά, θα έπρεπε να απαιτεί πυκνότητα ενέργειας αρκετά μικρότερη από την αντίστοιχη που απαιτείται για εξάτμιση.



**Σχήμα 1.10:** Συνεχή απεικόνιση του ωστικού κύματος κατά την ακτινοβολία πολυμερους Kartop με παλμο πυκνότητας ενέργειας  $4.5 \text{ Jcm}^{-2}$  σε a) 50ns, b) 100ns, c) 200 ns, d) 400 ns, e) 700 ns μετά την αρχή του ablated παλμού

Η αλλαγή στον όγκο οδηγεί στη ‘γέννηση’ ωστικών κυμάτων (shock waves) τα οποία διαδίδονται στο υλικό. Πράγματι, με τη χρήση πιεζοηλεκτρικών κρυστάλλων/ανιχνευτών έχει προσδιορισθεί η ανάπτυξη ισχυρών ακουστικών κυμάτων κατά τη φωτοαποδόμηση πολυμερών. Όμως, ωστικά κύματα παράγονται επίσης από την ανάκρουση του εκτινασσόμενου υλικού (plume) και δεν έχει προσδιορισθεί κατά πόσο ευθύνονται για την αρχική εκτίναξη του υλικού.

Πιο συγκεκριμένα μπορούμε να διακρίνομε τρεις πηγές ‘γέννησης’ αυτών των κυμάτων:



1. Η πρώτη πηγή του κύματος πίεσης συσχετίζεται με την οπισθοανάκρουση που ασκείται κατά την εκτίναξη του υλικού. Αυτό επιφέρει ένα κύμα συμπίεσης που διαδίδεται προς το υπόστρωμα. Η ακριβής εξάρτηση του πλάτους αυτού του κύματος εξαρτάται από τον χρόνο εκτίναξης του υλικού και τη φύση της διαδικασίας (επιφανειακή εξάτμιση, εκτίναξη μεγάλου όγκου υλικού). Συνήθως εκφράζεται με την εξίσωση κίνησης του πιστονιού:

$$p_{\max} \propto \left[ \frac{(\gamma_{air} + 1)\rho_{air}}{2} \right]^{\frac{1}{3}} \left[ \frac{1}{f/2 + 1} \right]^{\frac{2}{3}} \left[ \frac{(F_{LASER} - F_0)}{\tau_{pulse}} \right]^{\frac{2}{3}} \quad (1.5)$$

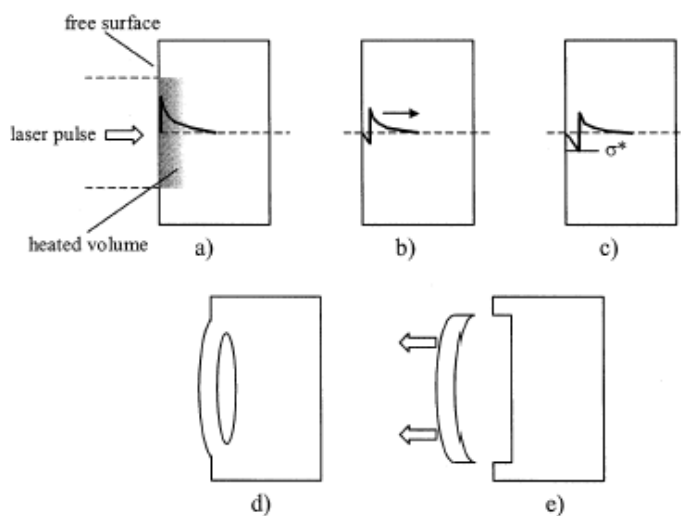
όπου  $F_0$  παριστάνει την ενέργεια που παραμένει στο υπόστρωμα ως θερμότητα,  $f=2c_v/R$  με  $c_v$  τη ειδική μοριακή θερμότητα των ιδανικών αερίων. Στις υψηλές πυκνότητες ενέργειας, λόγω της εκπομπής πλάσματος, η παραπάνω σχέση έχει την μορφή  $p_{\max} \propto F^{3/4}$

2. Μια δεύτερη εξήγηση της γένεσης κύματος πίεσης, είναι ότι η γρήγορη εναπόθεση θερμότητας από το λέιζερ επιφέρει αύξηση της πίεσης, ανάλογη της πυκνότητας ενέργειας και του συντελεστή Grüneisen  $\Gamma$ .

$$\Delta P = \Gamma a F_{LASER} \left( \frac{1 - e^{-\theta}}{\theta} \right) = \frac{\beta a F_{LASER}}{\rho k_T c_V} \left( \frac{1 - e^{-\theta}}{\theta} \right) \quad (1.6)$$

Ο συντελεστής Grüneisen εκφράζει την εσωτερική πίεση ανά μονάδα πυκνότητας της ενέργειας η οποία δημιουργείται κατά την εναπόθεση ενέργειας υπό σταθερό όγκο.  $\beta$  είναι συντελεστής θερμικής διαστολής,  $c_V$  θερμοχωρητικότητα ανά σταθερό όγκο,  $k_T$  συντελεστής ισοθερμικής συμπίεστικότητας και  $\theta = \tau_{pulse}/\tau_{ac}$  με  $\tau_{ac}$  τον χρόνο που απαιτείται για ένα ακουστικό κύμα να ταξιδέψει στον ακτιβολούμενο όγκο. Ο παράγοντας στην παρένθεση διορθώνει της ελλάτωση στο πλάτος της πίεσης που οφείλεται στην διάδοση του κύματος εκτός του ακτινοβολούμενου όγκου κατά την διάρκεια του παλμού. Η πίεση επάγει ένα ακτινικά διαδιδόμενο κύμα το οποίο αγνοείται όταν η διάμετρος της δέσμης είναι μεγαλύτερη από το βάθος οπτικής διείσδυσης. Επίσης επάγει δύο επίπεδα κύματα που διαδίδονται στον άξονα της δέσμης, το ένα προς το bulk του υλικού (κύμα συμπίεσης) και το άλλο προς την ελεύθερη επιφάνεια (κύμα αποσυμπίεσης). Το κύμα αποσυμπίεσης που διαδίδεται προς την ελεύθερη επιφάνεια υφίσταται σταδιακά μία αύξηση του πλάτους του, που

οφείλεται στην διαφορετική ακουστική εμπέδηση του μέσου  $\rho c_s$  από τον αέρα όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.11.



**Σχήμα 1.11:** a) Η εναπόθεση θερμικής ενέργειας επιφέρει την δημιουργία ενός κύματος συμπίεσης και ενός κύματος αποσυμπίεσης, b) Το πλάτος του κύματος αποσυμπίεσης αυξάνεται με το βάθος, c) σε κάποιο βάθος η ενέργεια του ξεπερνά την ενέργεια συνοχής του υλικού, d,e) εκτίναξη υλικού[18].

Μόλις η διαφορά πλάτους των κυμάτων πάρει μία κρίσιμη τιμή τότε επέρχεται η σχάση του υλικού που επιφέρει την εκτίναξη του 'κρύου' υλικού.

3. Μια τρίτη εξήγηση 'γέννησης' κύματος πίεσης οφείλεται στην της δημιουργία των φυσαλλίδων. Οι φυσαλλίδες αυτές δημιουργούνται από τον σχηματισμό αερίων προϊόντων με βάση τον φωτοθερμικό ή τον φωτοχημικό μηχανισμό

### 1.3.Γ Φωτοχημικός μηχανισμός

Στην απλούστερή του εκδοχή, ο φωτοχημικός μηχανισμός θεωρεί ότι η φωτοαποδόμηση (ablation) προκαλείται από τη διάσπαση πολλών δεσμών. Ως γνωστόν, κατά τη διάσπαση ενός μορίου A - B, το ποσό της ενέργειας του φωτονίου, που ξεπερνά την ενέργεια του δεσμού κατανέμεται σαν κινητική και εσωτερική ενέργεια στα θραύσματα A και B. Τα θραύσματα που προκύπτουν έχουν τόσο μεγάλες κινητικές ενέργειες που ουσιαστικά 'σπρώχνουν' το υλικό προς την αέρια κατάσταση. Σύμφωνα με το νόμο του Beer, ο αριθμός των μορίων που διασπώνται

είναι  $N_{\text{διασπ}} = \varphi (I_0 - I) = \varphi I_0 (1 - e^{-\alpha x})$ , όπου το  $\varphi$  είναι η κβαντική απόδοση της διάσπασης. Σύμφωνα με το φωτοχημικό μηχανισμό, όταν το  $I_0$  ξεπερνάει μια τιμή, ο αριθμός των θραυσμάτων που σχηματίζονται είναι εξαιρετικά μεγάλος και οι δυνάμεις που εξασκούν είναι αρκετές για να υπερβούν τις δυνάμεις συνοχής του υλικού και να οδηγήσουν στην εκτίναξη του υλικού. Το βάθος του εκτινασόμενου υλικού με βάση τα παραπάνω προσεγγίζεται με βάση την παρακάτω λογαριθμική σχέση:

$$\delta = \alpha^{-1} \ln\left(\frac{F_{\text{LASER}}}{F_{\text{Thr}}}\right) \quad (1.7)$$

Σε πιο εξελιγμένες εκδοχές, ο φωτοχημικός μηχανισμός προτείνει ότι κατά την ακτινοβολία πολυμερών, τα θραύσματα που διασπώνται από τις πολυμερικές αλυσίδες αντιδρούν και σχηματίζουν αέριες ενώσεις όπως  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  κλπ. τα οποία κάτω από τις ίδιες συνθήκες P,T καταλαμβάνουν μεγαλύτερο όγκο από τις αρχικές ομάδες. Επομένως, σε αυτή τη περίπτωση, οι δυνάμεις που οδηγούν σε εκτίναξη του υλικού αποδίδονται όχι τόσο στην αρχική κινητική ενέργεια των θραυσμάτων αλλά και στις εσωτερικές πιέσεις που αναπτύσσουν τα παραγόμενα αέρια προϊόντα καθώς διαστέλλονται.

Ο φωτοχημικός μηχανισμός έχει, βασικά, προταθεί για να εξηγήσει την παρατήρηση ότι, σε αριθμό συστημάτων (οργανικά υγρά και πολυμερή), το κατώφλι αποδόμησης δε συμβαδίζει με το σημείο ζέσεως των ενώσεων αυτών. Γενικά θεωρείται ότι, τουλάχιστον για την περίπτωση του ablation με ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος (περίπου 200 nm ή και μικρότερο), η απευθείας φωτοχημική διάσπαση των δεσμών παίζει καθοριστικό ρόλο στη διαδικασία. Σε αυτά τα μήκη κύματος, τα φωτόνια έχουν αρκετή ενέργεια, με αποτέλεσμα η απορρόφηση ενός ή δύο φωτονίων από τα μόρια του ακτινοβολούμενου υλικού να οδηγεί σε διάσπαση δεσμών και στο σχηματισμό πτητικών μοριακών φωτοπροϊόντων. Σε μεγαλύτερα μήκη κύματος όμως (πάνω από 300 nm), η ενέργεια ενός φωτονίου δεν είναι αρκετή για τη διάσπαση δεσμών, αλλά θα πρέπει να εξεταστεί η πιθανότητα διαδικασιών διφωτονικής ή και πολυφωτονικής απορρόφησης.

Επιπλέον, ένα βασικό δεύτερο ερώτημα που τίθεται είναι η σχέση ανάμεσα στις θερμικές και φωτοχημικές διεργασίες: σίγουρα, κατά τη διάρκεια του παλμού, η θερμοκρασία του υποστρώματος αυξάνεται και αυτή η αύξηση θα πρέπει να επηρεάζει και τις φωτοχημικές διεργασίες. Επομένως, δεν είναι δυνατόν να

αποδώσουμε αυτό το φαινόμενο, αποκλειστικά και μόνο, στην επίδραση των φωτοθραυσμάτων.

#### 1.4 Μοντέλα επιφάνειας και μοντέλα όγκου

Ένας βασικός διαχωρισμός μεταξύ των φωτοθερμικών και των φωτοχημικών μοντέλων είναι ο διαχωρισμός σε μοντέλα όγκου και μοντέλα επιφανειών [19]. Η διαφοροποίηση αυτή είναι σημαντική για την μαθηματική, αναλυτική περιγραφή του φαινομένου (δηλαδή στον ορισμό συνοριακών συνθηκών για την επίλυση της διαφορικής εξίσωσης). Στα μοντέλα των επιφανειών η διαδικασία της φωτοαποδόμησης λαμβάνει χώρα μόνο σε μερικά υποστρώματα κάτω από την επιφάνεια και αυτό έχει ως αποτέλεσμα η ταχύτητα της διεπιφάνειας μεταξύ της αέριας και της συμπυκνωμένης φάσης να εξαρτάται αποκλειστικά από την θερμοκρασία της επιφάνειας ή την πυκνότητα ενέργειας του laser. Στα μοντέλα όγκου η διαδικασία που προκαλεί την φωτοαποδόμηση λαμβάνει χώρα στο bulk των υλικών. Τα μοντέλα όγκου και επιφάνειας είναι:

- ◆ Φωτοχημικά μοντέλα όγκου που προβλέπουν το απότομο κατώφλι αποδόμησης και οδηγούν σε λογαριθμική εξάρτηση του βάθους της αποδόμησης ανά παλμο. Αυτή η εξάρτηση μπορεί να γίνει γραμμική αν συνυπολογιστεί η επικάλυψη του πλάσματος και η κίνηση του μετώπου της φωτοαποδόμησης. Τέτοια μοντέλα δεν μπορούν να εξηγήσουν την γνωστή Arrhenius συμπεριφορά που προβλέπεται από τις μετρήσεις απώλειας της μάζας.
- ◆ Φωτοθερμικά μοντέλα επιφάνειας που προβλέπουν και αυτά Arrhenius συμπεριφορά της αποδόμησης που οφείλεται στην ίδια εξάρτηση της πτώσης της ταχύτητας με την θερμοκρασία. Τέτοια μοντέλα δεν μπορούν να περιγράψουν το απότομο κατώφλι της αποδόμησης των πολυμερών.
- ◆ Φωτοθερμικά μοντέλα όγκου με βάση τα οποία η φωτοαποδόμηση είναι αποτέλεσμα της θερμικής διάσπασης των δεσμών που λαμβάνει χώρα στο bulk του υλικού με πρώτης τάξης ρυθμό που περιγράφεται από τον νόμο του Arrhenius. Η φωτοαποδόμηση αρχίζει όταν η πυκνότητα των διασπόμενων δεσμών στην επιφάνεια ξεπεράσει μία κρίσιμη τιμή. Με αυτό

το μοντέλο το απότομο κατώφλι και η συμπεριφορά Arrhenius μπορούν να προβλεφθούν.

## **1.5 Φωτοχημικές αλλαγές κατά τη UV φωτοαποδόμηση πολυμερικών συστημάτων**

Όπως αναφέρθηκε η UV φωτοαποδόμηση αποτελεί τη βάση μιας πληθώρας διαφορετικών τεχνικών που στοχεύουν στην ανάλυση και την επεξεργασία πολυμερικών υλικών. Σε όλες αυτές τις εφαρμογές, οι συνθήκες ακτινοβολίας είναι πολύ ισχυρές και τα υποστρώματα συνήθως πολύ φωτοευαίσθητα. Έτσι, αναμένεται να λαμβάνει χώρα εκτενή φωτόλυση των χρωμοφόρων και χημική τροποποίηση της δομής των πολυμερικών υποστρωμάτων. Επομένως, ο προσδιορισμός των παραγόντων που επηρεάζουν τη φύση και την έκταση των φωτοχημικών αλλαγών που προκαλούνται στο ακτινοβολημένο υπόστρωμα από την UV φωτοαποδόμηση (ablation) καθώς και η εξάρτησή τους από το λέιζερ και τις παραμέτρους του επεξεργαζόμενου υλικού είναι σημαντικός για την επιτυχία και τη βελτιστοποίηση αυτών των εφαρμογών.

Στη παρούσα μελέτη γίνεται μία προσπάθεια παρακολούθησης της δυναμικής (χρονικής εξέλιξης) του σχηματισμού φωτοπροϊόντων κατά τη διάρκεια της φωτοαποδόμησης. Για τον χαρακτηρισμό και την ποσοτικοποίηση των φωτοπροϊόντων που δημιουργούνται μέσω σύνθετων φωτοχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στα πολυμερικά υποστρώματα ως αποτέλεσμα του φαινομένου της φωτοαποδόμησης, χρησιμοποιείται η φασματοσκοπία εκπομπής φθορισμού. Από τη χημική σκοπιά, η κρίσιμη ερώτηση προκύπτει ως προς τον τρόπο με τον οποίο τα χημικά αποτελέσματα στην UV φωτοαποδόμηση διαφέρουν από εκείνα που προκαλούνται σε χαμηλές πυκνότητες ενέργειας λέιζερ, όπου γενικά επικρατεί η γραμμική φωτοχημεία. Παρά τις εκτενείς εργασίες, η φύση και η έκταση των χημικών αποτελεσμάτων της UV φωτοαποδόμησης των πολυμερών δεν έχουν ακόμα προσδιορισθεί σαφώς. Οι βασικότερες μελέτες έχουν εστιασθεί, στην πλειοψηφία τους, στη διευκρίνιση του βαθμού στον οποίο οι φωτοχημικές διαδικασίες συμβάλλουν στην εκτίναξη υλικού (δηλαδή, εάν ένας φωτοχημικός μηχανισμός είναι αρμόδιος για την φωτοαποδόμηση) εναντίον ενός θερμικού μηχανισμού αποσύνθεσης. Για παράδειγμα, για την εξέταση του φωτοχημικού μηχανισμού, έχει εξετασθεί το κατώφλι αποδόμησης για όμοια

πολυμερή που διαφέρουν σε συγκεκριμένη χρωμοφόρα που μπορεί να παράγει αέρια προϊόντα π.χ.  $N_2$ . Πράγματι, πολυμερή με τέτοιες χρωμοφόρες βρίσκονται να χαρακτηρίζονται από μικρότερο κατώφλι αποδόμησης αλλά οι διαφορές δεν είναι τόσο σημαντικές που να επιτρέπουν το διαχωρισμό μεταξύ τη φωτοχημικής συνεισφοράς και των άλλων μηχανισμών. Επιπλέον, είναι πιθανό και λογικό η σχετική συνεισφορά των διαφόρων μηχανισμών να εξαρτάται και από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του πολυμερούς: π.χ. για πολυμερή με μεγάλο ποσοστό φωτοδιασπώμενων ομάδων, να υπερισχύει ο φωτοχημικός μηχανισμός ενώ για σχετικά φωτοανενεργά πολυμερή να υπερισχύει ο θερμικός και ο φωτομηχανικός μηχανισμός. **Ωστόσο, ακόμα κι εάν ένας καθαρά θερμικός μηχανισμός είναι υπεύθυνος για την εκτίναξη υλικού, φωτοχημικές αλλαγές αναμένονται να προκαλούνται λόγω της χρήσης του UV φωτός, ικανού να προκαλέσει διάσπαση δεσμών ή άλλες αντιδράσεις.** Λαμβάνοντας υπόψη την υψηλή πυκνότητα των διεγερμένων καταστάσεων, τις υψηλές θερμοκρασίες που επιτυγχάνονται και την προκύπτουσα επιρροή στην ‘φυσική’ ακεραιότητα του πολυμερούς κατά τη διάρκεια της φωταποδόμησης, η εξέλιξη φωτοχημικών, και γενικότερα οποιωνδήποτε χημικών αντιδράσεων, αναμένεται να παρεκκλίνει από αυτών σε χαμηλές πυκνότητες ενέργειας λείζερ. Αυτή τη στιγμή, δεν υπάρχει κάποιο ικανοποιητικό πρότυπο για την περιγραφή της φύσης αυτής της απόκλισης, δηλαδή χημικές διαδικασίες υπό αυτούς τους όρους.

## 1.6 Προβλήματα στη μελέτη των μηχανισμών

Διάφορες τεχνικές έχουν χρησιμοποιηθεί για την εξέταση είτε του υλικού που εκτινάσσεται στην αέρια φάση είτε για την εξέταση του ακτινοβολημένου υποστρώματος. Για παράδειγμα, τεχνικές φασματοσκοπίας μάζας χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση και τον χαρακτηρισμό των εκτινασόμενων σωματίων κατά την αποδόμηση υλικών, ενώ η παρατήρηση της χρονικής μεταβολής της ανάκλασης μιας δέσμης συνεχούς λείζερ από την επιφάνεια πολυμερούς κατά την ακτινοβολήση υπό συνθήκες φωταποδόμησης παρέχει πληροφορίες σχετικά με πιθανές μεταβολές φάσης που λαμβάνουν χώρα. Το τελικό αποτέλεσμα της ακτινοβολήσης/φωταποδόμησης μιας επιφάνειας μελετάται συστηματικά με τεχνικές μικροσκοπίας, (οπτικής μικροσκοπίας, μικροσκοπίας ηλεκτρονικής σάρωσης κλπ), και με φασματοσκοπικές τεχνικές, (φασματοσκοπία υπερύθρου,

απορρόφησης, φθορισμού, Raman, κλπ). Κατά τη διάρκεια της εκρηκτικής αποδόμησης σχηματίζεται πληθώρα μοριακών προϊόντων, η φύση και η αφθονία των οποίων είναι σε άμεση εξάρτηση με το υλικό, το μήκος κύματος και την ένταση ακτινοβολίας. Για παράδειγμα, κατά το ablation, με ArF (193 nm) υμενίων πολυμερούς polymethyl methacrylate (PMMA), βρέθηκε αφθονία του μονομερούς PMMA στα προϊόντα. Αντίθετα, στην περίπτωση του ablation υμενίων από το ίδιο υλικό, με KrF (248 nm) Excimer Laser παρατηρήθηκε μικρότερο ποσοστό μονομερούς σε σχέση με άλλα μεγαλύτερα θραύσματα του πολυμερούς [20]. Και στις δύο περιπτώσεις σχηματίζονται και προϊόντα μικρότερου μοριακού βάρους όπως C<sub>2</sub>, ενώ εκτινάσσεται ποσότητα στερεού πολυμερούς υλικού. Από την άλλη, κατά τη φωτοαποδόμηση βιολογικού ιστού παρατηρείται σχηματισμός κυρίως μικρών μορίων όπως H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> και C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Τα πολυμερικά υποστρώματα είναι πολύπλοκα, γεγονός που κάνει εξαιρετικά δύσκολη την εξέταση των μηχανισμών και των φωτοχημικών αλλαγών. Οι κυριότεροι λόγοι γι αυτό είναι οι ακόλουθοι:

α) Λόγω της πολύπλοκης χημικής δομής των πολυμερών είναι δύσκολο να προσδιορισθούν όλες οι φωτοχημικές αλλαγές που παθαίνουν. Ένα απλό πολυμερές, για παράδειγμα, αποτελείται από τουλάχιστον ~1000 μονομερή, καθένα από τα οποία μπορεί να περιέχει περισσότερα από μία χρωμοφόρα, οπότε οι τελικές φωτοχημικές αλλαγές δεν μπορούν εύκολα να συσχετιστούν με το αρχικό στάδιο της απορρόφησης.

β) Τα φωτοπροϊόντα που σχηματίζονται κατά τη φωτοαποδόμηση των πολυμερών ποικίλουν από άτομα, διατομικά και μικρά μόρια ως θραύσματα μεγάλου μοριακού βάρους. Επίσης, αυτά παράγονται σε πολύ μικρές ποσότητες (της τάξης των ng) κάτι που καθιστά την ανάλυσή τους ακόμα πιο δύσκολη. Είναι φανερό ότι η ποικιλία των προϊόντων που μπορεί να σχηματιστούν απαιτεί τη χρήση μεγάλου αριθμού διαφορετικών τεχνικών, που είναι δύσκολο να είναι διαθέσιμες μόνο σε ένα εργαστήριο. Ως εκ τούτου, περισσότερες μελέτες παρέχουν αποσπασματικές πληροφορίες για το φαινόμενο. Έχει διαπιστωθεί ότι η σύνθεση των προϊόντων αλλάζει με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας λέιζερ, τον ρυθμό επανάληψης των παλμών (επηρεάζει την διάδοση της θερμικής ενέργειας, που αποτίθεται στο υπόστρωμα από τον ένα παλμό στον άλλο), και την τιμή της πυκνότητας ενέργειας περαιτέρω. Επομένως, για την κατανόηση του φαινομένου απαιτείται συστηματική μελέτη της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων που σε συνδυασμό με τα προηγούμενα προβλήματα έχει περαιτέρω δυσκολέψει τις μηχανιστικές μελέτες.

γ) Γενικά, η φωτοαποδόμηση πολυμερών απαιτεί (προφανώς λόγω της ισχυρής σύνδεσης των αλυσίδων) ακτινοβολία σε σχετικά υψηλές εντάσεις laser. Σαν αποτέλεσμα τούτου, έχουμε την πιθανότητα πολυφωτονικών διεργασιών ή άλλα φαινόμενα κορεσμού της απορρόφησης κλπ., τα οποία δυσκολεύουν περαιτέρω την κατανόηση των μηχανισμών. Η γνώση της σύνθεσης του υλικού το οποίο απομακρύνεται από την επιφάνεια ενός στερεού υλικού (plume), θα αναμένετο να βοηθήσει στη κατανόηση του μηχανισμού της φωτοαποδόμησης και των χημικών αλλαγών και διεργασιών που συμβαίνουν κατά την ακτινοβολία του υλικού. Όμως, η εξέταση του plume, τελικά έχει αποδειχθεί ότι δεν είναι ιδιαίτερα πληροφοριακή, λόγω των παρακάτω προβλημάτων:

- 1) Οι διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι τα συστατικά του plume, περιλαμβάνουν άτομα, διατομικά και πολυατομικά μόρια με μοριακό βάρος μικρότερο των 200 mu, και θραύσματα στερεού με μοριακό βάρος περίπου 10000 mu. Ένα τέτοιο πολύπλοκο μείγμα υλικού δεν μπορεί να αναλυθεί με τυπικά σύστηματα φασματοσκοπίας μάζας ή άλλων τεχνικών.
- 2) Τα συστατικά του plume μπορούν να αντιδράσουν με τα συστατικά της ατμόσφαιρας.
- 3) Το σημαντικότερο όμως πρόβλημα είναι ότι στο plume λόγω του σημαντικού αριθμού δευτερευουσών απορροφήσεων/ διασπάσεων/ αντιδράσεων είναι πολύ δύσκολη η συσχέτιση της συμπεριφοράς των προϊόντων του plume με τις αρχικές διεργασίες που συμβαίνουν στο υλικό αμέσως μετά την ακτινοβολία, και πριν εξέλθει από το υπόστρωμα.

Ένας εναλλακτικός τρόπος προσδιορισμού των προϊόντων της φωτοαποδόμησης είναι η μελέτη των προϊόντων που παραμένουν στο μορφοποιημένο υπόστρωμα, η οποία γίνεται με διάφορες φασματοσκοπικές μεθόδους, (φασματοσκοπία φθορισμού, σκέδασης, κτλ.).

## **1.7 UV φωτοαποδόμηση εμπλουτισμένων πολυμερών σε χρωμοφόρες**

Ένα σημαντικό εμπόδιο για τη συστηματική εξέταση του τρόπου με τον οποίο τα χημικά αποτελέσματα στην UV φωτοαποδόμηση διαφέρουν από εκείνα που προκαλούνται σε χαμηλές πυκνότητες ενέργειας λέιζερ, όπου γενικά επικρατεί η γραμμική φωτοχημεία, φαίνεται να προέρχεται από τη χημική πολυπλοκότητα των



πολυμερικών υποστρωμάτων. Κατ' αρχάς, όπως αναφέρθηκε, η ποικιλία και η χημική πολυπλοκότητα των προϊόντων που σχηματίζονται με την UV διαδικασία φωτοαποδόμησης αποτρέπουν έναν λεπτομερή πειραματικό χαρακτηρισμό των φωτοχημικών αποτελεσμάτων. Επίσης, η πολυπλοκότητα των διαδικασιών καθώς και η ελλιπείς πληροφορίες για τη φωτο-φυσική/χημεία των πολυμερών εμποδίζει τη σαφή ερμηνεία των παρατηρούμενων χημικών αλλαγών.

Για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων, έχουμε στραφεί στη μελέτη της UV φωτοαποδόμησης πολυμερών εμπλουτισμένων με χρωμοφόρες ενώσεις (dopants). Με τον όρο χρωμοφόρα ομάδα αναφερόμαστε στο τμήμα του μορίου που απορροφάει το φως. Συνήθως, με την προσθήκη χρωμοφόρων ουσιών σε πολυμερή που απορροφούν ασθενώς στο μήκος κύματος της ακτινοβολίας, προκαλείται φωτοευαισθητοποίηση των πολυμερών αυτών ως προς την εκρηκτική αποδόμηση. Σημαντικά χαρακτηριστικά αυτή της φωτοευαισθητοποίησης είναι: α) μείωση του κατωφλίου αποδόμησης και β) σημαντική αύξηση του ρυθμού απομάκρυνσης υλικού, σε ορισμένες περιπτώσεις κατά παράγοντα του δέκα.

Στην περίπτωση των φωτοασταθών dopants μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα φωτοχημικά χαρακτηριστικά όπως η διάσπαση του dopant που έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία φωτοπροϊόντων στην αέρια φάση. Στην δημιουργία αυτών των φωτοπροϊόντων, σε χαμηλές fluences, αποδίδεται η παρατηρούμενη μεταβολή του όγκου (swelling). Για υψηλές fluences παρατηρείται η αύξηση του ρυθμού φωτοαποδόμησης (πάνω από 80μm ανά παλμό) και λιώσιμο του πολυμερούς.

Διαφορετική συμπεριφορά συναντάμε στα φωτοευσταθή dopants (όπως οι πολυαρωματικοί δακτύλιοι). Το swelling που συμβαίνει εκεί είναι σε μικρότερο βαθμό, χαμηλότεροι ρυθμοί αποδόμησης παρατηρούνται και στη διαδικασία της φωτοαποδόμησης λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της κυκλικής πολυφωτονικής απορρόφησης. Παρατηρήθηκε σε φασματοσκοπικά δεδομένα ( χρονικά αναλυόμενη απορρόφηση/μετρήσεις εκπομπής και TOF-MS δεδομένα ) και είναι έγκυρο για ακτινοβολίες με μήκη κύματος μεγαλύτερα από 248 nm. Το φαινόμενο αυτό προϋποθέτει μια κυκλική διαδικασία απορρόφησης για έναν αριθμό φωτονίων μεγαλύτερο των 10. Απο τα υψηλά διεγερμένα μόρια του πολυαρωματικού dopant η ενέργεια των φωτονίων μεταφέρεται στην πολυμερική μήτρα μέσω μίας γρήγορης μετατροπής. Η σχετική αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει την αποδόμηση του πολυμερούς σε αυτήν την περίπτωση. Ο πολυφωτονικός κύκλος απορρόφησης έχει επιβεβαιωθεί από το χρονικό profile του φθορισμού του ανθρακένιου σε

πολυστυρενικό film με υπολογιστικά αποτελέσματα που βασίζονταν στην κυκλική διαδικασία για την θεμελιώδη κατάσταση, την πρώτη διεγερμένη singlet και την χαμηλότερη triplet. Η υπολογιζόμενη θερμοκρασία αυξάνει κατά την διάρκεια του παλμού και εξαρτάται μη γραμμικά από την ένταση του laser. Το μοντέλο αυτό έχει προταθεί από τον Masuhara [21]

## 1.8 Προηγούμενες μελέτες συστημάτων doped-πολυμερών

Διάφορες μελέτες έχουν υποδείξει τη δυνατότητα της χρησιμοποίησης των ενώσεων πρόσμιξης για την εξέταση της διαδικασίας φωτοαποδόμησης [22]. Παραδείγματος χάριν όπως περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 1.7, ο Masuhara και οι συνεργάτες του έχουν στηριχθεί στη χρήση των υλικών πρόσμιξης που διασκορπίζονται μέσα σε πολυμερή για την εξέταση της φύσης των διαδικασιών απορρόφησης κατά την UV φωτοαποδόμηση πολυμερών [23-25]. Άμεσα σχετική με την παρούσα μελέτη ήταν η εξέταση της διάσπασης του οξέος 5-diano Meldrum's κατά τη 248 nm φωτοαποδόμηση του PMMA φιλμ που ήταν εμπλουτισμένο με αυτήν την ένωση. Η απόδοση φωτοδιάσπασης προσδιορίστηκε ότι είναι κάπως μικρότερη από την μονάδα. Ένα σημαντικό ποσοστό του ketene προϊόντος της αποσύνθεσης του υλικού πρόσμιξης παρατηρήθηκε να σχηματίζεται μέσα στο παλμό του laser και ένα δευτερεύον ποσοστό αργότερα (πιθανώς διαμορφώνονται μέσω της θερμικής αποσύνθεσης). Αποδείχθηκε ότι παρά την υψηλή κβαντική απόδοση φωτοδιάσπασης του δείκτη, η φωτοαποδόμηση επηρεάζεται από το ποσό της απορροφημένης ενέργειας. Αυτή η ενεργειακή απόθεση υποδεικνύεται ότι μπορεί να επιτευχθεί μέσω της επαναλαμβανόμενης απορρόφησης φωτονίων (κυκλική πολυφωτονική διέγερση) από το ketene φωτοπροϊόν.

Σε άλλη μελέτη, οι Lippert και Stoutland έχουν εξετάσει [26] την αποσύνθεση του φωτοευαίσθητου diazirine μέσα σε φιλμ PMMA κατά την ακτινοβολία με 266 nm, παλμούς 60 psec. Χρησιμοποιώντας picosecond υπέρυθρη φασματοσκοπία, εξέτασαν το σχηματισμό του ενδιάμεσου ketoketene κάτω και επάνω από το κατώφλι. Δεν παρατηρήθηκε κάποια σημαντική αλλαγή στην ένταση των σημάτων στην εξεταζόμενη περιοχή πυκνοτήτων ενέργειας (fluence), σε συμφωνία με μια μονοφωτονική διαδικασία και μια κβαντική απόδοση αποσύνθεσης κοντά στη μονάδα. Τέλος, χρησιμοποιήθηκε η χρονικά αναλυόμενη φασματοσκοπία απορρόφησης [27] για την παρακολούθηση της αποσύνθεσης του 1, 1, 3, 5 -

tetraphenylacetone (TPA) υλικού πρόσμιξης μέσα σε μήτρα PMMA κατά τη διέγερσή του στα 266 nm. Η TPA βρέθηκε να αποσυντίθεται σε δύο ρίζες diphenylmethyl και CO. Η πρώτη ρίζα diphenylmethyl παρατηρήθηκε να σχηματίζεται μέσα στο nanosecond παλμό λέιζερ. Κατόπιν, η ρίζα παθαίνει ένα γρήγορο decarbonylation για να δώσει τη δεύτερη ρίζα. Στα χαμηλά fluences, η συγκέντρωση dephenylmethyl ριζών αυξάνεται γραμμικά με το fluence, ενώ στα υψηλότερα fluences, παρατηρήθηκαν επίσης διεγερμένες ρίζες, που προτείνεται ότι σχηματίζονται μέσω μιας διφωτονικής διαδικασίας διέγερσης.

Μια τελευταία μελέτη πραγματοποιήθηκε από την ομάδα του Δρ.Σ.Γεωργίου [28] με μετρήσεις επαγόμενου φθορισμού (LIF) στο υπόστρωμα πολυμερικού φιλμ PMMA εμπλουτισμένου με τις χρωμοφόρες ιωδοναφθαλενίου (NapI) και ιωδοφenaθρενίου (PhenI). Η επιλογή αυτών των χρωμοφόρων έγινε με βάση το γεγονός ότι τα φωτοπροϊόντα αυτών των χρωμοφόρων με την υπεριώδη ακτινοβολία παρουσιάζουν πολύ πιο έντονο φθορισμό από τις ίδιες. Τα μήκη κύματος που χρησιμοποιήθηκαν κατά την ακτινοβολήση ήταν 248nm και 193nm (30ns). Παρατηρήθηκαν διμερή ναφθαλενίου γεγονός που μαρτυρά την υψηλή κινητικότητα που αναπτύσσουν οι ρίζες του ναφθαλενίου μέσα στον χώρο της ακτινοβολημένης πολυμερικής μήτρας, προς τον σχηματισμό των διμερών. Οι παρατηρήσεις αυτές συνηγορούν προς το συμπέρασμα ότι ο φωτομηχανικός μηχανισμός δεν ισχύει για την φωτοαποδόμηση αυτών των συστημάτων. Ο φωτομηχανικός μηχανισμός προβλέπει ότι η απομάκρυνση υλικού γίνεται διαμέσου της σχάσης στρώματος του υλικού υπό την επίδραση θερμοελαστικής πίεσης χωρίς την αύξηση της θερμοκρασίας. Η υψηλή όμως κινητικότητα/διάχυση που υποδύκνεται από τον σχηματισμό του Nap<sub>2</sub> δείχνει ότι κατά την φωτοαποδόμηση του PMMA και του PS η δομή του πολυμερούς καταστρέφεται σε υψηλό βαθμό, υποδηλώνοντας έτσι είτε τήξη του πολυμερούς είτε/σχηματισμό φυσαλλίδων (π.χ λόγω φρεστιάσπασης). Τέλος παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των δύο μηκών κύματος στην ποσότητα των φωτοπροϊόντων που παραμένουν στο υπόστρωμα. Μια αύξηση για τα φωτοπροϊόντα (τύπου Nap-X και για τα διμερή) παρατηρείται για ενέργειες πάνω από το παρατηρούμενο swelling της επιφάνειας στην περίπτωση των 248 nm (PMMA ασθενής απορροφητής) ενώ στα 193 nm (PMMA ισχυρός απορροφητής) δεν παρατηρείται αύξηση πάνω από το κατώφλι της φωτοαποδόμησης. Η ποσότητα του NapH φωτοπροϊόντος πάνω από το κατώφλι είναι λίγο ως πολύ σταθερή. Για τις παραπάνω διαφοροποιήσεις προτείνεται, ότι οφείλονται στον υψηλότερο συντελεστή

απορρόφησης που παρουσιάζει το σύστημα στα 193 nm με αποτέλεσμα την μεγαλύτερη εξαγωγή υλικού, συνεπώς και των σχηματιζόμενων φωτοπροϊόντων.

## 1.9 Σκοπός της παρούσας μελέτης

Τα προηγούμενα παραδείγματα τεκμηριώνουν πλήρως την ισχύ του αρχικού επιχειρήματος που αναπτύχθηκε δηλαδή ότι ανεξάρτητα από το (τους) μηχανισμό(ούς) εκτίναξης υλικού, εμφανίζονται φωτο-θραύσματα και χημικές αλλαγές. Αφετέρου, οι προηγούμενες μελέτες φαίνονται να δείχνουν ότι καμία σημαντική αλλαγή δεν παρατηρείται καθώς η πυκνότητα ενέργειας φθάνει στο κατώφλι φωτοαποδόμησης. Εντούτοις, τα χρησιμοποιημένα υλικά πρόσμιξης ήταν ιδιαίτερα σύνθετα μόρια που διασπώνται κατά το σχηματισμό των σταθερών ενώσεων/τμημάτων ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ). Η κβαντική απόδοση αποσύνθεσής τους είναι αρκετά υψηλή, με τιμή κοντά στη μονάδα. Αυτά τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα μπορούν να αποτελέσουν την έλλειψη οποιασδήποτε σημαντικής αλλαγής καθώς η πυκνότητα ενέργειας αυξάνεται επάνω από το κατώφλι. Επιπλέον, οι μελέτες εστίασαν στα αρχικά στάδια της διαδικασίας ( $\tau_{\text{probing}} < 30\text{nsec}$ ). Εντούτοις, η διαδικασία εκτίναξης υλικού και η θερμική επιρροή της στο υπόστρωμα είναι γνωστό ότι διαρκούν για πολύ περισσότερο χρόνο ( $\mu\text{sec}$  έως  $\text{msec}$ ). Οι περισσότερες αντιδράσεις πραγματοποιούνται επίσης σε αυτό το πιο μεγάλο χρονικό διάστημα. Κατά συνέπεια, είναι κατανοητό ότι αν και τα αρχικά βήματα φωτοδιέγερσης/διάσπασης (ανάλογα με τη φύση του υλικού πρόσμιξης) μπορούν να μην διαφέρουν πολύ στη διαδικασία φωτοαποδόμησης (ablation) εναντίον των subablative συνθηκών, ιδιαίτερες αποκλίσεις εμφανίζονται στην επακόλουθη δυναμική και στην δραστικότητα του υλικού πρόσμιξης.

Στην παρούσα εργασία, βασιζόμαστε στις χρωμοφόρες ουσίες (dopants) όχι για να βελτιστοποιήσουμε την απόδοση της φωτοαποδόμησης αλλά για να παρατηρήσουμε τις φωτοχημικές αλλαγές που υφίσταται το υπόστρωμα (χρωμοφόρα-πολυμερές) πάνω και κάτω από το κατώφλι αποδόμησης. Για το σκοπό αυτό επιλέγουμε φωτοευαίσθητες ενώσεις των οποίων οι φωτοχημικές αντιδράσεις έχουν μελετηθεί εκτενώς στην αέρια φάση και σε διάλυμα. Επομένως, οι χημικές τροποποιήσεις του φωτοευαίσθητου dopant μέσα στο πολυμερικό υπόστρωμα στο οποίο προστίθεται, μπορούν να παρακολουθηθούν και να εξετασθούν με μεγάλη

λεπτομέρεια και να δώσουν πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με τα φωτοχημικά φαινόμενα που συνοδεύουν την φωτοαποδόμηση.

Στην εργασία αυτή, μελετάμε με την τεχνική του φθορισμού επαγόμενου από λέιζερ (laser-induced fluorescence), την χρονική εξέλιξη των φωτοχημικών αλλαγών που υπόκειται μία φωτοευαίσθητη χρωμοφόρα μέσα σε μήτρα πολυμερούς, κατά την ακτινοβόληση του συστήματος με laser υπεριώδους. **Σκοπός είναι να εξετάσουμε πως διαφοροποιείται η φωτοχημική συμπεριφορά των χρωμοφόρων πάνω και κάτω από το κατώφλι φωτοαποδόμησης. Πιο συγκεκριμένα με τον όρο ‘φωτοχημική συμπεριφορά’ εννοούμε την κινητική σχηματισμού των φωτοπροϊόντων, σε ποιους περιορισμούς υπόκειται και πως επηρεάζεται κατά την φωτοαποδόμηση της πολυμερικής μήτρας.**

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1 Πειραματικές διατάξεις

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι φωτοχημικές αλλαγές που προκαλούνται κατά την UV φωτοαποδόμηση πολυμερών και ο τρόπος που αυτές διαφοροποιούνται σε διάφορες εντάσεις του λέιζερ κατά την ακτινοβόληση σε δύο τυπικά excimer μήκη κύματος (248 nm, 193 nm). Ο κυριότερος όμως σκοπός ήταν η χρονική παρακολούθηση του σχηματισμού των φωτοπροϊόντων για να κατανοηθεί περαιτέρω ο μηχανισμός των φωτοχημικών αλλαγών. Παράλληλα για να διερευνηθεί η επίδραση των δομικών αλλαγών της πολυμερικής μήτρας στην κινητική του σχηματισμού των φωτοπροϊόντων, τέθηκε το ερώτημα σε ποια πυκνότητα ενέργειας παρατηρείται η εκτίναξη υλικού. Για τους παραπάνω σκοπούς χρησιμοποιήθηκαν δύο πειραματικές διατάξεις. Η πρώτη στηρίζεται στην τεχνική της φασματοσκοπίας του επαγόμενου από λέιζερ φθορισμού (Laser Induced Fluorescence) και η δεύτερη στην τεχνική της φωτοδιάθλασης μίας δέσμης ανάλυσης (Probe Beam Deflection).

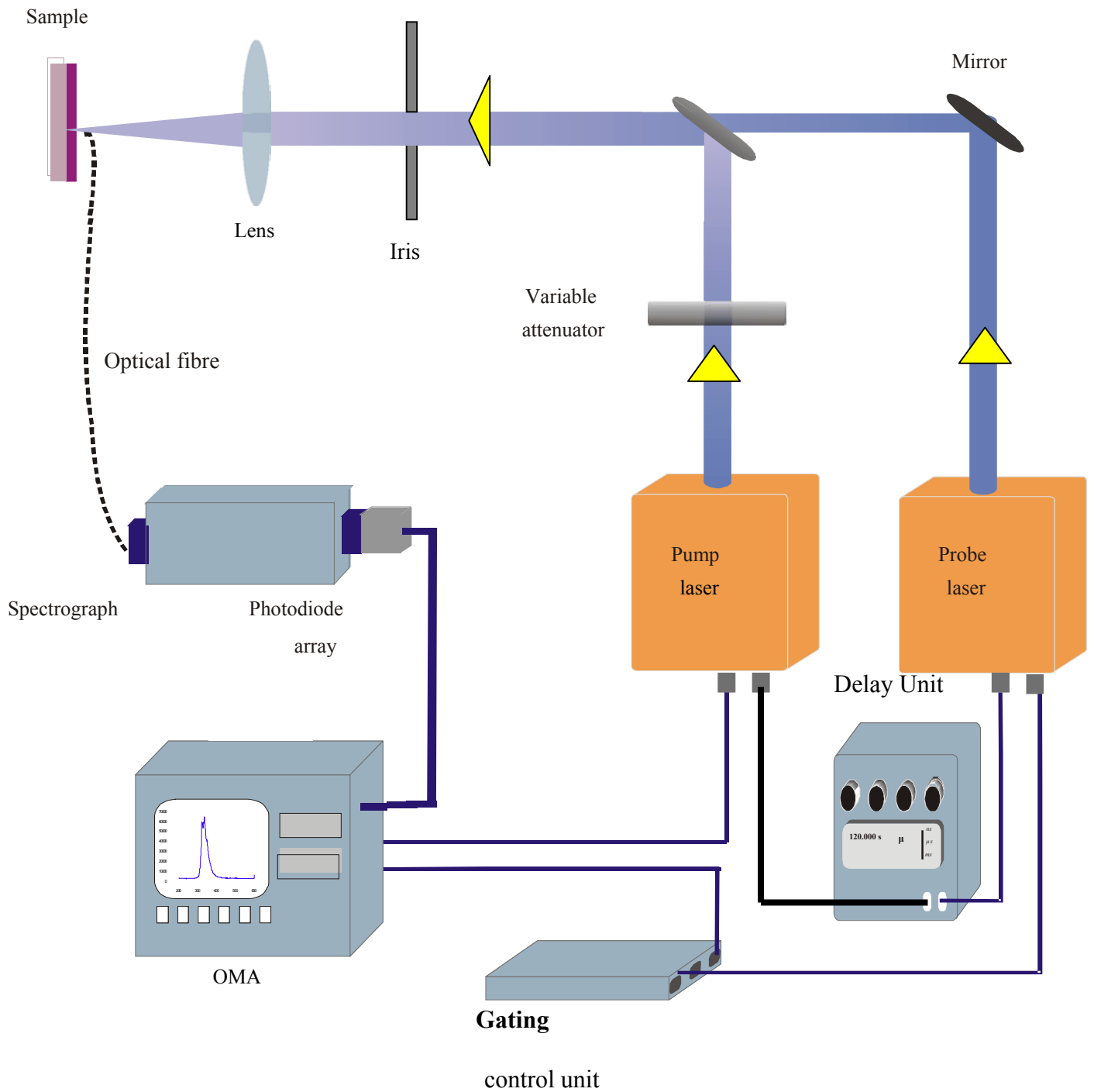
#### 2.1.A Τεχνική επαγόμενου από λέιζερ φθορισμού

Στο σχήμα 2.1 φαίνεται η διάταξη με βάση την οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί η ανίχνευση φθορισμού των φωτοπροϊόντων σε διάφορους χρόνους μετά την έναρξη του σχηματισμού τους. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται δύο λέιζερ. Το πρώτο δίνει τον 'pump' παλμό που προκαλεί την φωτοαποδόμηση και κατά επέκταση την έναρξη των φωτοχημικών διεργασιών και ένα δεύτερο λέιζερ, δίνει τον 'probe' παλμό που προκαλεί την διέγερση φθορισμού των παραγόμενων φωτοπροϊόντων. Η επιθυμητή καθυστέρηση επιτυγχάνεται με ηλεκτρονικό τρόπο μέσω ενός Delay Unit.

Τα βασικά τμήματα της πειραματικής διάταξης είναι τα εξής:

Ως πηγές ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκαν λέιζερ διηγεργμένων διμερών

- 'Probe laser': KrF Excimer laser (Lambda-Physik complex 110) με χρονική διάρκεια παλμού 30 ns και μήκος κύματος εκπομπής  $\lambda=248\text{nm}$
- 'Pump laser': 1) KrF Excimer laser (Lambda-Physik Lpx 210) με χρονική διάρκεια παλμού 30 ns και μήκος κύματος εκπομπής  $\lambda=248\text{nm}$



Σχήμα 2.1: LIF πειραματική διάταξη

2) ArF Excimer laser (Lambda-Physik Lpx 210) με χρονική διάρκεια παλμού περίπου 20 ns και μήκος κύματος εκπομπής  $\lambda=193$  nm

- Οπτική ίνα για τη συλλογή φθορισμού
- Φασματογράφος φράγματος περίθλασης για την ανάλυση του φωτός
- Ανιχνευτής συστοιχίας φωτοδιόδων (photodiode array) με ενισχυτή (intensifier)
- Σύστημα πολυκαναλικού αναλυτή (Optical Multichannel Analyzer)
- Παλμογεννήτρια για την ενεργοποίηση του ενισχυτή
- Παλμογράφος
- Μικρομετρικό xyz για τη μετακίνηση του δείγματος στους τρεις άξονες.

Μέσω της οπτικής ίνας, η ακτινοβολία φθορισμού μεταφέρεται στη σχισμή εισόδου του φασματογράφου ( PTI Model 01-002AD, εστιακή απόσταση 0.2m), αφού περάσει από φίλτρο αποκοπής το οποίο εμποδίζει τη διέλευση ακτινοβολίας από το λέιζερ. Ο φασματογράφος διαθέτει ένα φράγμα περίθλασης (300 γραμμές /mm) το οποίο αναλύει την ακτινοβολία και την προβάλλει κατάλληλα στην έξοδο στο επίπεδο του ανιχνευτή. Στη συνέχεια, το σύστημα του οπτικού πολυκαναλικού αναλυτή (OMA) καταγράφει το φάσμα φθορισμού (με το δεδομένο φασματογράφο, φράγμα περίθλασης και ανιχνευτή, μια φασματική περιοχή με εύρος 280 nm καταγράφεται με ανάλυση 0.4nm/φωτοδίοδο). Ο ανιχνευτής αποτελείται από μια συστοιχία 1024 φωτοδιόδων (photodiode array) και είναι εφοδιασμένος με ένα σύστημα ενισχυτή MCP (microchannel plate intensifier), (EG&G PARC Model I 420UV). Το σύστημα MCP παρέχει τη δυνατότητα παλμικής λειτουργίας στον ανιχνευτή με την εφαρμογή κατάλληλου δυναμικού. Έτσι το σήμα μπορεί να καταγραφεί για μια συγκεκριμένη χρονική περίοδο (το διάστημα αυτό κυμαίνεται από 20 nsec μέχρι και μερικές δεκάδες msec) και με συγκεκριμένη καθυστέρηση 200 ns σε σχέση με το παλμό διέγερσης. Αναλυτικά ο ενισχυτής (intensifier) ενεργοποιείται από μία παλμογεννήτρια υψηλής τάσης (High Voltage Pulser), η οποία με τη σειρά της ενεργοποιείται από μία φωτοδίοδο σύγχρονη με τον οπτικό παλμό του laser ή από το σήμα εξόδου (SYNCOUT) του λέιζερ που προηγείται κατά  $\sim 1\mu\text{s}$  του οπτικού παλμού. Στην έξοδο της παλμογεννήτριας, παράγεται ένας παλμός δυναμικού, με μεταβλητή χρονική καθυστέρηση ως προς τον παλμό εισόδου και με μεταβλητό χρονικό πλάτος, ο οποίος και θέτει παλμικά τον ενισχυτή σε λειτουργία.



Για τη λήψη των φασμάτων φθορισμού, το σύστημα του πολυκαναλικού αναλυτή ενεργοποιεί το laser 'pump', του οποίου το οπτικό σήμα ανιχνεύεται από τη φωτοδίοδο και παρακολουθείται με τον παλμογράφο. Από το σήμα εξόδου (SYNCOUT) του λέιζερ 'pump' ενεργοποιείται ο Delay Unit ο οποίος στη συνέχεια ενεργοποιεί, με μεταβλητή χρονική καθυστέρηση, το λέιζερ 'probe'. Δύο φωτοδιόδους χρησιμοποιούνται για να καθορίσουν τον χρόνο καθυστέρησης μεταξύ των παλμών 'pump' και 'probe'.

Σημαντική παράμετρος του πειράματος αποτελεί η πυκνότητα ενέργειας της δέσμης του laser. Αυτή ρυθμίζεται κυρίως με παρεμβολή οπτικών (variable attenuators), μειωτήρα μεταβλητής ανακλαστικότητας, στην πορεία της δέσμης ή με τη μεταβολή της τάσης λειτουργίας του τροφοδοτικού του λέιζερ. Η μέτρηση της ενέργειας γίνεται με Joulemeter.

Ένας συγκλίνων επιπεδόκυρτος σφαιρικός φακός (quartz, εστιακή απόσταση 500nm) εστιάζει τη δέσμη στην επιφάνεια του δείγματος. Το δείγμα βρίσκεται μερικά χιλιοστά ως εκατοστά πριν την εστία της δέσμης και το εμβαδόν της ακτινοβολούμενης επιφάνειας κυμαίνεται από 0.2-10mm<sup>2</sup> ανάλογα με την ενέργεια της δέσμης, έτσι ώστε να επιτυγχάνονται τιμές πυκνότητας ενέργειας από 1-4000mJ/cm<sup>2</sup>.

Τα πειράματα φθορισμού έχουν ως σκοπό τον προσδιορισμό και την ποσοτικοποίηση των προϊόντων που σχηματίζονται στο υπόστρωμα, μετά από ακτινοβολία της επιφάνειας με ακτινοβολία διαφορετικής πυκνότητας ενέργειας. Το φάσμα φθορισμού είναι χαρακτηριστικό των σχηματιζόμενων ενώσεων και επιτρέπει την ταυτοποίησή τους. Η ένταση φθορισμού είναι ανάλογη της ποσότητας τους που σχηματίζεται και επιτρέπει την ταυτοποίησή τους. Όμως θα πρέπει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση ακτινοβολίας σε υψηλές εντάσεις λέιζερ, επειδή επηρεάζεται η μορφολογία του υποστρώματος αυτή η αντιστοιχία μεταξύ ποσότητας και έντασης φθορισμού δεν είναι ακριβώς ανάλογη. Τα δείγματα ακτινοβολούνται με έναν παλμό από μία ισχυρή δέσμη άντλησης (pump) σε διαφορετικές τιμές  $F_{LASER}$ . Για τη μέτρηση του φθορισμού χρησιμοποιείται μία δέσμη ανάλυσης (probe), η οποία έχει ακριβώς την ίδια γεωμετρία με τη δέσμη άντλησης με σταθερή και πολύ χαμηλή τιμή, ( $F_{LASER} < 3mJ/cm^2$ ), πυκνότητας ενέργειας ( $F_{LASER}$ ), έτσι ώστε να προκαλεί αμελητέα φωτοχημική αλλαγή στο υπόστρωμα. Για σύγκριση το φάσμα φθορισμού λαμβάνεται σε κάθε σημείο και πριν την ακτινοβολία με τη δέσμη pump. Μεταξύ των παλμών 'pump' και 'probe' παρεμβάλλεται η επιθυμητή καθυστέρηση, (της

κλίμακας των 4  $\mu\text{s}$  έως 10 ms), έτσι ώστε να καταγραφεί η κινητική του σχηματισμού των παραγόμενων ριζών και τελικών σταθερών φωτοπροϊόντων.

Η χαμηλή τιμή της πυκνότητας ενέργειας της δέσμης ανάλυσης εξασφαλίζει επίσης ότι η διέγερση των μορίων είναι μονοφωτονική. Έτσι, αποφεύγουμε προβλήματα που θα μπορούσαν να προκύψουν στην ανάλυση των αποτελεσμάτων, αν ο εκπεμπόμενος φθορισμός οφείλεται σε πολυφωτονικές διεγέρσεις. Η ανίχνευση του φθορισμού και η ανάλυση του φάσματος πραγματοποιείται με το σύστημα του οπτικού πολυκαναλικού αναλυτή (OMA).

Η συλλογή του εκπεμπόμενου φθορισμού γίνεται με μια οπτική ίνα από quartz, διαμέτρου 0.6 mm. Τοποθετούμε την ίνα σε διεύθυνση που ορίζει γωνία 25° με τον άξονα της δέσμης του laser και σε απόσταση ενός περίπου εκατοστού από την επιφάνεια του δείγματος. Μια τέτοια τοποθέτηση αποσκοπεί στη μέγιστη δυνατή συλλογή του φθορισμού.

Για τη λήψη των φασμάτων φθορισμού, τα οποία είναι φασματικά βαθμονομημένα, (έχει προηγηθεί βαθμονόμηση με πρότυπο φάσμα εκπομπής μιας λυχνίας Hg), το σύστημα του πολυκαναλικού αναλυτή ενεργοποιεί το λέιζερ 'probe', του οποίου το οπτικό σήμα ανιχνεύεται από τη φωτοδίοδο και παρακολουθείται με τον παλμογράφο. Το σήμα εξόδου της παλμογεννήτριας, το οποίο ενεργοποιεί τον ενισχυτή, επίσης παρακολουθείται με τον ίδιο παλμογράφο. Ο κατάλληλος συγχρονισμός των δύο αυτών σημάτων επιτρέπει την ανίχνευση του φθορισμού. Στις περισσότερες περιπτώσεις καταγράφουμε χρονικά ολοκληρωμένα φάσματα φθορισμού, οπότε ο ανιχνευτής είναι ενεργοποιημένος για χρονικό διάστημα  $\sim 1\mu\text{s}$  το οποίο περιλαμβάνει χρονικά την εκπομπή φθορισμού που διαρκεί συνολικά λιγότερο από 500ns, καθώς οι τυπικοί χρόνοι ζωής φθορισμού των χρωμοφόρων και των φωτοπροϊόντων τους δεν υπερβαίνουν τα 100ns.

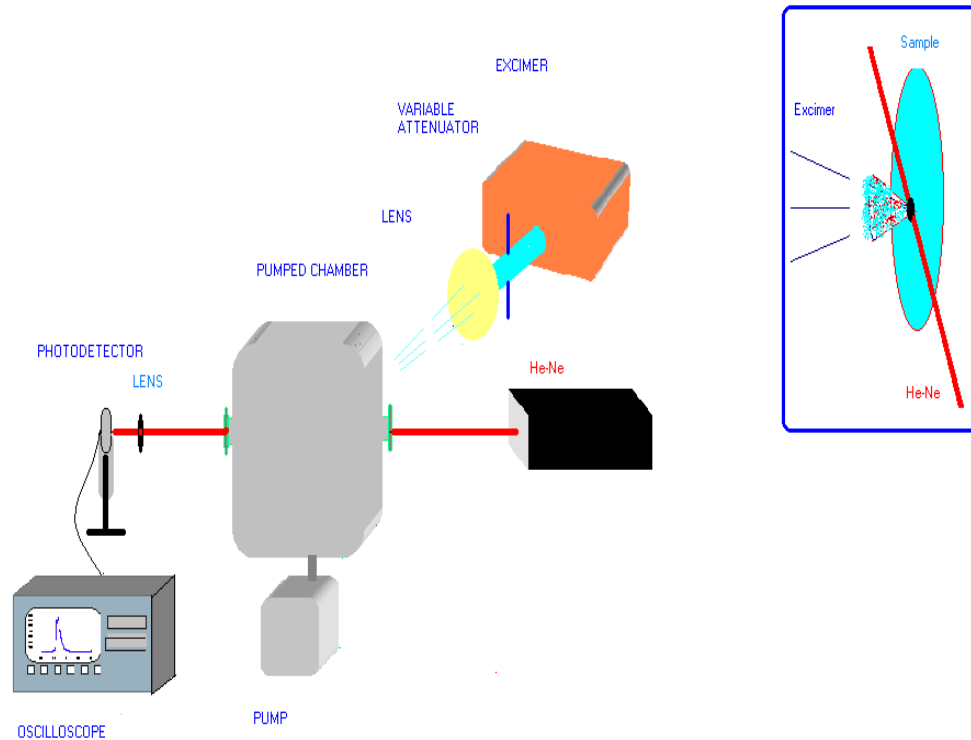
### 2.1.B Τεχνική της φωτοδιάθλασης δέσμης ανάλυσης

Στο σχήμα 2.2 φαίνεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήσαμε για να προσδιορίσουμε την έναρξη των δομικών αλλαγών στα υπό εξέταση συστήματα. Για το σκοπό αυτό η δέσμη ενός σταθερού CW HeNe λέιζερ με beam waist περίπου 500 $\mu\text{m}$  κατευθύνεται παράλληλα και σε πολύ μικρή απόσταση από την

ακτινοβολούμενη επιφάνεια του δείγματος. Το δείγμα είναι τοποθετημένο και μπορεί να μετακινείται μέσα σε έναν θάλαμο άντλησης που επικρατούν συνθήκες χαμηλού κενού της τάξεως των  $10^{-4}$  torr. Με τον τρόπο αυτό μπορούμε να ανιχνεύσουμε, με μεγαλύτερη ευκρίνεια, οποιαδήποτε εξασθένιση στην ένταση του HeNe αλλά και την γωνιακή απόκλιση της δέσμης που προκαλείται από την εκτίναξη των προϊόντων της φωτοαποδόμησης των πολυμερών (μορίων  $\text{CO}_2$ ), σωματιδίων και πλάσματος. Στην παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μόνον της εξασθένισης της έντασης. Η επιλογή του HeNe καθορίστηκε από το γεγονός ότι η σταθερότητα αυτού του laser επιτρέπει την έντονη απόκριση στην εξασθένιση της ισχύος λόγω σκέδασης ή απορρόφησης από τα προϊόντα της φωτοαποδόμησης.

Αφότου η δέσμη του HeNe περάσει από ακτινοβολούμενη επιφάνεια εστιάζεται πάνω σε μία γρήγορη φωτοδίοδο με χρόνο απόκρισης περίπου 2ns. Μπροστά από την φωτοδίοδο έχει τοποθετηθεί ένα φίλτρο αποκοπής της υπεριώδους ακτινοβολίας και της εκπομπής του πλάσματος που σχηματίζεται κατά την ακτινοβολή σε υψηλές πυκνότητες ενέργειας της υπεριώδους ακτινοβολίας. Το σήμα της φωτοδίοδου καταγράφεται σ' έναν παλμογράφο, ο οποίος ενεργοποιείται από το 'rump' λέιζερ έτσι ώστε η έναρξη της καταγραφής του σήματος να πραγματοποιείται όταν ο 'rump' παλμός προσπίπτει στο δείγμα.

Ο λόγος που τοποθετούμε το δείγμα στο κενό είναι για να αποφύγουμε την ακουστική απόκλιση της δέσμης. Οι αποκλίσεις αυτές συμβαίνουν όταν η ακτινοβολή γίνεται στον αέρα. Σε αυτήν την περίπτωση το εκτινασσόμενο υλικό 'πιέζει' τον αέρα δημιουργώντας ένα shock wave που οδηγεί σε έντονη απόκλιση της δεσμικής παρακολούθησης.



Σχήμα 2.2: PBD πειραματική διάταξη

Σ' αυτήν την περίπτωση έχουμε έντονες διαταραχές της δέσμης HeNe είναι δύσκολο να εντοπισθεί το σήμα αυτής καθεαυτής της εκτίναξης υλικού. Με την παραμικρή μεταβολή της ευθυγράμμισης της 'probe' δέσμης είναι πολύ πιθανόν η φωτοδίοδος να ανιχνεύσει την εξασθένιση της δέσμης που οφείλεται στην απόκλιση που προκαλούν τα ακουστικά κύματα όταν διαδίδονται στον αέρα. Αυτή η απόκλιση που παρατηρείται σε κάποιες δεκάδες microseconds αφότου ο 'pump' παλμός προσκρούσει στο δείγμα. Επίσης ένα άλλο φαινόμενο που μπορεί να συνισφέρει στην απόκλιση της 'probe' δέσμης όταν το δείγμα δεν τοποθετείται σε κενό, είναι η διάχυση της θερμότητας στην ατμόσφαιρα που προκαλεί την μεταβολή του δείκτη διάθλασης σε μία περιοχή πολύ κοντά στην ακτινοβολούμενη επιφάνεια. Το φαινόμενο είναι γνωστό ως mirage effect [29] και συμβαίνει σε χρόνους μερικών εκατοντάδων microseconds μετά τον 'pump' παλμό.

Η τεχνική αυτή όπως αναφέρεται από τους L.M Kukreja, P. Hess [30,31] είναι τουλαχιστον μία τάξη μεγέθους γρηγορότερη από παρόμοιες μεθόδους που βασίζονται στην ακουστική ή στην θερμική απόκλιση της δέσμης. Στην ίδια μελέτη χρησιμοποιώντας για ‘rump’ δέσμη υπεριώδη ακτινοβολία σε μήκος κύματος εκπομπής 248nm εξετάστηκε η χρονική εξέλιξη της φωταποδόμησης αμιγών πολυμερών polyethyleneterephthalate (PET) και πολυαμιδίου για διάφορες πυκνότητες ενέργειας. Σε αυτήν την μελέτη οι μετρήσεις της εξασθένησης της δέσμης πραγματοποιήθηκαν σε πραγματικό χρόνο με το δείγμα να ευρίσκεται στον αέρα. Παρατηρήθηκε ότι η καθυστέρηση από τον ‘rump’ παλμό της έναρξης της εξασθένησης της ισχύος μεταβάλλεται από μερικές εκατοντάδες σε 10 nanoseconds καθώς η ενέργεια ακτινοβολίας που εναποτίθεται στο πολυμερές ανά μονάδα όγκου μεταβάλλεται από μία τιμή λίγο χαμηλότερη των 100KJ/cm<sup>3</sup> σε μία λίγο υψηλότερη. Για μεγαλύτερες τιμές του συντελεστή απορρόφησης και της πυκνότητας ενέργειας παρατηρήθηκε ότι η εκτίναξη των σωματιδίων συμβαίνει γρηγορότερα κατά μερικές δεκάδες nanoseconds. Η ισχυρή εξάρτηση του χρόνου καθυστέρησης από την πυκνότητα ενέργειας του λέιζερ είναι συνεπής με τον θερμικό μηχανισμό της εκτίναξης υλικού από το πολυμερές.

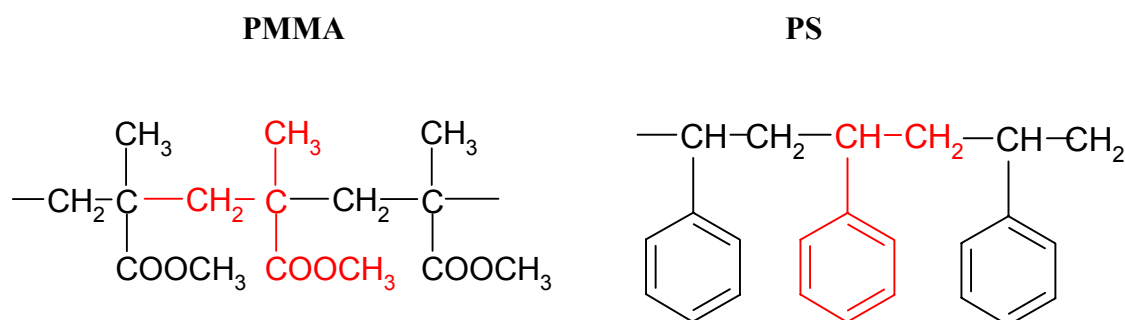
Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η εξάρτηση της εξασθένησης της ισχύος της ‘probe’ δέσμης από την πυκνότητας ενέργειας ανά επιφάνεια ακτινοβολίας της ‘rump’ δέσμης χωρίς να γίνει απόπειρα για την παρακολούθηση της χρονικής εξέλιξης της φωταποδόμησης. Σε συνδυασμό με μετρήσεις προφίλομετρίας στην ακτινοβολούμενη επιφάνεια έγινε μία προσπάθεια να δοθούν απαντήσεις στο ερώτημα που τίθεται για το αν η έναρξη του της εκτίναξης του υλικού από το πολυμερές συμβαίνει στην περιοχή των πυκνοτήτων ενέργειας όπου παρατηρείται ‘διόγκωση’ (swelling) της επιφάνειας ή στην αντίστοιχη περιοχή όπου παρατηρείται απόξυση του υλικού.

## 2.2 Δείγματα

Τα δείγματα που χρησιμοποιούνται σε όλες τις πειραματικές μετρήσεις είναι λεπτά διαφανή υμένα πολυμερών που περιέχουν χρωμοφόρες ουσίες σε διάφορες συγκεντρώσεις. Τα λεπτά υμένα παρέχουν μία αρκετά σταθερή δομική βάση η οποία ελέγχεται εύκολα όσον αφορά τα δομικά μακροσκοπικά χαρακτηριστικά της, (πάχος,

ομαλή επιφάνεια, υφή), οπότε προσφέρεται για την συστηματική μελέτη των φαινομένων φωτοαποδόμησης. Η πρόσθετη χρωμοφόρων ουσιών στην πολυμερική μήτρα τροποποιεί την οπτική πυκνότητα του υποστρώματος και κατά συνέπεια τον βαθμό σύζευξης της ακτινοβολίας λέιζερ με αυτό. Παράλληλα, οι χρωμοφόρες ουσίες παίζουν το ρόλο ενός φωτοχημικού μάρτυρα σημαντικό για τον χαρακτηρισμό των φωτοχημικών φαινομένων που συνοδεύουν την φωτοαποδόμηση.

Τα πολυμερή που χρησιμοποιούμε είναι PMMA (πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας), μοριακού βάρους 120.000, (Aldrich) και το πολυστυρένιο, PS (polystyrene), μοριακού βάρους 280.000. Το PMMA, αν και καθαρότητας 99%, υποβάλλεται σε περαιτέρω διαδικασία καθαρισμού με σκοπό την απομάκρυνση προσμίξεων οι οποίες φθορίζουν. Το PMMA είναι διαλυτό σε  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (διχλωρομεθάνιο), παραμένει όμως αδιάλυτο σε  $\text{CH}_3\text{OH}$  (μεθανόλη).



Σχήμα 2.3: Συντακτικοί τύποι πολυμερών

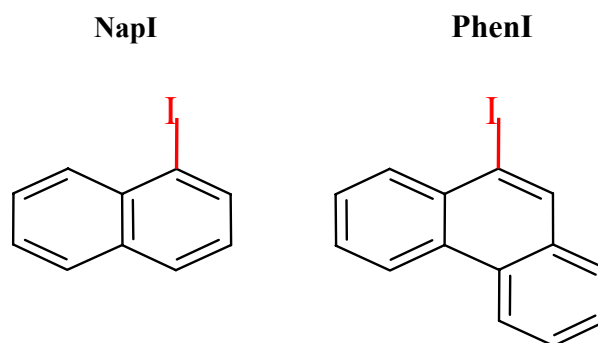
Αντιθέτως, οι προσμείξεις προς απομάκρυνση είναι διαλυτές στη  $\text{CH}_3\text{OH}$  και έτσι, με την ακόλουθη διαδικασία, επιτυγχάνεται καθαρισμός του PMMA :

Διαλύουμε 10gr PMMA σε 100ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Το διάλυμα προστίθεται αργά σε 1000 ml μεθανόλης. Το καινούριο διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία (μία μέρα περίπου ) προς πλήρη καταβύθιση του PMMA. Το υπερκείμενο υγρό απομακρύνεται και το ίζημα PMMA παραλαμβάνεται και ξηραίνεται για 24 ώρες με σκοπό την πλήρη απομάκρυνση του διαλύτη.

Οι χρωμοφόρες ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν είναι :

1-ιδοναφθαλένιο (NapI )

1-ιδοφενανθρένιο (PhenI)



**Σχήμα 2.4:** Συντακτικοί τύποι χρωμοφώρων

Το NapI υποβλήθηκε σε καθαρισμό (flash χρωματογραφίας) με σκοπό την μικρών ποσοτήτων προϊόντων διάσπασης. Τα δείγματα προετοιμάζονται ως ακολούθως: Παρασκευάζονται αρχικά καθαρού PMMA και PS και διαλύματα PMMA και PS εμ πλουτισμένου σε σύμφωνα με την επιθυμητή περιεκτικότητα που κυμαίνεται από 0.4%-2% κατά βάρος (χρωμοφώρας ανά gr PMMA ή PS). Μεταβάλλοντας την αναλογία χρωμοφώρας-πολυμερούς αλλάζουμε τον συντελεστή απορρόφησης του συστήματος. Μικρή ποσότητα από το διάλυμα απλώνεται με πιπέτα Pasteur πάνω σε πλακίδιο χαλαζία (quartz), το οποίο στη συνέχεια καλύπτεται με ποτήρι ζέσεως για την επίτευξη της αργής εξάτμισης του διαλύτη. Το  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση, είναι πολύ πτητικό και η γρήγορη εξάτμισή του συνεπάγεται την εμφάνιση ‘ανωμαλιών’ στη στερεή πια επιφάνεια του δείγματος. Επομένως, με την αργή εξάτμιση, εξασφαλίζεται η καλή οπτική ποιότητα της επιφάνειας. Το πλακίδιο quartz χρησιμεύει ως ένα χημικά αδρανές υπόστρωμα, που παρουσιάζει το επιπρόσθετο πλεονέκτημα της διαπερατότητας στα 248nm. Με την επιλογή διαπερατού υποστρώματος, εξασφαλίζουμε τη μη απορρόφηση της ακτινοβολίας, επομένως αποφεύγουμε τη συσσώρευση θερμότητας στο υπόστρωμα. Τα δείγματα που παρασκευάζονται με την παραπάνω τεχνική, (film coating), έχουν πάχος 10-100μm, ανάλογα με την περιεκτικότητα του διαλύματος σε PMMA (από αραιό διάλυμα προκύπτει λεπτό φιλμ ενώ από πυκνό προκύπτει παχύ φιλμ). Η μέτρηση του πάχους των υμενίων γίνεται με προφιλόμετρο.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 3.1 Ταυτοποίηση φωτοπροϊόντων

Η μελέτη μας έχει εστιασθεί σε δύο πολυμερή, συγκεκριμένα PMMA και PS εμπλουτισμένα με τις χρωμοφόρες ενώσεις 1-ιωδοναφθαλένιο και 9-ιωδοφenaθρένιο. Σκοπός μας είναι να παρακολουθήσουμε την κινητική του σχηματισμού των φωτοπροϊόντων αυτών των χρωμοφόρων για να κατανοήσουμε τις διαφοροποιήσεις που προκαλεί η φωτοαποδόμηση στη φωτοχημεία σε σχέση με την ακτινοβόληση σε χαμηλές πυκνότητες ενέργειας. Πριν όμως παρουσιασθούν τα πειραματικά αποτελέσματα αυτής της μελέτης κρίνεται σκόπιμο να παρουσιάσουμε τις κυριότερες παρατηρήσεις που αφορούν την ταυτοποίηση των φωτοπροϊόντων.

Οι χρωμοφόρες 1-ιωδοναφθαλένιο και 9-ιωδοφenaθρένιο είναι φωτοευαίσθητα μόρια μικρού μοριακού βάρους, τα οποία έχουν μελετηθεί εκτενώς στην αέρια φάση και σε διαλύματα. Κατά την ακτινοβόληση των μορίων στα 248nm, διασπάται ομολυτικά ο δεσμός C-I προς ρίζα ναφθαλενίου και ιώδιο [32]. Αυτή η διάσπαση έχει κβαντική απόδοση ίση με τη μονάδα στην αέρια φάση και σε διαλύματα και γίνεται σύμφωνα με το παρακάτω απλοποιημένο σχήμα:



Η φωτόλυση του μορίου σε ποσοστό 100%, παρέχει μεγάλη ευαισθησία για την ανίχνευση των προϊόντων που σχηματίζονται από φωτοχημικές αντιδράσεις οι οποίες έπονται της φωτόλυσης αυτής, εφόσον αυτά φθορίζουν. Κατά αναλογία με τη συμπεριφορά σε διάλυμα είναι λογικό να προταθεί, ότι το Nap που παράγεται από την αντίδραση (3.1) μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό των προϊόντων NapH, NapR, Nap<sub>2</sub> και Nap<sub>2</sub>R. Το κβαντικό ποσοστό απόδοσης φθορισμού του NapI είναι περίπου μηδέν (χρόνος ζωής διεγερμένης κατάστασης 0.9ps) [33]. Όμως τα προϊόντα NapH και Nap<sub>2</sub> φθορίζουν ισχυρά αποτελώντας έτσι ευαίσθητους δείκτες για την παρακολούθηση του ποσοστού φωτόλυσης του μητρικού μορίου.

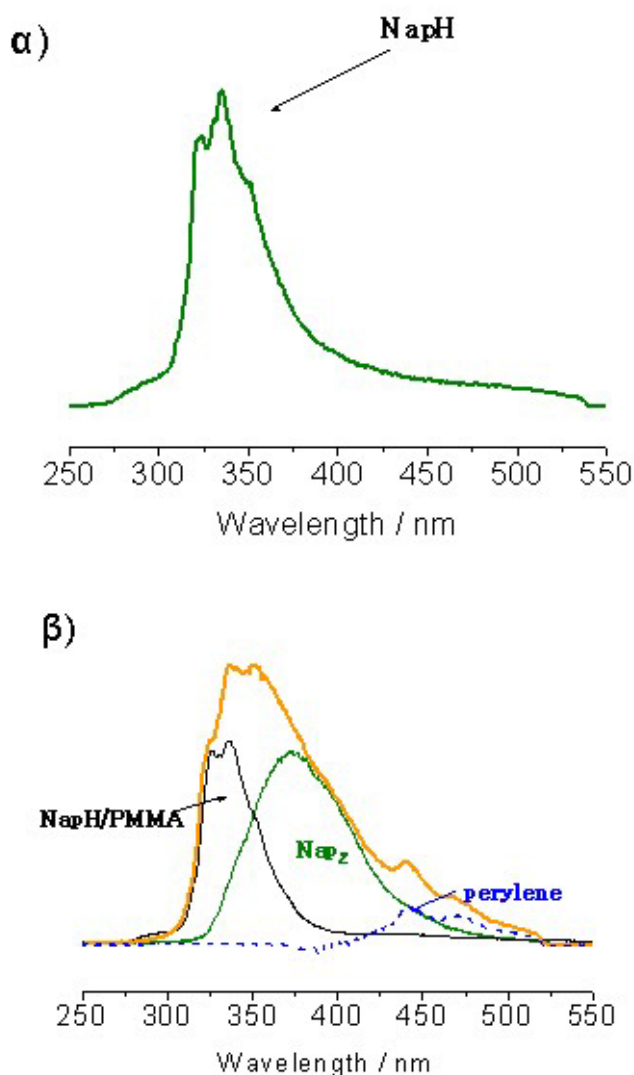
Βέβαια, μέσα στην πολυμερική μήτρα, αναμένεται πιο πολύπλοκη συμπεριφορά του συστήματος απ' ό,τι σε διάλυμα. Καθώς η μελέτη εξετάζει τις ενώσεις που παραμένουν στο υπόστρωμα, η ανάλυση των αποτελεσμάτων δεν περιορίζεται από



τις περιπλοκές που εμφανίζονται κατά την ανάλυση των σωματίων που εκτινάσσονται στην αέρια φάση. Με άλλα λόγια στις μελέτες που χρησιμοποιούν τεχνικές φασματοσκοπίας μάζας για να ταυτοποιήσουν τα σωματάρια που εκτινάσσονται στην αέρια φάση, υπάρχουν πάντοτε αμφιβολίες κατά πόσο τα ανιχνεύόμενα σωματάρια αντιπροσωπεύουν τα σωματάρια που εκτινάσσονται από το πολυμερές ή αν αντιπροσωπεύουν προϊόντα που σχηματίστηκαν από δευτερεύουσες διαδικασίες απορρόφησης και φωτοδιάσπασης στο plume. Στη δικιά μας περίπτωση ανιχνεύονται τα φωτοπροϊόντα που σχηματίζονται στο υπόστρωμα κατά τη φωτοαποδόμηση και δεν μας επηρεάζουν οι δευτερεύουσες διαδικασίες που πραγματοποιούνται στην αέρια φάση.

Οι κύριες παρατηρήσεις σχετικά με τα χημικά αποτελέσματα της UV φωτοαποδόμησης των εξεταζομένων doped υμενίων PMMA που είχαν προσδιοριστεί σε προηγούμενες μελέτες μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

α) Κατά την ακτινοβολήση σε χαμηλές πυκνότητες ενέργειας του συστήματος NapI και PhenI-doped PMMA στα 248nm, καθώς το PMMA παρουσιάζει μικρό συντελεστή απορρόφησης στα 248nm ( $\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$ ) [36, 37], το NapI και το PhenI απορροφούν το μεγαλύτερο τμήμα της ενέργειας του λέιζερ, οπότε το φάσμα φθορισμού αναμένεται να κυριαρχείται από φωτοπροϊόντα που προέρχονται από τη φωτόλυση της χρωμοφόρας. Δεδομένου ότι οι ρίζες Nap είναι ιδιαίτερα δραστικές σε αντιδράσεις απόσπασης [35] αναμένουμε να αποσπάσουν ένα άτομο υδρογόνου ή άλλες μικρές μονάδες από το πολυμερές για να σχηματίσουν φωτοπροϊόντα απόσπασης NapH-τύπου που ανιχνεύονται στα φάσματα φθορισμού. Στα φάσματα “probe” που καταγράφονται από τα ακτινοβολημένα NapI (PhenI)-doped πολυμερή κυριαρχεί μια ζώνη εκπομπής μεταξύ 320 και 340nm. Η ζώνη αυτή μπορεί να αποδοθεί στη χαρακτηριστική μετάβαση  $^1B_{3u} \rightarrow ^1A_{1g}$  [32,39] της ένωσης NapH και των υποκατεστημένων παραγώγων της. Αυτός ο προσδιορισμός υποστηρίζεται από την σύγκριση με το φάσμα NapH-PMMA που δίνεται ως φάσμα αναφοράς στο σχήμα 3.1. Δυστυχώς, αυτή η ζώνη εκπομπής δεν είναι ευαίσθητη στους υποκαταστάτες του αρωματικού σκελετού [34,35] και τα φάσματα φθορισμού διαφόρων παραγώγων του ναφθαλενίου είναι αρκετά παρόμοια.

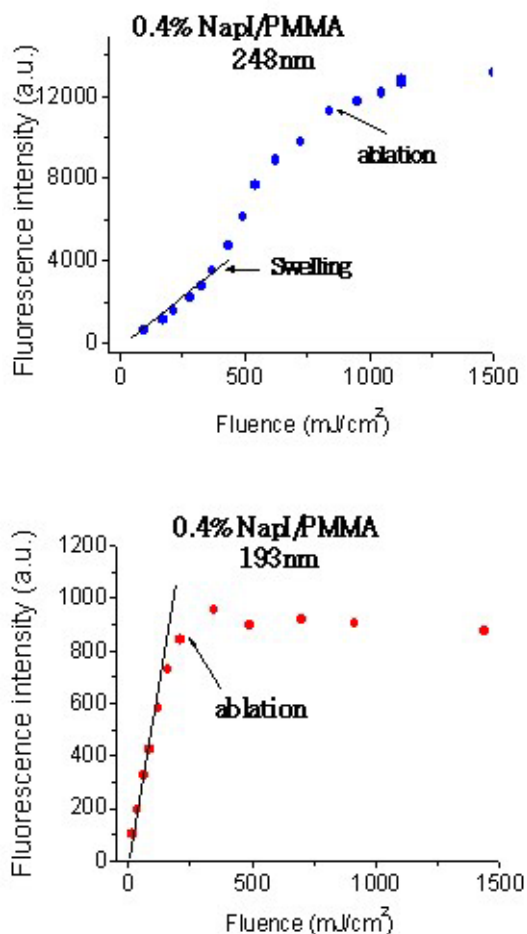


**Σχήμα 3.1:** Φάσματα εκπομπή φθορισμού *NapI*-doped PMMA συστημάτων σε χαμηλές πυκνότητες ενέργειας (αριστερά) και σε υψηλές (δεξιά). Να σημειωθεί ότι ο σχηματισμός *by-aryl* φωτοπροϊόντων στις υψηλές πυκνότητες ενέργειας παρατηρείται στις υψηλές συγκεντρώσεις χρωμοφόρας *NapI*

β) Σε υψηλές πυκνότητες ενέργειας ακτινοβολήσης, ειδικά για συγκεντρώσεις  $NapI \geq 1\%$  κ.β, παρατηρείται ο σχηματισμός νέων προϊόντων, πρόσθετα σε εκείνα που παρατηρούνται στα χαμηλότερα fluences (Σχήμα 3.1). Όπως προκύπτει από την ανάλυση (deconvolution) των φασμάτων τα προϊόντα αυτά είναι το  $Nap_2$  και fused αρωματικά συμπυκνώματα (perylene). Ο σχηματισμός αυτών των προϊόντων σε συστήματα doped πολυμερών γίνεται ιδιαίτερα φανερός με συγκεντρώσεις  $NapI \geq 1$  κ.β. Αντίθετα τέτοια φασματικά χαρακτηριστικά δεν συναντάμε στα αντίστοιχα συστήματα doped-πολυμερών PMMA και PS με PhenI

γ) Από την εξέταση της  $F_{LASER}$ -εξάρτησης της έντασης των  $NapH$ , PhenH-τύπου φωτοπροϊόντων (337nm και 372nm αντίστοιχα) που παραμένουν στο υπόστρωμα

μετά από την ακτινοβολήση στα 248nm με έναν ‘rump’ παλμό, η γραμμική αύξηση της παραγωγής φωτοπροϊόντων σε χαμηλές πυκνότητες ενέργειας ακολουθείται από μία απότομη αύξηση στο ποσό dopant-παραγόμενων φωτοπροϊόντων (δείγμα 0.4% κ.β NapI-PMMA). Η αύξηση παρατηρείται για όλα τα φωτοπροϊόντα, δηλ. δεν οφείλεται στον σχηματισμό ενός εις βάρος άλλων (Σχήμα 3.2). Κατά συνέπεια, η αύξηση πρέπει να οφείλεται στην αύξηση του ποσοστού φωτόλυσης του φωτοευαίσθητου NapI, PhenI.



**Σχήμα 3.2:**  $F_{LASER}$ -εξάρτηση της παραγωγής φωτοπροϊόντων NapI-τύπου σε σύστημα 0.4% NapI/PMMA στα 248nm (μήκος κύματος ασθενούς απορρόφησης για το PMMA) και στα 193nm (μήκος κύματος ισχυρής απορρόφησης για το PMMA)

Αντίθετα κατά την ακτινοβολήση τα 193nm όπου το πολυμερές απορροφά πολύ πιο έντονα, η παραγωγή φωτοπροϊόντος βρίσκεται να φτάνει σε μία οριακή τιμή κοντά στο κατώφλι αποδόμησης. Επιπλέον, η μέγιστη ένταση των φωτοπροϊόντων είναι πολύ χαμηλότερη σε σχέση με την αντίστοιχη ένταση στα 248nm.

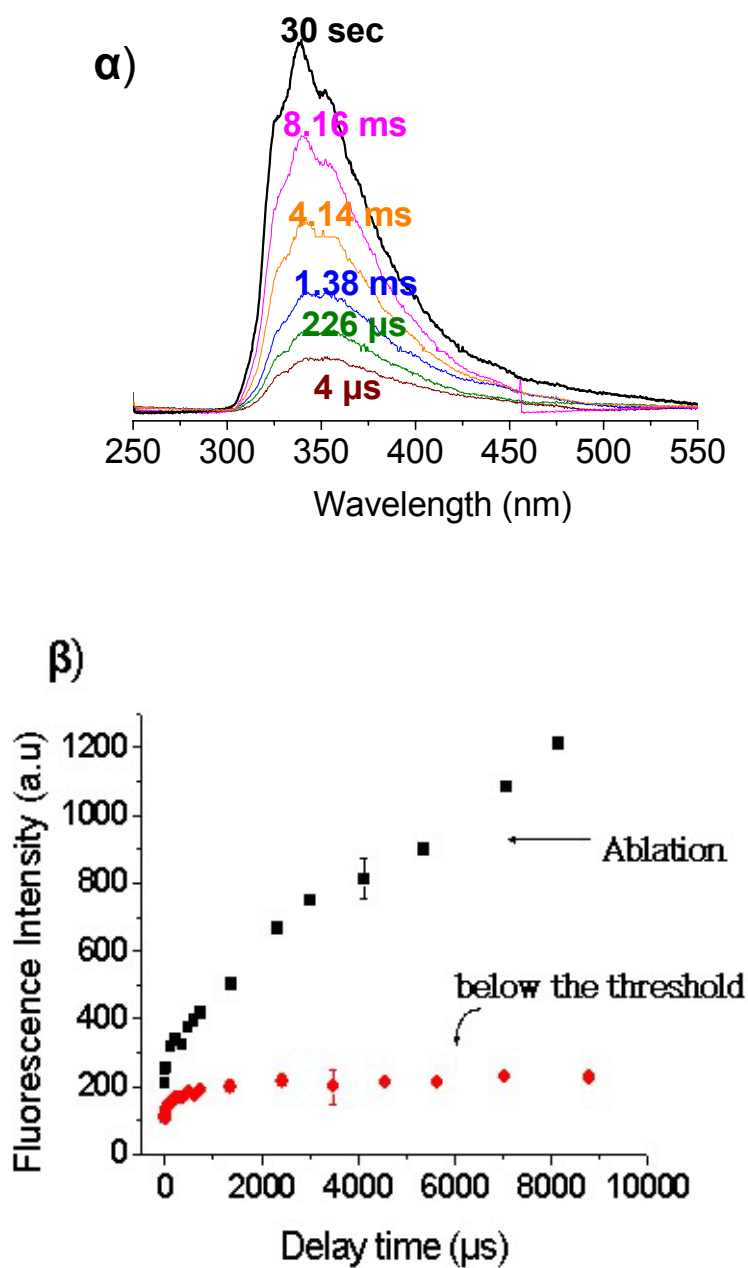
Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ξεκάθαρα ότι η δραστηριότητα των υλικών πρόσμιξης τροποποιείται και ποιοτικά και ποσοτικά από αυτήν στα χαμηλά fluencies λέιζερ. Είναι φανερό ότι, τα φωτοχημικά αποτελέσματα της UV φωτοαποδόμησης δεν είναι μια απλή προέκταση εκείνων που προκαλούνται στα χαμηλά fluencies λέιζερ. Αντίθετα, η έντονη αύξηση στην απόδοση φωτόλυσης και η εμφάνιση των προϊόντων Nap<sub>2</sub>-τύπου επάνω από το κατώφλι δείχνουν ότι νέα κανάλια αντιδράσεων ανοίγουν, οδηγώντας σε αυξημένη διάσπαση των χρωμοφώρων και σε νέους τρόπους δραστηριότητας δηλαδή νέα προϊόντα.

## 3.2 Κινητική εξέταση φωτοπροϊόντων στα 248 nm

### 3.2.A PMMA εμπλουτισμένο σε NapI

Όπως παρουσιάστηκε στο προηγούμενο υποκεφάλαιο σημαντικές διαφοροποιήσεις στην  $F_{\text{LASER}}$  εξάρτηση του ποσοστού των φωτοπροϊόντων που έινουν στο υπόστρωμα μετά την ακτινοβολήση παρατηρούνται ανάλογα με το εξεταζόμενο σύστημα και το μήκος ακτινοβολήσης. Σημαντικές πληροφορίες για τους παράγοντες που είναι υπεύθυνοι για αυτές τις διαφοροποιήσεις προκύπτουν από την εξέταση της κινητικής σχηματισμού αυτών.

Αλλάζοντας τον χρόνο καθυστέρησης  $t$  ανάμεσα στον παλμό της φωτοαποδόμησης και τον παλμό 'probe', το σήμα φθορισμού που καταγράφεται με την διέγερση του 'probe',  $t$  msec μετά τον 'pump' παλμό, μας δίνει πληροφορία για την ποσότητα του προϊόντος που σχηματίστηκε στο χρονικό διάστημα που μεσολάβησε. Παρουσιάζονται πρώτα τα πειραματικά αποτελεσμάτα της αλληλεπίδρασης στα 248nm με το PMMA. Ως ασθενής απορροφητής σε αυτό το μήκος κύματος παρατηρήθηκε η απότομη αύξηση του ποσοστού φωτόλυσης. (Σχήμα 3.2)



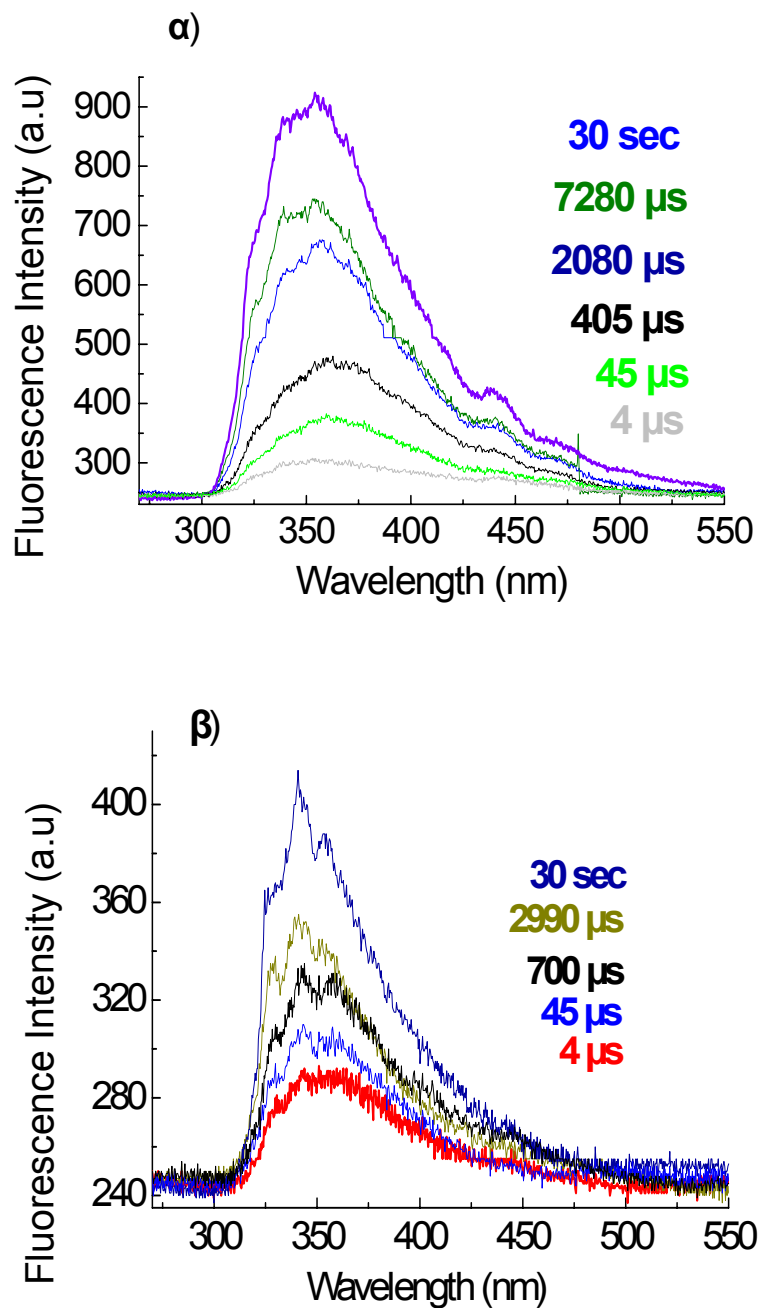
**Σχήμα 3.3:** α) Φάσματα LIF δείγματος 0.8% NapI/PMMA που καταγράφονται για διαφορετικούς χρόνους καθυστέρησης της δέσμης probe από την δέσμη pump ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ), β) Η ποσότητα NapH-προϊόντων σε δύο fluences, επάνω και κάτω από το κατώφλι φωτοαποδόμησης συναρτήσει του χρόνου καθυστέρησης

Για το σύστημα 0.4% κ.β NapI/PMMA, που εξετάστηκε η  $F_{\text{LASER}}$  εξάρτηση της απόδοσης του σχηματισμού των φωτοπροϊόντων, δεν κατέσται δυνατή η

παρακολούθηση της χρονικής εξέλιξης των φασμάτων φθορισμού. Ο λόγος ήταν ότι η συγκέντρωση του dopant δεν ήταν αρκετή για να έχουμε μεγάλες εντάσεις φθορισμού σε πυκνότητες ενέργειας κάτω από το κατώφλι της αποδόμησης με αποτέλεσμα να μην μπορούμε να διακρίνουμε τις αλλαγές που επιφέρει στα φάσματα η χρονική καθυστέρηση των δύο παλμών. Η δυσκολία αυτή ξεπεράστηκε διπλασιάζοντας την συγκέντρωση του dopant. Με τον τρόπο αυτό έγινε ευκολότερη η χρονική παρακολούθηση των φασμάτων χωρίς ταυτόχρονα να ξεπεράσουμε το όριο της συγκέντρωσης που έχουμε σχηματισμό προϊόντων συμύκνωσης.

Η χρονική εξέλιξη των φασμάτων φθορισμού για το σύστημα 0.8 κ.β% NapI/PMMA παρουσιάζεται στο πάνω μέρος του Σχήματος 3.3 για πυκνότητα ενέργειας αποδόμησης  $1200 \text{ mJ/cm}^2$ , ενώ στο κάτω παριστάνουμε τη σύγκριση της χρονικής εξέλιξης του NapH-σχηματισμού σε αυτή την πυκνότητα ενέργειας με την περίπτωση μίας χαμηλής πυκνότητας ενέργειας στα  $380 \text{ mJ/cm}^2$ . Στην τελευταία πυκνότητα ενέργειας ο συνδιασμός μετρήσεων της εξασθένισης μίας δέσμης ελέγχου και μετρήσεων προφίλομετρίας έδειξε ότι βρισκόμαστε κάτω από το κατώφλι του 'swelling' του πολυμερούς. Σ' αυτήν την συγκέντρωση δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός προϊόντων συμύκνωσης και τα φάσματα στις δύο πυκνότητες ενέργειας δεν παρουσίαζαν ιδιαίτερες διαφορές. Διακρίνεται μόνο η χαρακτηριστική ζώνη των προϊόντων απόσπασης περίπου στα 337 nm. Υπάρχει μία ευδιάκριτη διαφορά στην κινητική σχηματισμού του NapH φωτοπροϊόντος πάνω και κάτω από το κατώφλι του 'swelling' του πολυμερούς. Κάτω από το κατώφλι, ο σχηματισμός του NapH φωτοπροϊόντος δείχνει να ακολουθεί μία περίπου εκθετική συμπεριφορά με το χρόνο και μετά από περίπου 50-100  $\mu\text{s}$  φτάνει σε κορεσμό (δηλαδή ο σχηματισμός ολοκληρώνεται). Αντίθετα, πάνω από το κατώφλι ο σχηματισμός πάνω από το κατώφλι συνεχίζεται για πολύ μεγαλύτερο διάστημα ( $\sim \text{msec}$ ).

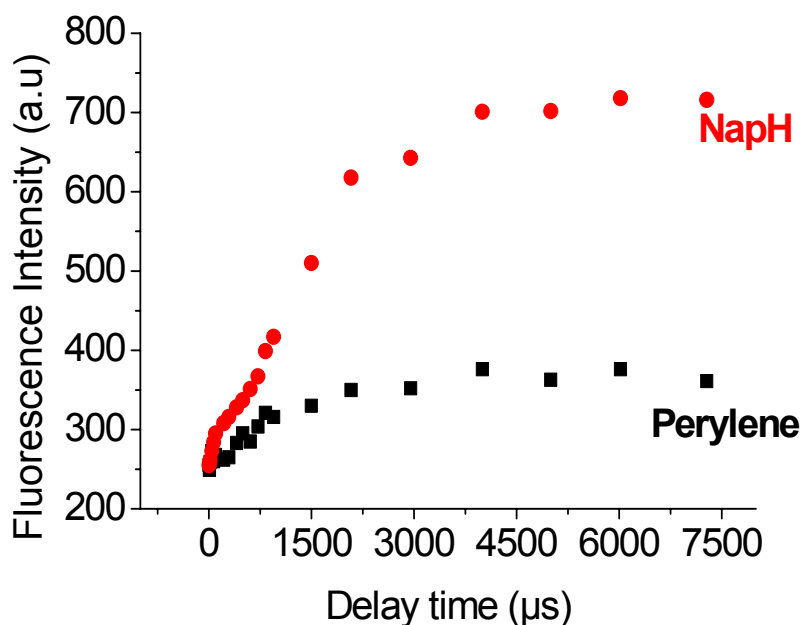
Στο Σχήμα 3.4 παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη των φασμάτων φθορισμού δείγματος 1.2%κ.β NapI/PMMA για δύο πυκνότητες ενέργειας του παλμού της φωτοαποδόμησης  $F_{\text{pump}}=1610 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  στην πρώτη περίπτωση και  $F_{\text{pump}}=380 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Και για αυτό το δείγμα η δεύτερη ενέργεια είναι κάτω από το κατώφλι της αποδόμησης.



**Σχήμα 3.4:** Φάσματα LIF δείγματος 1.2% NapI/PMMA που καταγράφονται σε διαφορετικούς χρόνους καθυστέρησης κατά την ακτινοβολή στα 248nm και με πυκνότητα ενέργειας α)  $F_{LASER}=1610 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  και β)  $F_{LASER}=380 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Παρατηρούμε ότι στα φάσματα που καταγράφονται κάτω από το κατώφλι, ακόμα και στους μικρούς χρόνους καθυστέρησης, υπάρχουν ξεκάθαρα χαρακτηριστικά NapH. Αντίθετα πάνω από το κατώφλι για χρόνους μέχρι 400 μs υπάρχουν ιδιαίτερα φαρδιά φάσματα χωρίς χαρακτηριστικά NapH. Οι εξηγήσεις αυτής της παρατήρησης μπορεί να είναι:

- 1) Οι φαρδιές ζώνες με κέντρο στα ~350nm αντιπροσωπεύουν πιθανότατα τον φθορισμό από τα PMMA θραύσματα. Παλιότερες μελέτες έχουν προσδιορίσει ότι αυτή είναι η φασματική περιοχή φθορισμού του PMMA.
- 2) Η άλλη πιθανότητα είναι ότι αυτός ο φθορισμός οφείλεται σε εκπομπή ηλεκτρονικά διεγερμένων (θερμών) Nap ριζών. Αυτό θα ήταν μία κύρια διαφοροποίηση των φωτοχημικών διεργασιών κατά την φωτοαποδόμηση



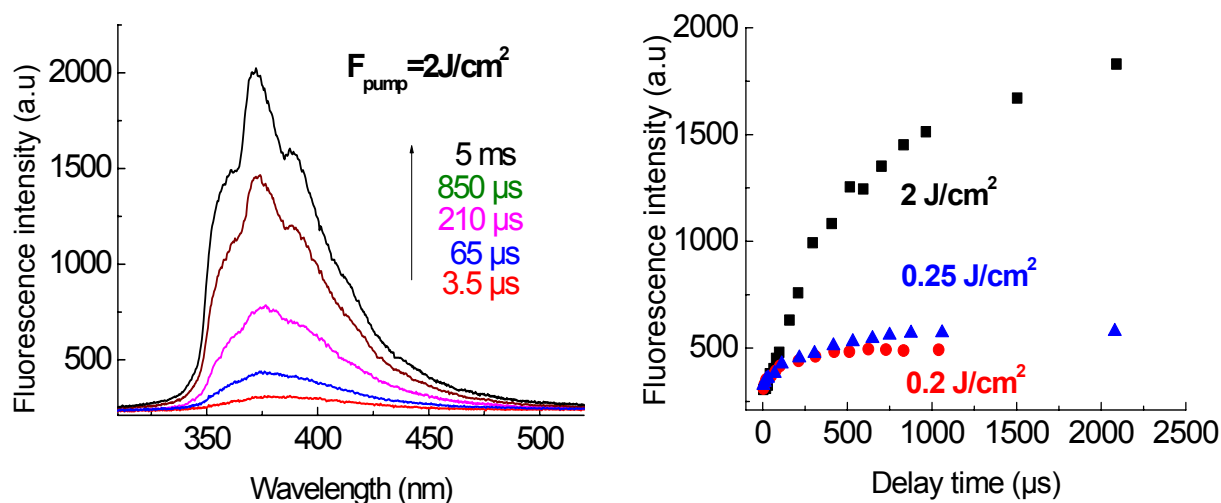
σε σχέση με τις χαμηλές πυκνότητες ενέργειας.

**Σχήμα 3.5:** Χρονική εξέλιξη του σχηματισμού φωτοπροϊόντων NapH και Perylene (Nap<sub>2</sub>) κατά την ακτινοβολήση δείγματος 1.2 κ.β NapI/PMMA στα 248 nm με πυκνότητα ενέργειας 1610 mJ/cm<sup>2</sup>



Όπως έχει αναφερθεί στην περίπτωση των υμενίων PMMA εμπλουτισμένα με  $\text{NarI}$  σε συγκεντρώσεις ίσες και μεγαλύτερες από 1% κ.β παρατηρείται ο σχηματισμός  $\text{Nar}_2$  και περυλενίου. Η κινητική σχηματισμού των προϊόντων αυτών επίσης προκύπτει από τα φάσματα φθορισμού όπως παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.5 αν παραστήσουμε την κορυφή που διακρίνεται γύρω στα 450 nm στα φάσματα των υψηλών πυκνοτήτων ενέργειας (η μέτρηση έχει γίνει στα 450 nm έτσι ώστε να υπάρχει όσο το δυνατόν μικρότερη η επίδραση της  $\text{NarH}$  κορυφής). Είναι φανερό από το Σχήμα 3.5, όπου η ένταση των  $\text{NarH}$  και  $\text{Nar}_2$  παριστάνεται ως συνάρτηση του χρόνου καθυστέρησης του pump και probe παλμού για πυκνότητα ενέργειας του pump παλμού  $1610 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ , ότι τα δύο προϊόντα διαφέρουν σημαντικά ως προς τον χρόνο σχηματισμού τους. Σε αντίθεση με το  $\text{NarH}$  που ο σχηματισμός του ολοκληρώνεται γύρω στα 4000-4500  $\mu\text{s}$ , όπως αναφέρθηκε και ανωτέρω, ο σχηματισμός του  $\text{Nar}_2$  ολοκληρώνεται αρκετά γρηγορότερα περίπου στα 700-1000  $\mu\text{s}$ .

### 3.2.B PMMA εμπλουτισμένο σε PhenI

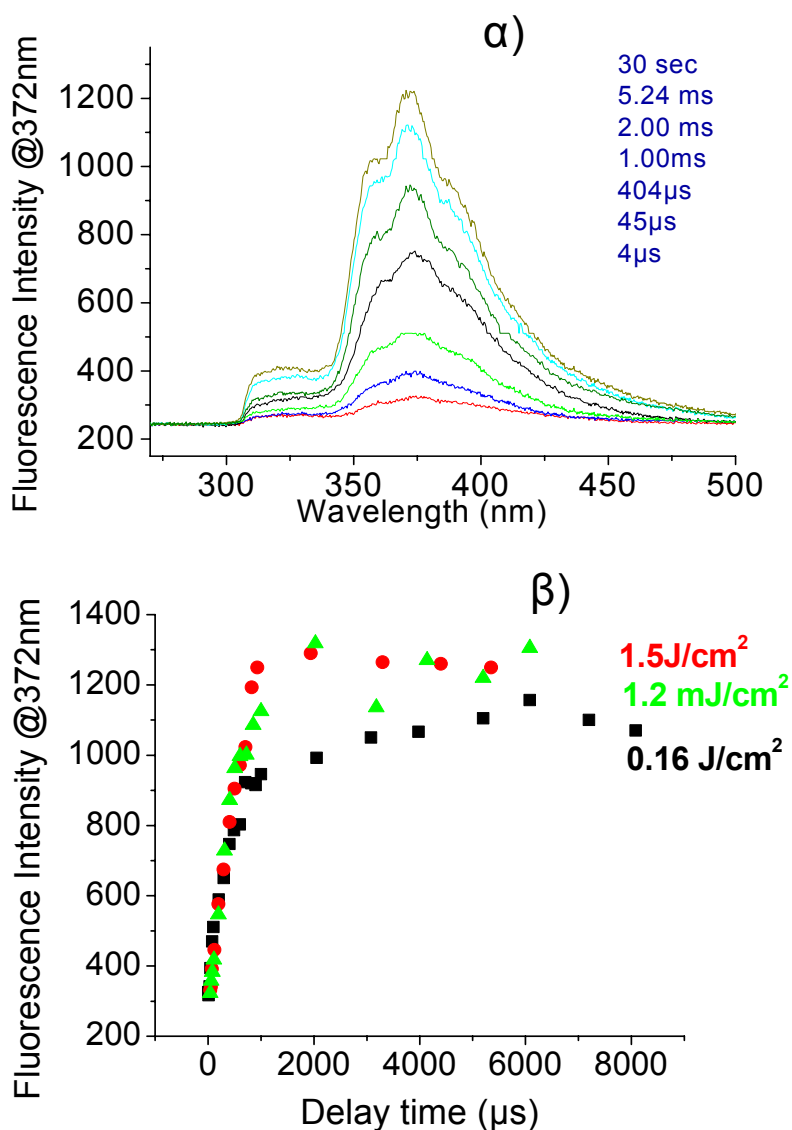


**Σχήμα 3.6:** Εξέλιξη φασμάτων και κινητική σχηματισμού  $\text{PhenH}$  προϊόντος για το σύστημα 1% κ.β  $\text{PhenI/PMMA}$  σε πυκνότητες ενέργειας 0.2, 0.25, 2  $\text{J/cm}^2$ .

Διαφοροποιήσεις στην κινητική σχηματισμού του  $\text{RH}$  παρουσιάστηκαν και στα συστήματα PMMA εμπλουτισμένα με  $\text{PhenI}$ . Στο σύστημα 0.5%  $\text{PhenI/PMMA}$  είναι ευδιάκριτη η εξέλιξη της κορυφής του  $\text{PhenH}$  γύρω στα 372nm στις υψηλές

πυκνότητες ενέργειας. Καμία διαφοροποίηση δεν παρατηρήθηκε στα φάσματα χαμηλών πυκνοτήτων ενέργειας. Ο σχηματισμός του αντίστοιχου φωτοπροϊόντος PhenH ολοκληρώνεται 5000  $\mu\text{sec}$ , ενώ στις χαμηλές πυκνότητες ενέργειας αυτός ολοκληρώνεται γύρω στα 1000  $\mu\text{sec}$ . Αντίστοιχα για το σύστημα 1% κ.β PhenI/PMMA (Σχήμα 3.6) ο σχηματισμός αυτού του τύπου του φωτοπροϊόντος ολοκληρώνεται γύρω στα 500  $\mu\text{sec}$  για χαμηλές ενέργειες και γύρω στα 2000  $\mu\text{sec}$  για υψηλές πυκνότητες ενέργειας.

### 3.2.Γ PS εμπλουτισμένο σε PhenI

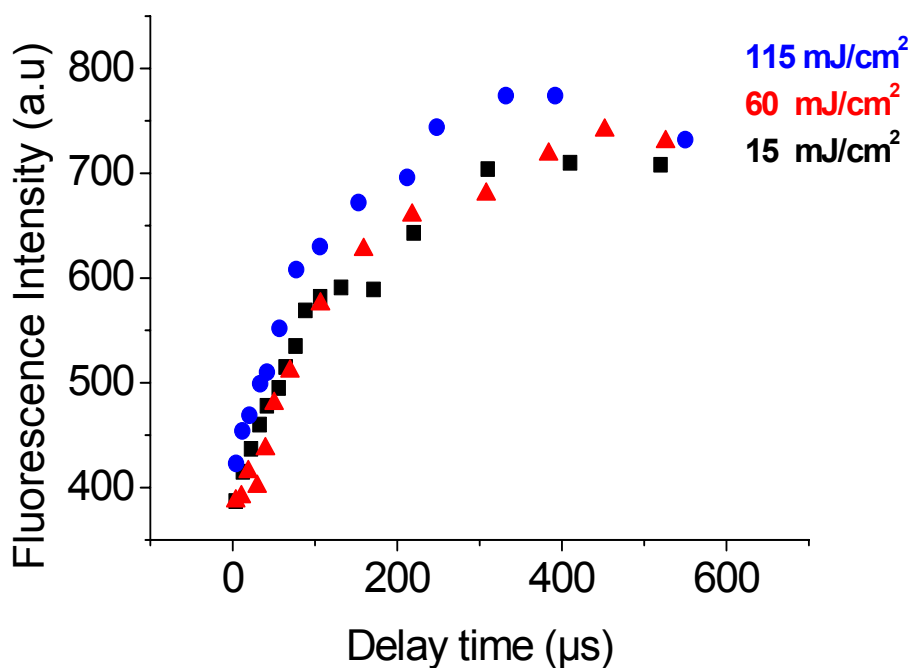


**Σχήμα 3.7:** α) Χρονική εξέλιξη φασμάτων για πυκνότητα ενέργειας  $0.16 \text{ J/cm}^2$  για το σύστημα 1% κ.β PhenI/PS (όπου δεν υπάρχει σχηματισμός πλάσματος) β) Κινητική σχηματισμού προϊόντων τύπου PhenH σε πυκνότητες ενέργειας 0.16, 1.2, 1.5  $\text{J/cm}^2$

Το σύστημα 1% κ.β PhenI/PS παρουσιάζει σχετικά ισχυρή απορρόφηση στα 248nm. Στο σχήμα 3.7α) παρουσιάζεται η εξέλιξη των φασμάτων φθορισμού ενώ στο 3.7β) η πειραματική εξάρτηση της κορυφής του PhenH από το χρόνο. Είναι επίσης ευδιάκριτη η εξέλιξη της κορυφής του PhenH γύρω στα 372nm και επίσης η κορυφή στα 330 nm οφείλεται στον φθορισμό του Πολυστυρενίου. Για ακτινοβολία σε υψηλές πυκνότητες ενέργειας και για χρόνους καθυστέρησης περίπου μέχρι 50μs μετά τον παλμό της φωτοαποδόμησης, κυριαρχεί η εκπομπή του πλάσματος από την ισχυρή αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με το Πολυστυρένιο. Ως εκ τούτου δεν ήταν εφικτό για αυτούς τους χρόνους να καταγραφεί φάσμα φθορισμού στο υπόστρωμα. Στα φάσματα των προϊόντων δεν υπήρξε καμία διαφορά μεταξύ υψηλών και χαμηλών πυκνοτήτων ενέργειας στο σχηματισμό του PhenH προϊόντος ο σχηματισμός του ολοκληρώνεται και στις υψηλές και στις χαμηλές πυκνότητες ενέργειας 1000 μsec μετά τον παλμό της φωτοαποδόμησης (χρόνους αρκετά μικρότερους από ότι παρατηρήθηκαν για το εμπλουτισμένο σύστημα PMMA στα 248 nm).

### 3.3 Κινητική εξέταση στα 193nm

Στα 193nm πραγματοποιήθηκαν πειράματα παράκολούθησης της κινητικής των φωτοπροϊόντων PhenH-τύπου μόνο για το σύστημα 0.5%κ.β PhenI/PMMA. Στα συστήματα που περιείχαν Πολυστυρένιο λόγω της μεγάλης απορρόφησης αυτού του πολυμερούς στα 193nm το ποσοστό της εναπομείναν ενέργειας δεν ήταν αρκετό για την φωτόλυση του PhenI. Επιπλέον στα 193 nm για το πολυμερές αυτό παρατηρείται έντονη εκπομπή πλάσματος που εμπόδιζε την παρατήρηση/καταγραφή φασμάτων φθορισμού από το υποστρώμα. Επομένως δεν κατέστη δυνατή η χρονική παρακολούθηση της κορυφής του PhenH.

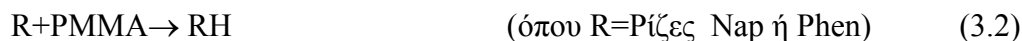


Σχήμα 3.8: Κινητική σχηματισμού PhenH προϊόντος στα 193 nm

Για το σύστημα 0.5% κ.β PhenI/PMMA κατά την ακτινοβόληση στα 193 nm παρατηρήθηκε ότι ο σχηματισμός των φωτοπροϊόντων PhenH-τύπου ολοκληρώνεται σε πολύ μικρότερους χρόνους σε σχέση με την ακτινοβόληση στα 248nm. Επίσης η συμπεριφορά ήταν ίδια με την περίπτωση του πολυστυρενίου στα 248 nm, δηλαδή για πυκνότητες ενέργειας πάνω και κάτω από το κατώφλι της αποδόμησης οι χρόνοι ολοκλήρωσης του σχηματισμού του PhenH είναι της τάξης των 250 μs όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.8.

### 3.4 Προσδιορισμός ρυθμών αντιδράσεων

Για να προσεγγίσουμε τους ρυθμούς των αντιδράσεων υποθέτουμε ότι η παραγωγή των φωτοπροϊόντων τύπου R-H οφείλεται σε μία αντίδραση ψευδοπρώτης τάξης της μορφής:



και θεωρώντας  $K$  τον ρυθμό αντίδρασης των ριζών θα ισχύει η παρακάτω σχέση:

$$-\frac{d[R]_{(t)}}{dt} = K[R]_{(t)} \Rightarrow [R]_{(t)} = [R]_{(0)} e^{-Kt} \quad (3.3)$$

Για τη συγκέντρωση των φωτοπροϊόντων τύπου R-H κάθε χρονική στιγμή, προκύπτει:  $[RH]_{(t)} = [R]_{(0)} - [R]_{(t)} = [R]_{(0)}(1 - e^{-Kt})$  (3.4)

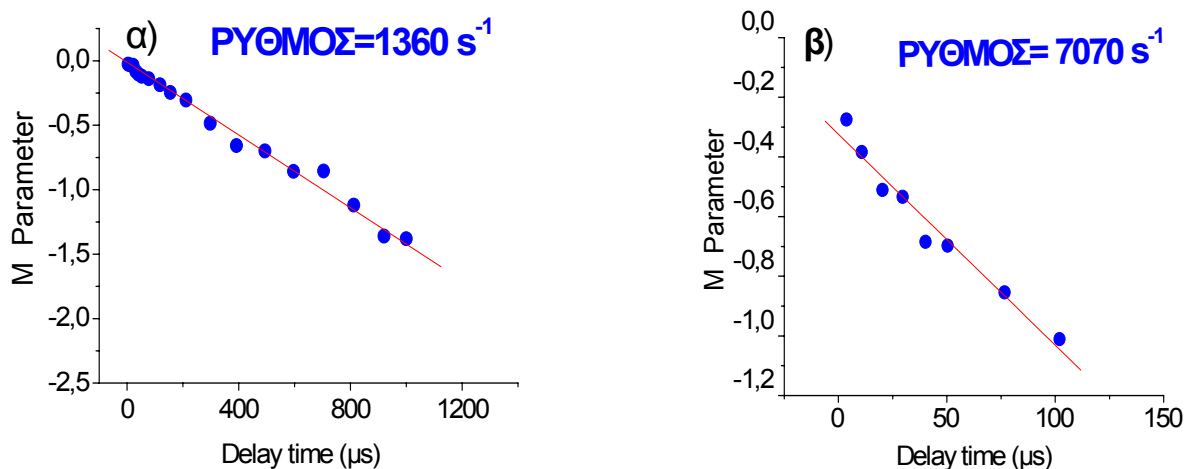
Για τον υπολογισμό του  $K$  με βάση την παραπάνω σχέση είναι αναγκαία η γνώση του  $[R]_{(0)}$ , που όμως δεν είναι δυνατή από τα πειράματα φθορισμού (αφού οι ρίζες δεν φθορίζουν). Μετά από ένα μεγάλο χρονικό διάστημα ( $t=\infty$ ) που έχει ολοκληρωθεί η κινητική σχηματισμού των φωτοπροϊόντων η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης του ναφθαλενίου ισούται με την αρχική συγκέντρωση των ελευθέρων ριζών ( $[RH]_{(\infty)} = [R]_{(0)}$ ). Η τιμή αυτή έχει προσδιορισθεί πειραματικά και αντιστοιχεί στην ένταση φθορισμού της κορυφής του ναφθαλενίου με καθυστέρηση της τάξης των 30sec μεταξύ των “rump” και “probe” παλμών. Με αυτήν την παραδοχή η σχέση (3.4) μπορεί να προσαρμοστεί στα πειραματικά δεδομένα ως εξής:

$$[RH]_{(t)} = [RH]_{(\infty)}(1 - e^{-Kt}) \quad (3.5)$$

από την οποία με στοιχειώδεις πράξεις καταληγουμε στην εξής μορφή:

$$M = \ln\left(\frac{[RH]_{\infty} - [RH]_{(t)}}{[RH]_{(\infty)}}\right) = -Kt \quad (3.6)$$

Επομένως αν παρασταθεί γραφικά η παράμετρος  $M$  ως συνάρτηση του χρόνου καθυστέρησης των “rump” και “probe” παλμών, θα προκύψει μία φθίνουσα ευθεία της οποίας η κλίση προσδιορίζει τον ρυθμό αντίδρασης των ελευθέρων ριζών του Ναφθαλενίου και Φεναθρενίου υποθέτωντας την ψευδοπρώτης τάξη αντίδραση (3.2).



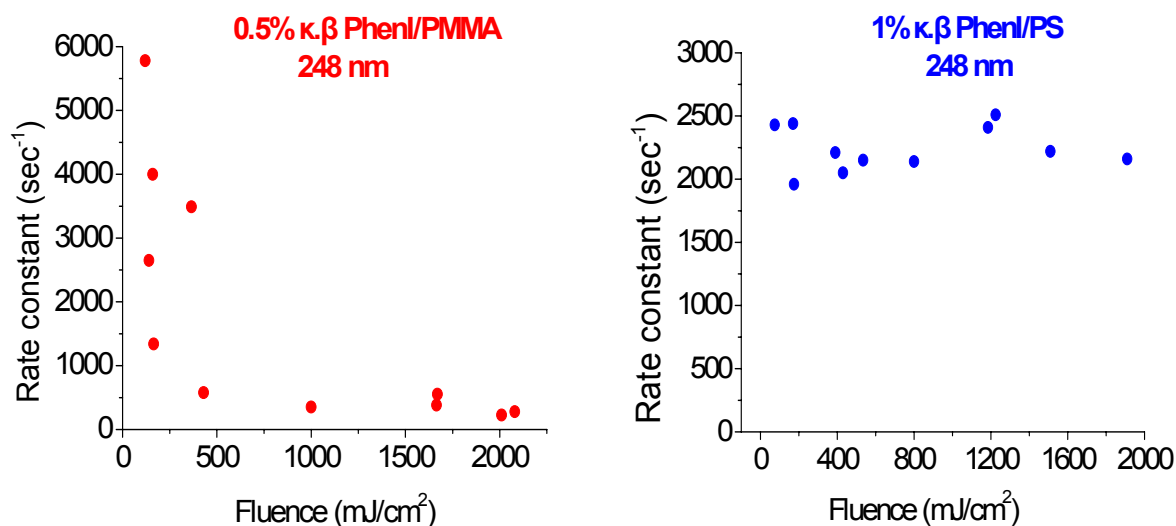
**Σχήμα 3.9:** Ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων με βάση την ψευδοπρώτης τάξης αντίδρασης για το σύστημα 1% κ.β PhenI/PMMA α)  $F_{\text{LASER}}=1510 \text{ mJcm}^{-2}$ , β)  $F_{\text{LASER}}=175 \text{ mJcm}^{-2}$

Από τις ευθείες που προέκυψαν από αυτήν την ανάλυση στις χαμηλότερες πυκνότητες ενέργειας ο ρυθμός της αντίδρασης είναι μεγαλύτερος περίπου κατά έναν παράγοντα 2 απ' ό,τι ο αντίστοιχος ρυθμός ( $570\text{-}300 \text{ sec}^{-1}$ ) στις υψηλότερες πυκνότητες ενέργειας για το σύστημα 1.2 κ.β % NapI/PMMA που παρουσιάστηκε στο Σχήμα 3.4. Στα ίδια συμπεράσματα καταλήγουμε αν εξετάσουμε με την ίδια ανάλυση τα συστήματα 1.0%κ.β (Σχήμα 3.6) και 0.5%κ.β PhenI/PMMA με την διαφορά ότι στο σύστημα 1%κ.β PhenI/PMMA ο ρυθμός αντίδρασης στις χαμηλότερες πυκνότητες ενέργειας είναι μεγαλύτερος κατά έναν παράγοντα 5 όπως φαίνεται στην ανάλυση του Σχήματος 3.9, ενώ στο 0.5%κ.β PhenI/PMMA υπάρχει διαφορά μια τάξεως μεγέθους.

Αντίθετα με την παραπάνω ανάλυση της αντίδρασης δεν παρατηρήθηκε καμία διαφορά στους ρυθμούς αντιδράσεων μεταξύ υψηλών και χαμηλών πυκνοτήτων ενέργειας για το σύστημα 1% κ.β PhenI/PS (Σχήμα 3.7). Τα συνοπτικά αποτελέσματα της ανάλυσης όλων των συστημάτων που εξετάστηκαν κατά την ακτινοβολία στα 248 nm παρουσιάζονται στον Πίνακα 1, ενώ στα διαγράμματα του Σχήματος 3.10 παρουσιάζονται οι προσδιορισθέντες ρυθμοί ως συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας για δύο τυπικά συστήματα που παρατηρήσαμε διαφορετική συμπεριφορά.

Από την εικόνα αυτή, είναι φανερό ότι τα συστήματα που παρουσιάζουν έντονη απορρόφηση, παρατηρείται σταθερότητα των ρυθμών αντίδρασης στις υψηλές και χαμηλές πυκνότητες ενέργειας.

Τέλος στα 193 nm η εξέταση του συστήματος 0.5% κ.β PhenI/PMMA έδειξε ότι προκύπτουν περίπου σταθεροί ρυθμοί ( $2760 \text{ s}^{-1}$ -  $3484 \text{ s}^{-1}$ ) για υψηλές και χαμηλές πυκνότητες ενέργειας. Η συμπεριφορά είναι ίδια με την περίπτωση του συστήματος PS εμπλουτισμένο με PheI 248 nm. Να σημειωθεί σε αυτό το σημείο ότι η απορρόφηση του PMMA στα 193 nm είναι περίπου ίδια με την αντίστοιχη του PS στα 248 nm. Οι ρυθμοί που υπολογίστηκαν στην περίπτωση της ακτινοβόλησης στα 193 nm παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.



Σχήμα 3.10: Ρυθμοί αντιδράσεων ως συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας

**Πίνακας 1: Ακτινοβόληση στα 248 nm****1% κ.β PhenI/PS**

| <b>Πυκνότητα ενέργειας<br/><math>F_p(\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2})</math></b> | <b>Ρυθμός αντίδρασης<br/><math>K(\text{sec}^{-1})</math></b> | <b>Χρόνος Προσαρμογής<br/>(<math>\mu\text{s}</math>)</b> | <b>Αξιοπιστία προσαρμογής R</b> |
|---|--|--|---------------------------------|
| 75  | 2430   | 1000   | -0,982                          |
| 170   | 2440   | 1000   | -0,978                          |
| 175   | 1960   | 1000   | -0,981                          |
| 390   | 2210   | 1000   | -0,990                          |
| 430   | 2050   | 1000   | -0,992                          |
| 535   | 2150   | 1000   | -0,985                          |
| 800   | 2220   | 1000   | -0.983                          |
| 1185  | 2140   | 1000   | -0,986                          |
| 1225  | 2410   | 1000   | -0,986                          |
| 1510  | 2510   | 1000   | -0,996                          |
| 1910  | 2160   | 1000   | -0,977                          |

**1% κ.β PhenI/PMMA**

|      |      |      |        |
|------|------|------|--------|
| 125  | 6860 | 150  | -0,968 |
| 175  | 7070 | 150  | -0,971 |
| 1160 | 1223 | 1000 | -0,986 |
| 1510 | 1360 | 1000 | -0,995 |

**0.5% κ.β PhenI/PMMA**

|     |      |     |        |
|-----|------|-----|--------|
| 120 | 5780 | 500 | -0.982 |
| 160 | 2650 | 500 | -0,977 |
| 165 | 4000 | 500 | -0,977 |
| 190 | 1340 | 500 | -0,958 |
| 365 | 3489 | 750 | -0,982 |



|              |     |      |        |
|--------------|-----|------|--------|
| <b>430</b>   | 578 | 2000 | -0,980 |
| <b>1000</b>  | 352 | 4000 | -0,992 |
| <b>11265</b> | 567 | 4000 | -0,998 |
| <b>1665</b>  | 383 | 4000 | -0,999 |
| <b>1670</b>  | 552 | 4000 | -0,993 |
| <b>2010</b>  | 226 | 4000 | -0,996 |
| <b>2080</b>  | 280 | 4000 | -0,980 |

**1.2% κ.β NapI/PMMA**

|             |     |      |        |
|-------------|-----|------|--------|
| <b>380</b>  | 520 | 500  | -0,976 |
| <b>400</b>  | 570 | 500  | -0,963 |
| <b>1170</b> | 235 | 4000 | -0,977 |
| <b>1510</b> | 315 | 4000 | -0,987 |
| <b>1610</b> | 300 | 4000 | -0,971 |

Πίνακας 2: Ακτινοβόληση στα 193 nm

0.5%κ.β PhenI-PMMA

| <b>Ποκνότητα<br/>ενέργειας<br/><math>F_p(\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2})</math></b> | <b>Ρυθμός αντίδρασης<br/><math>K(\text{sec}^{-1})</math></b> | <b>Χρόνος<br/>Προσαρμογής<br/>(<math>\mu\text{s}</math>)</b> | <b>Αξιοπιστία<br/>προσαρμογής R</b> |
|---|--|--|-------------------------------------|
| <b>15</b>   | 2860   | 200  | -0,982                              |
| <b>15</b>   | 3085   | 200  | -0,971                              |
| <b>20</b>   | 2830   | 200  | -0,993                              |
| <b>20</b>   | 2760   | 200  | -0,980                              |
| <b>60</b>   | 3310   | 200  | -0,976                              |
| <b>70</b>   | 3484   | 200  | -0,976                              |
| <b>95</b>   | 3120   | 200  | -0,972                              |
| <b>115</b>  | 2700   | 200  | -0,980                              |

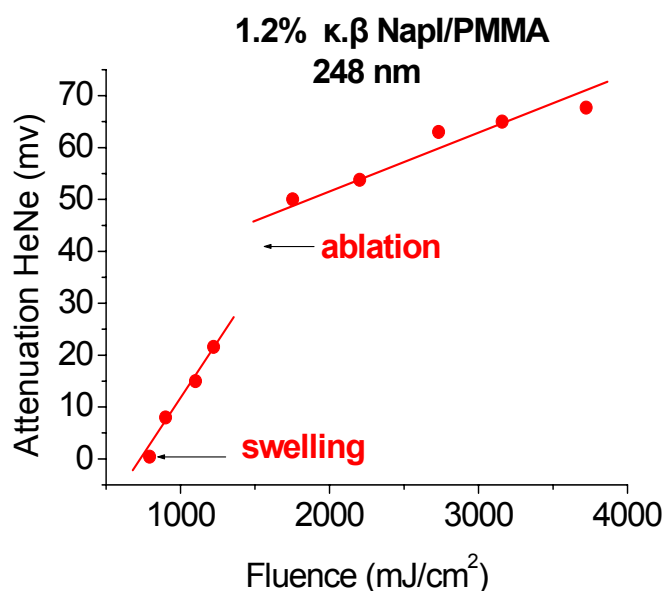
### 3.5 Εξέταση δομικών αλλαγών

Όπως περιγράφεται στο επόμενο κεφάλαιο, η επεξήγηση των φωτοχημικών αλλαγών απαιτεί να κατανοηθούν οι δομικές αλλαγές που προκαλούνται κατά την ακτινοβόληση. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της φωτοδιάθλασης, δηλαδή η εξέταση της εξασθένησης της έντασης μιας δέσμης ανάλυσης (HeNe), που είναι ευθυγραμμισμένη παράλληλα και σε πολύ κοντινή απόσταση με την επιφάνεια ακτινοβόλησης. Σε συνδιασμό με μετρήσεις προφίλομετρίας επιχειρήσαμε να προσδιορίσουμε περαιτέρω τις δομικές μεταβολές που προκαλούνται στην πολυμερική μήτρα. Η εξασθένιση της δέσμης ελέγχου οφείλεται στην σκέδαση των φωτονίων από τα μεγαλύτερα σωματιδία (μονομερών πολυμερούς) που εκτοξεύονται κατά την φωτοαποδόμηση των συστημάτων doped-πολυμερών, εφόσον αυτά τα μόρια δεν απορροφούν στα 632nm.

Η τεχνική εφαρμόστηκε στην εξέταση των δειγμάτων 1.2%κ.β NapI/PMMA, και στο 1.2%κ.β PhenI/PMMA κατά την ακτινοβόληση στα 248nm. Με τα δείγματα Πολυστερενίου που εξετάστηκαν επίσης στα 248nm, όπως και κατά την ακτινοβόληση στα 193nm υπήρχαν δυσκολίες στην συστηματική μελέτη της  $F_{\text{pump}}$  – εξάρτησης της εξασθένησης της δέσμης ανάλυσης. Οι λόγοι αυτών των δυσκολιών είναι και εδώ επίσης η εκτεταμένη εκπομπή πλάσματος που είναι τόσο ισχυρή ώστε να υπερκαλύπτει το σήμα του ανιχνευτή της δέσμης ανάλυσης.

Κατά την εξέταση του δείγματος 1.2%κ.β NapI/PMMA η εξασθένιση της έντασης της δέσμης ανάλυσης αρχίζει για πυκνότητες ενέργειας του παλμού της αποδόμησης περίπου στα 550 mJ/cm<sup>2</sup>. Η εξέταση της επιφάνειας ακτινοβόλησης με προφίλομετρία δείχνει ότι σε αυτή την πυκνότητα ενέργειας παρατηρείται στο υμένιο μία αύξηση του όγκου (swelling). Αυξάνοντας την πυκνότητα ενέργειας του παλμού της φωτοαποδόμησης, παρατηρείται μία περαιτέρω αύξηση όγκου στο υμένιο και η  $F_{\text{pump}}$ -εξάρτηση της εξασθένησης είναι γραμμική. Περίπου στα 1200mJ/cm<sup>2</sup> αρχίζει να παρατηρείται απόξυση (etching). Στις μετρήσεις της προφίλομετρίας βλέπουμε ότι σε αυτήν την πυκνότητα ενέργειας έχει ολοκληρωθεί η αύξηση του όγκου και αρχίζουν να αποσπάται από τον ακτινοβολούμενο όγκο ένα μέρος του υλικού. Ταυτόχρονα

στην  $F_{\text{pump}}$ -εξάρτηση της εξασθένησης παρατηρείται μία αλλαγή στην κλίση της ευθείας της εξάρτησης όπως φαίνεται στο σχήμα 3.11.

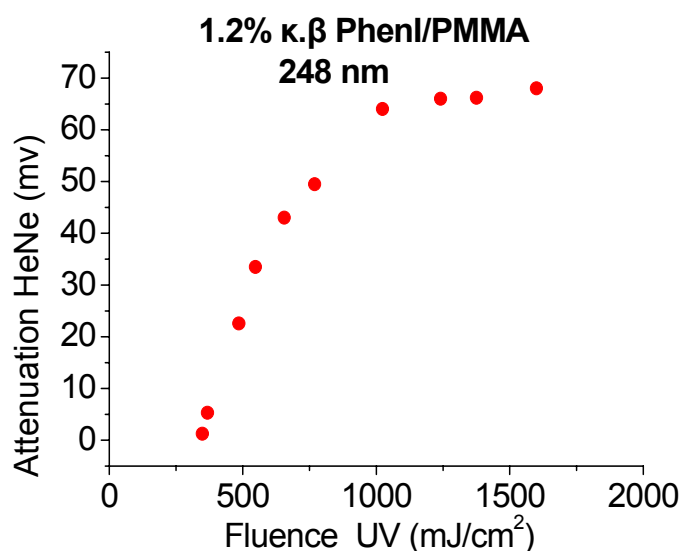


**Σχήμα 3.11:**  $F_{\text{pump}}$ -εξάρτηση της εξασθένησης της δέσμης ανάλυσης για το σύστημα 1.2%κ.β NapI/PMMA

Το ότι παρατηρείται κάποια μικρή μείωση στο σήμα της έντασης στην ενεργειακή περιοχή 550-1250mJ/cm<sup>2</sup> (όπου η προφίλομετρία δείχνει ‘διόγκωση’ του υλικού) δείχνει ότι στον ακτινοβολούμενο όγκο αρχίζουν να σχηματίζονται κάποια προϊόντα που εκτινάσσονται στην αέρια φάση. Η μικρή τιμή της εξασθένησης όμως μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι αυτά τα αέρια προϊόντα πρέπει να είναι σχετικά μικρά σωματίδια. Το σημαντικό σε αυτές τις παρατηρήσεις είναι ότι η ‘διόγκωση’ δεν αποτελεί μία απλή παραμόρφωση του πολυμερούς (π.χ thermal expansion) αλλά και σε σχηματισμό προϊόντων. Πιθανότατα, μόνο ένα μικρό ποσοστό από αυτά εκτινάσσεται στην αέρια φάση, ενώ το μεγαλύτερο πρέπει να παραμένει εγκλωβισμένο στο υπόστρωμα. Στην συνέχεια καθώς αυξάνει η πυκνότητα ενέργειας της αποδόμησης αρχίζουν να εκτινάσσονται τα μεγαλύτερα σωματίδια που οφείλονται στην αποδόμηση των πολυμερών.

Γενικά τα συστήματα που απορροφούν ασθενώς και υφίστανται ‘διόγκωση’, παρατηρείται αυτή η απότομη αλλαγή κλίσης στο κατώφλι της φωτοαποδόμησης

Αντίθετα για συστήματα που απορροφούν έντονα δεν παρουσιάζουν τέτοια συμπεριφορά. Κατά αντιστοιχία η εξάρτηση του σήματος εξασθένησης από την πυκνότητα ενέργειας από την παραπάνω. Συγκεκριμένα η παραπάνω εξάρτηση είναι εκθετική και το ανιχνεύσιμο σήμα παρατηρείται για πυκνότητα ενέργειας που αντιστοιχεί στο κατώφλι της αποδόμησης. Τη διαφορετική αυτή συμπεριφορά την συναντάμε στο σύστημα 1.2% κ.β PhenI/PMMA. Η  $F_{\text{pump}}$ -εξάρτηση της εξασθένησης φαίνεται στο σχήμα 3.12. Η συμπεριφορά αυτή συμφωνεί με την  $F_{\text{pump}}$ -εξάρτηση του βάθους του αποτυπώματος που δημιουργεί η φωτοαποδόμηση στα πολυμερικά συστήματα που απορροφούν έντονα στο μήκος κύματος ακτινοβολίας. Στην αρχική πυκνότητα ενέργειας περίπου στα  $370\text{mJ/cm}^2$  παρατηρείται η εξασθένηση της δέσμης ανάλυσης και δεν συμβαίνει διόγκωση (swelling).



**Σχήμα 3.12:**  $F_{\text{pump}}$ -εξάρτηση της εξασθένησης για το δείγμα 1%κ.β PhenI/PMMA

Με βελτίωση της οπτικής διάταξης (χρήση ισχυρότερων HeNe λέιζερ) η τεχνική μπορεί να γίνει άμεση και ξεκάθαρη στο διαχωρισμό μεταξύ της περιοχής 'διόγκωσης' και απόξυσης (etching).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ: ΕΠΕΞΗΓΗΣΗ-MONTELO ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

### 4.1 Κύρια προβλήματα

Σε αυτό το κεφάλαιο, παρουσιάζεται ένα μοντέλο για την επεξήγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων της κινητικής του σχηματισμού των φωτοπροϊόντων. Θα προσπαθήσουμε να επεξηγήσουμε τις διαφοροποιήσεις ανάμεσα στους ρυθμούς σχηματισμού κατά την φωτοαποδόμηση και την ακτινοβολήση σε χαμηλές πυκνότητες ενέργειας όπου εκεί ισχύει εν γένει η κλασσική φωτοφυσική/χημεία. Τα βασικότερα χαρακτηριστικά της κινητικής του σχηματισμού φωτοπροϊόντων των υπό εξέταση συστημάτων μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

α) Σε μήκη κύματος που δεν απορροφούνται ισχυρά, ο σχηματισμός προϊόντων Η-απόσπασης πάνω από το κατώφλι διαρκεί για πολύ μεγαλύτερο χρονικό διάστημα από ότι κάτω. **Το πιο όμως αξιοσημείωτο εδώ είναι ότι η σταθερά αντίδρασης προσδιορίζεται να είναι πολύ μικρότερη πάνω από το κατώφλι από ότι κάτω.**

β) Για ακτινοβολήση σε μήκη κύματος που απορροφούνται έντονα από το υπόστρωμα, οι διαφοροποιήσεις πάνω και κάτω από από το κατώφλι είναι πολύ πιο μικρές, ως και αμελητέες μέσα στα όρια του πειραματικού σφάλματος.

γ) Ο σχηματισμός  $\text{Nap}_2$  ολοκληρώνεται σε πολύ πιο γρήγορους χρόνους από ότι των προϊόντων απόσπασης. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι ο σχηματισμός τέτοιου είδους προϊόντων υπόκειται σε διαφορετικούς περιορισμούς από αυτούς του  $\text{NapH}$  και  $\text{PheH}$ .

Πριν την προσπάθεια ανάπτυξης ενός αναλυτικού μοντέλου περιγραφής των πειραματικών παρατηρήσεων παρουσιάζονται αρχικά ποιοτικά τα ερωτήματα που οι παρατηρήσεις δημιουργούν για τα κλασσικά μοντέλα φωτοαποδόμησης. Η φωτοαποδόμηση συνήθως περιγράφεται από τον τύπο:  $d = \alpha^{-1} \ln\left(\frac{F_{\text{Laser}}}{F_{\text{thr}}}\right)$ . Αυτός ο

τύπος βασίζεται στην ιδέα ότι όλο το υλικό (βάθος), τέτοιο ώστε η ένταση λέιζερ που διέρχεται ξεπερνάει την τιμή  $F_{\text{thr}}$ , εκτινάσσεται στην αέρια φάση. Για το λόγο αυτό το μοντέλο ονομάζεται 'blow off model' ή 'layer by layer model'. Αν όλο το υλικό σε

βάθος  $z$  για το οποίο ισχύει  $F_0 e^{-az} \geq F_{\text{thr}}$  εκτινάσσεται, τότε το υλικό κάτω από το  $z$  που απομένει είναι πάντοτε εκτεθειμένο σε  $F_{\text{thr}}$ , επομένως το ποσοστό φωτοπροϊόντων που απομένουν στο υπόστρωμα αναμένεται να είναι σταθερό ανεξαρτήτως της προσπίπτουσας έντασης λέιζερ. Αυτή η πρόβλεψη βρίσκεται πειραματικά να ισχύει για την ακτινοβολήση των υποστρωμάτων σε μήκη κύματος που απορροφούνται ισχυρά, αλλά στις άλλες περιπτώσεις είναι φανερό ότι η πρόβλεψη αυτή δεν ισχύει π.χ στην περίπτωση του NapI/PMMA στα 248 nm (Σχήμα 3.2α) παρατηρείται μία σημαντική αύξηση ήδη σε εντάσεις λέιζερ κάτω από το κατώφλι. Επιπλέον, η τελική τιμή του ποσού φωτοπροϊόντων που παραμένει στο υπόστρωμα είναι πολύ μεγαλύτερη από ότι θα αναμέναμε με βάση το παραπάνω τύπο και τους συντελεστές απορρόφησης.

Το δεύτερο και πιο σημαντικό πρόβλημα τίθεται από τις παρατηρήσεις του ρυθμού σχηματισμού των φωτοπροϊόντων. Το απλούστερο σχήμα περιγραφής των χημικών διαδικασιών για τον σχηματισμό προϊόντων τύπου RH είναι το εξής:



Σύμφωνα με το απλό αυτό σχήμα, θα αναμέναμε ότι ο σχηματισμός του RH πάνω από το κατώφλι αποδόμησης να είναι πολύ πιο γρήγορος από ότι κάτω από το κατώφλι, καθώς γενικά θεωρείται ότι στο ablation αναπτύσσονται ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες. Για παράδειγμα στην περίπτωση του PMMA στα 248 nm έχει προσδιοριστεί ότι η θερμοκρασία του υποστρώματος είναι περίπου 600 °C, ενώ κάτω από το κατώφλι κυμαίνεται από 300 °C – 600 °C. Σύμφωνα με μία απλή Arrhenius-εξάρτηση, ο λόγος των ρυθμών σχηματισμού RH τύπου φωτοπροϊόντων θα δινόταν

από την σχέση  $\frac{K_1}{K_2} = e^{-\frac{E_a}{R(600+273)} + \frac{E_a}{R(300+273)}}$ . Με ενέργεια ενεργοποίησης περίπου ίση

με 65 KJ/mol προκύπτει ότι ο λόγος των ρυθμών είναι περίπου ίσος με 110. Όμως η πειραματική ανάλυση δείχνει η συμπεριφορά που παρατηρείται είναι τελείως διαφορετική αφού σε όλα τα υπό μελέτη συστήματα οι ρυθμοί των αντιδράσεων ήταν μεγαλύτεροι για πυκνότητες ενέργειας κάτω από το κατώφλι της αποδόμησης. Αυτό υποδηλώνει ότι το σχήμα των αντιδράσεων στο υπόστρωμα δεν αποτελείται από την ανωτέρω απλή μορφή. Είναι προφανές ότι οι χημικές διεργασίες κατά την φωτοαποδόμηση διαφέρουν σημαντικά από ότι θα αναμέναμε με βάση αυτό το απλό

μοντέλο. Ακόμη και αν θεωρήσουμε ότι το ποσοστό των ριζών που σχηματίζονται στις υψηλότερες εντάσεις είναι μεγαλύτερο (ανάλογο με το  $F_{\text{LASER}}$ ), η αύξηση αυτή είναι πολύ μικρή για να μπορέσει να εξισορροπήσει την αύξηση στον ρυθμό αντίδρασης που θα αναμένετο με βάση την αύξηση της θερμοκρασίας.

## 4.2 Κατανομή θερμοκρασίας

Για να αναλύσουμε το πρόβλημα, χρειάζεται καταρχήν όσο πιο ακριβή περιγραφή της εξέλιξης της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου και του βάθους. Αυτό το υποκεφάλαιο περιγράφει σε λεπτομέρεια την θεωρητική προσέγγιση που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας, ενώ το μοντέλο για την επεξήγηση των φωτοχημικών αποτελεσμάτων περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 4.3. Σε μια προσπάθεια προσέγγισης της κατανομής της θερμοκρασίας (C Burns, S Cain)[40] που αναπτύσσεται κατά την φωτοαποδόμηση πολυμερών, λαμβάνοντας υπόψη την εκθετική εξασθένηση της εισερχόμενης ακτινοβολίας με το βάθος της οπτικής διείσδυσης σύμφωνα με τον νόμο του Beer και την ανακατανομή που επιβάλλει η θερμική διάχυση, η εξάρτηση της τελικής θερμοκρασίας από το βάθος και από τον χρόνο προσεγγίστηκε από την σχέση 4.1:

$$T(z,t) = T_0 + \frac{\alpha f}{C_p} \times \exp(a^2 Dt) \quad (4.1)$$

$$\times \left[ \exp(-\alpha z) \operatorname{erfc}\left(a\sqrt{Dt} - \frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right) + \exp(\alpha z) \operatorname{erfc}\left(a\sqrt{Dt} + \frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right) \right]$$

όπου  $\operatorname{erfc}$  η συμπληρωματική συνάρτηση σφάλματος,  $T_0$  η αρχική θερμοκρασία του υμενίου,  $\alpha$  ο συντελεστής απορρόφησης,  $D$  ο συντελεστής διάχυσης και  $C_p$  η θερμοχωρητικότητα. Πιο συγκεκριμένα η εξίσωση 4.1 προέκυψε από την αριθμητική λύση τη δευτεροβάθμιας διαφορικής εξίσωσης του Fick για τη διάχυση:

$$\frac{dT}{dt} = D \frac{d^2 T}{dz^2} \quad (4.2)$$

Η γενική λύση αυτής της διαφορικής εξίσωσης είναι της μορφής:

$$T(z,t) = \int_0^\infty \phi(q) e^{-q^2 Dt} \cos[q(z-Z)] dq, \phi(q) = \pi \int_0^\infty \frac{\alpha f}{\rho c_p} e^{-\alpha z} \cos[q(z-Z)] \quad (4.3)$$

όπου  $\phi(q)$  είναι ο μετασχηματισμός Fourier της θερμοκρασίας την χρονική στιγμή  $t=0$  που καθορίζεται, όπως δείχνει η παραπάνω σχέση, από τον Νόμο του Beer

$$T(z,0) = \frac{af}{\rho c_p} e^{-az}, \text{ και } Z = Ae^{\frac{-E_a}{KT}} \text{ το βάθος του απομακρυνόμενου υλικού θεωρώντας}$$

έναν θερμικό μηχανισμό εκτίναξης. Η σημασία του να ληφθεί υπόψη η εκτίναξη του υλικού σχετίζεται με το γεγονός ότι η εκτίναξη δεν συνεισφέρει επιπλέον στην διαδικασία της θερμικής διάχυσης (δηλαδή η ενέργεια που επάγεται από το εκτινασόμενο υλικό οδηγεί σε γρηγορότερη ψύξη). Όμως η προσπάθεια επίλυσης του προβλήματος της ταυτόχρονης θερμικής διάχυσης στο υπόστρωμα και της εκτίναξης του υλικού οδηγεί σε μη σταθερή λύση, επομένως η προσέγγιση εστιάστηκε στην εξίσωση 4.1. Αν θεωρηθεί ότι  $z \geq Z$  (αυτό από φυσικής άποψης σημαίνει ότι ο ρυθμός της θερμικής διάχυσης είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό εκτίναξης του υλικού) τότε, η εξίσωση 4.3 καταλήγει στην εξίσωση 4.1. Επομένως ο τύπος 4.1 δεν λαμβάνει πλήρως υπόψη την απαγωγή ενέργειας από το εκτινασόμενο υλικό και η θερμοκρασιακή εξέλιξη υπερυπολογίζεται. Ο συντελεστής θερμικής διάχυσης των υπό ακτινοβολία υμενίων θεωρείται ίσος συντελεστή του πολυμερούς ( $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  για το PMMA από την βιβλιογραφία) εφόσον οι συγκεντρώσεις των dopants στο πολυμερές θεωρούνται αμελητέες.

Ο προσδιορισμός του συντελεστή απορρόφησης που πρέπει να χρησιμοποιηθεί σε αυτόν τον τύπο δεν είναι τόσο άμεσος/εύκολος. Οι συντελεστές απορρόφησης όλων των υπό εξέταση δειγμάτων κυμαίνονται από  $250\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$  στα  $248 \text{ nm}$ , όπως προσδιορίστηκαν πειραματικά από ένα υπεριώδη φασματοόμετρο και παρουσιάζονται στον Πίνακα III. Επιπλέον παρουσιάζονται και οι τιμές των καθαρών PMMA και PS, όπως αναφέρονται στην βιβλιογραφία. Όμως κατά την ακτινοβολία σε υψηλές πυκνότητες ενέργειας είναι γενικά απόδεκτό ότι λόγω της κυκλικής πολυφωτονικής απορρόφησης, όπως αναφέρθηκε στο πρώτο κεφάλαιο, παρουσιάζεται αύξηση στον συντελεστή απορρόφησης μέχρι και μία τάξη μεγέθους. Δεν υπάρχουν πλήρως αποδεκτές προσεγγίσεις στον προσδιορισμό του πραγματικού (effective) συντελεστή απορρόφησης κατά την φωτοαποδόμηση (ο λόγος είναι ότι ταυτόχρονα υπάρχει σκέδαση του φωτός στο πλάσμα/plume, οπότε είναι εξαιρετικά δύσκολα να προσδιοριστεί με ακρίβεια ακόμη και η ένταση του φωτός που προσπίπτει στην επιφάνεια του υποστρώματος). Η προσέγγιση που χρησιμοποιήσαμε ήταν να προσδιοριστεί ένα  $\alpha$ , τέτοιο ώστε στο κατώφλι της αποδόμησης να



επιτυγχάνεται μια τιμή θερμοκρασίας ίση περίπου με αυτή που έχει προσδιοριστεί πειραματικά για το PMMA [41]. Στον θεωρητικό μας υπολογισμό τιμές για τον συντελεστή απορρόφησης της τάξης των  $1100 \text{ cm}^{-1}$ . Χρησιμοποιήσαμε κατόπιν ίδιους συντελεστές απορρόφησης σε όλους τους υπολογισμούς.

**ΠΙΝΑΚΑΣ III:** Συντελεστές απορρόφησης

| Σύστημα             | $\alpha_{248 \text{ nm}} (\text{cm}^{-1})$ | $\alpha_{193 \text{ nm}} (\text{cm}^{-1})$ |
|---------------------|--|--|
| 0.4% κ.β NapI/PMMA  | 260  | -  |
| 0.8% κ.β NapI/PMMA  | 330  | -  |
| 1.2% κ.β NapI/PMMA  | 430  | -  |
| 4% κ.β NapI/PMMA    | 990  | -  |
| 0.5% κ.β PhenI/PMMA | 1630                                       | -  |
| 1% κ.β PhenI/PMMA   | 2400                                       | -  |
| 1% κ.β PhenI/PS     | 11300                                      | -  |
| Καθαρό PMMA         | 100 <sup>[α]</sup>                         | 4500 <sup>[β]</sup>                        |
| Καθαρό PS           | 6290 <sup>[δ]</sup>                        | 800000 <sup>[γ,δ]</sup>                    |

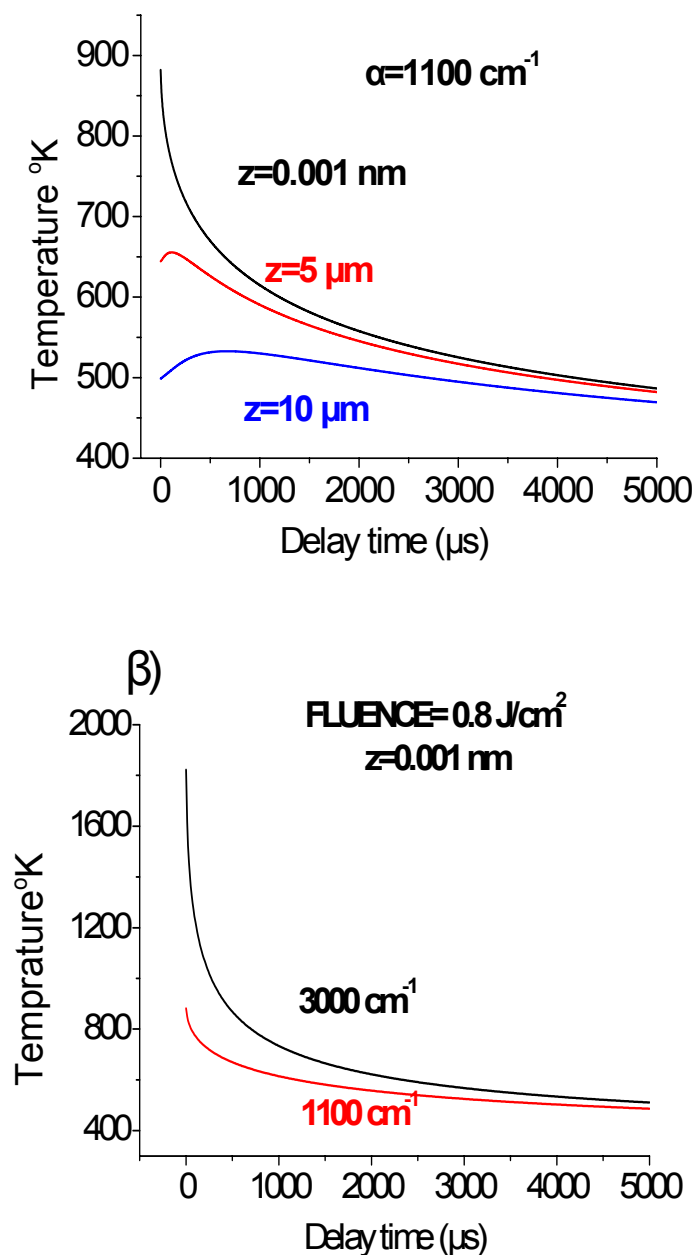
α M.Bolle, S.Lazare J.Appl.Phys. 73(7),3516 (1993)

β S.Cain, F.Burns, C.Otis, B.Braren J.Appl.Phys. 72 (11),5172

γ J.Meyer, J.Kutzner, D.Feldman, K.Wedge, Appl.Phys.B 45, 7 (1988)

δ S.Lazare, V.Granier J.Appl.Phys. 63 (6),2110 (1988)

Η θερμοχωρητικότητα του αμιγούς PMMA σε υψηλές θερμοκρασίες προσδιορίστηκε από την ερευνητική ομάδα του D.Dlot [41], για την μέτρηση των θερμοκρασιών με μοριακό θερμόμετρο που αναπτύσσονται κατά την UV φωτοπαπόδομηση. Σκοπός της εργασίας αυτής ήταν η μελέτη των θερμικών διεργασιών και για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν παλμοί 100ns στο κοντινό υπέρυθρο (1064 nm) που δεν προκαλείται άμεση φωτοδιάσπαση των χρωμοφόρων του πολυμερούς. Από τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας προέκυψε ότι η ενεργός τιμή της θερμοχωρητικότητας κατά την φωτοαποδόμηση είναι της τάξης  $C_p^{\text{eff}}=2.95\text{J/cm}^3\text{K}$  και θεωρούμε ότι αυτή θα είναι και η τιμή της και στην περίπτωση των υμενίων μας. Οι δε θερμοκρασίες που αναπτύσσονται είναι της τάξης 870 °K.



**Σχήμα 4.1:** α) Χρονική εξέλιξη της θερμοκρασίας σε διάφορα βάθη με βάση την σχέση 4.1  
β) Χρονική εξέλιξη της θερμοκρασίας κοντά στην επιφάνεια για διαφορετικούς συντελεστές απορρόφησης

Με βάση τους παραπάνω υπολογισμούς για την θερμοκρασία φαίνεται ότι στους αρχικούς χρόνους μέχρι 1000 μs η θερμοκρασία παραμένει σε υψηλές τιμές. Οι τιμές αυτές αυξάνονται καθώς πλησιάζουμε την επιφάνεια και παρατηρούμε την σχετική συμφωνία με τις άμεσες μετρήσεις της θερμοκρασίας που προαναφέρθηκαν.

Από αυτές η πυκνότητα ενέργειας για το σύστημα 1.2% κ.β NapI/PMMA, όπου έχει ολοκληρωθεί η μεταβολή του ογκού και αρχίζει η εκτίναξη του υλικού είναι περίπου  $0.8 \text{ J/cm}^2$ .

Από την χρονική εξέλιξη των φασμάτων των δειγμάτων που περιέχουν και τις δύο χρωμοφόρες παρατηρείται για τους μικρούς χρόνους καθυστέρησης μια διαφοροποίηση. Σ'αυτούς του χρόνους τα φάσματα παρουσιάζουν μία διεύρυνση, ενώ και τα χαρακτηριστικά των κορυφών των παραγώγων απόσπασης γίνονται όλο και περισσότερο δισδιάκριτα. Το φαινόμενο παρατηρήθηκε πιο έντονα σε υψηλές πυκνότητες ενέργειας ακτινοβολήσης. Μία πιθανή εξήγηση για αυτή την φασματική συμπεριφορά παρουσιάσθηκε το 1995 από τους Y.Tsuboi, H.Fukumura, H. Masuhara [25] οι οποίοι επισήμαναν την ίδια διαφοροποίηση στα φάσματα φθορισμού του Φενανθρενίου σε διαλύτες (ethanol, n-hexanol) στην υγρή φάση. Οι διαλύτες επιλέχθηκαν με τέτοιο τρόπο, ώστε να είναι δυνατή η θέρμανση σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες ( $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Η διεύρυνση αποδόθηκε στην υψηλή δονητική διέγερση των προσθηκών λόγω της υψηλής θερμοκρασίας στην  $S_1$ , την πρώτη διεγερμένη ηλεκτρονική κατάσταση. Σε αυτήν την μελέτη είχε επισημανθεί η σπουδαιότητα του διαλύτη όσον αφορά την ομογενή κατανομή της θερμότητας μέσω της δονητικής απόδιέγερσης.

### 4.3 Επεξήγηση διαφοροποιήσεων στην κινητική προϊόντων R-H

Μία εύλογη πρώτη εξήγηση για την παρατηρούμενη εκτεταμένη διάρκεια του σχηματισμού των προϊόντων της μορφής RH κάτω από συνθήκες αποδόμησης, συσχετίζεται με το γεγονός ότι κατά την φωτοαποδόμηση υψηλές θερμοκρασίες στο υπόστρωμα διατηρούνται για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα από ότι στις συνθήκες χαμηλής ακτινοβολήσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να επεκτείνεται περαιτέρω η χρονική διάρκεια των χημικών αντιδράσεων. Αντίθετα, σε συνθήκες χαμηλής ακτινοβολήσης, εξαιτίας των χαμηλών αναπτυσσόμενων θερμοκρασιών η έκταση των αντιδράσεων 'καταστέλλεται' στην κλίμακα των  $\mu\text{s}$ . Επιπλέον, καθώς η δομή του πολυμερούς δεν αλλοιώνεται, η διάχυση των ριζών του ιωδίου και του ναφθαλενίου είναι εξαιρετικά περιορισμένη. Αυτό έχει ως συνέπεια να πραγματοποιούνται αντιδράσεις επανασύνδεσης προς των ανασχηματισμό του NapI. Αντίθετα, σε συνθήκες έντονης ακτινοβολήσης, ένα μεγάλο ποσοστό των παραπάνω ριζών

διαχέονται μακρυνά και έτσι η διαδικασία της επανασύνδεσης δεν είναι τόσο αποτελεσματική.

Με άλλα λόγια, υποθέτουμε ότι η ικανότητα των ριζών να αντιδράσουν περιορίζεται από την ύπαρξη ενός ‘κελιού’ που καταστρέφεται όταν οι συνθήκες ακτινοβόλησης είναι έντονες. Στις επόμενες υποπαράγραφους παρουσιάζεται μία περισσότερο ποσοτική ανάλυση που στηρίζεται στις αρχές της θεωρίας της επανασύνδεσης των ριζών που δημιουργούνται κατά την φωτοδιάσπαση των χρωστικών σε μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε υγρά διαλύματα. Στην περίπτωση των πολυμερών, που θεωρούμε για τα συστήματα μας ότι αποτελούν τον διαλύτη, η θεωρία που χαρακτηρίζει την διάχυση είναι η θεωρία του ‘ελευθέρου όγκου’.

### 4.3.A Επανασύνδεση ελευθέρων ριζών

Ο σχηματισμός του ‘κελιού’ σε υγρά διαλύματα είναι ένα φαινόμενο που έχει μελετηθεί εκτενέστατα στο παρελθόν [42,43]. Το φαινόμενο του ‘κελιού’ παρατηρήθηκε σε συστήματα που περιέχουν τουλάχιστον δύο ρίζες που παράχθηκαν ταυτόχρονα στην ίδια περιοχή του διαλύματος. Δύο γεγονότα είναι πιθανόν να επακολουθήσουν. Είτε θα έχουμε σύνδεση των ριζών προς σχηματισμό της αρχικής ένωσης, είτε αυτές θα διαχυθούν μακριά στο bulk του διαλύματος. Η πιο αξιόλογη προσέγγιση για την μαθηματική περιγραφή των αντιδράσεων που συμβαίνουν στο ‘κελί’ σύνδεσης των ριζών έχει παρουσιασθεί από τον Noyes [44]. Σύμφωνα με την προσέγγιση του Noyes, οι ρίζες αναπαριστώνται με σφαίρες ακτίνας  $b$  όπου η αρχική απόσταση μεταξύ των κέντρων τους είναι  $a$ . Το υγρό/διαλύτης, όπου που λαμβάνει χώρα η αντίδραση, συμπεριφέρεται σαν συνεχής και χαρακτηρίζεται από το Ιξώδες  $\eta$  του υγρού. Η διάχυση είναι τυχαία και όλες οι διευθύνσεις θεωρούνται ισοδύναμες. Η πιθανότητα της σύνδεσης σε κάθε κρούση ορίζεται ως  $u$  και μετά από μία ανεπιτυχή κρούση οι ρίζες αρχίζουν πάλι την τυχαία τους διαδρομή. Τα κύρια ερωτήματα που καλείται να απαντήσει αυτό το μοντέλο είναι τα εξής:

- (1) Ποια είναι η πιθανότητα,  $\beta$ , με την οποία δύο ρίζες που προέρχονται από μία ανεπιτυχής κρούση μπορούν πάλι να συναντηθούν, αν η διάχυση τους είναι ο μόνος υπεύθυνος παράγοντας για την μεταφορά τους σε έναν όγκο χωρίς περιορισμούς;

(2) Πόσο αλλάζει η πιθανότητα της πρώτης κρούσης αν η αρχική απόσταση μεταξύ των κέντρων είναι τυχαία  $a$  αντί για  $2b$ ;

Οι υπολογισμοί οδηγούν στη σχέση:

$$\beta = \left[ 1 + \frac{\left(\frac{mkT}{24}\right)^{\frac{1}{2}}}{\pi\eta b^2} \right]^{-1} \quad (4.4)$$

και η πιθανότητα της πρώτης κρούσης μειώνεται κατά έναν παράγοντα  $2b/a$  αν αρχικά οι ρίζες είναι απομακρυσμένες σε μία τυχαία απόσταση  $a$ . Η πιθανότητα,  $p$ , της σύνδεσης δύο ριζών που σχηματίζονται αρχικά σε απόσταση  $a$  δίνεται από την σχέση:

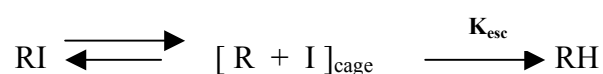
$$\frac{1}{p} = \frac{a}{2b} + \frac{aAT^{\frac{1}{2}}}{2bu\eta}, \quad \text{με } A = \frac{\left(\frac{mk}{24}\right)^{\frac{1}{2}}}{\pi b^2} \quad (4.5)$$

όπου  $k$  η σταθερά του Boltzman και  $m$  μάζα της ρίζας. Από την παραπάνω σχέση είναι φανερό η ικανότητα του διαλύτη, μέσω του Ιξώδους του, να περιορίζει τις ρίζες και να εισάγει το 'κελί' σύνδεσης. Στην ίδια ερευνητική δουλειά η πιθανότητα σύνδεσης ορίζεται ως ο λόγος του ρυθμού σύνδεσης  $K_{rec}$  προς το άθροισμα του ρυθμού διάχυσης  $K_{esc}$  των ριζών μακριά στο bulk του διαλύματος και του ρυθμού σύνδεσης:

$$P = K_{rec} / (K_{esc} + K_{rec}) \quad (4.6)$$

Στην περίπτωση της πειραματικής μας έρευνας, οι παράγοντες που καθορίζουν την 'δραπέτευση' προς σχηματισμό RH προϊόντων ή των 'εγκλωβισμό' των ριζών στο 'κελί' προς επανασχηματισμό RI, με βάση την σχέση (4.5), είναι η κατανομή της θερμοκρασίας στο υπόστρωμα και το ιξώδες του πολυμερούς (διαλύτης). Η κατανομή της θερμοκρασίας δίνεται από την σχέση (4.1) και η διαμόρφωση του ιξώδους του ακτινοβοληθέντος πολυμερούς προκύπτει από τη θεωρία του 'ελευθέρου όγκου'. Από το προτεινόμενο σχήμα των αντιδράσεων προκύπτει ότι ο μοναδικός περιορισμός που παρεμποδίζει τις ρίζες να αντιδράσουν προς τον σχηματισμό προϊόντων της μορφής RH (εφόσον το πολυμερούς

χαρακτηρίζεται από περίσσεια υδρογόνου) είναι το ‘κελί’ που εισάγει η μεταβολή του ιξώδους του πολυμερούς. Θεωρούμε ότι ο χρόνος των διεγερμένων καταστάσεων των ριζών του ναφθελενίου (όπως και φεναθρενίου) και του ιωδίου είναι αρκετά μικρός ώστε να αγνοηθεί από το σχήμα το στάδιο της διέγερσης και ότι μετά τον σχηματισμό των ριζών οι μόνες διαδικασίες που μπορούν να συμβούν είναι είτε ο επανασχηματισμός του RI είτε ο σχηματισμός προϊόντων RH-τύπου που δηλώνει την ‘δραπέτευση’ από το ‘κελί’. Συνεπώς ο σχηματισμός RH προϊόντων, θα επηρεάζεται άμεσα από τον ρυθμό επανασύνδεσης  $K_{rec}$  προς ανασχηματισμό RI και τον ρυθμό ‘δραπέτευσης’  $K_{esc}$ .



**Σχήμα 4.2:** Προτεινόμενο σχήμα αντιδράσεων των χρωμοφόρων και δημιουργία ‘κελιού’.

### 4.3.B Θεωρία ελευθέρου όγκου

Στα υγρά παρατηρείται Ιξώδης ροή που δημιουργείται από κρούσεις (όπως στην αέρια φάση) των μορίων. Κάτω από συνθήκες έντονης ψύξης, λόγω της αύξησης της πυκνότητας μειώνεται ο ελεύθερος χώρος για αυτές τις κρούσεις, με αποτέλεσμα τα μόρια να παγιδεύονται από τους κοντινότερους γείτονες. Η εισαγωγή του ‘κελιού’ που εισάγεται από τους κοντινότερους γείτονες εμποδίζει την ιξώδη ροή. Με βάση την ιδέα της θεωρίας του ‘ελευθέρου όγκου’, τα μόρια μπορούν να ‘δραπετεύσουν’ από το ‘κελί’ μέσω των διακυμάνσεων του ελευθέρου όγκου. Ο ελεύθερος όγκος ανά μόριο ορίζεται από την σχέση:

$$V_F = \bar{V} - V_0 \quad (4.7)$$

όπου  $\bar{V} = \frac{V}{N}$  ο μέσος όγκος ανά μόριο και  $V_0$  ο απαιτούμενος όγκος ανά μόριο.

Εναλλακτικά κατά τον Doolittle ο ελεύθερος όγκος ισούται με την διαφορά του όγκου του υγρού στη θερμοκρασία  $T$  από τον όγκο της περισσότερο πυκνής διάταξης (closest packing) του υγρού στους  $0^\circ K$ , δηλαδή

$$V_F = V_T - V_0 \quad (4.8)$$

Μια απλή και σε καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα εξίσωση για το ιξώδες είναι η εξίσωση Doolittle:

$$\eta = c \exp\left(\frac{BV_0}{V_F}\right) \quad (4.9)$$

όπου  $c$  και  $B$  είναι σταθερές χαρακτηριστικές για κάθε υγρό. Η εξίσωση (4.9) αποκλίνει από πείραμα στις χαμηλές θερμοκρασίες. Όταν οι θερμικές αυτές διαταραχές του όγκου ξεπεράσουν μία κρίσιμη τιμή  $V^*$ , προσεγγιστικά ίση με την τιμή του όγκου του μορίου, τότε το μόριο μπορεί να δραπετεύσει από το 'κελί'.

Κατά αναλογία τα ίδια ισχύουν και στην περίπτωση των πολυμερών. Κατά τους Fox και Flory, όταν ο ελεύθερος όγκος πλησιάζει μια χαμηλή σταθερή τιμή τότε το πολυμερές αλλάζει φάση και μεταπίπτει στην λεγόμενη Υαλώδη φάση. Η τιμή αυτή δεν μεταβάλλεται περαιτέρω με την μείωση της θερμοκρασίας κάτω από τη θερμοκρασία Υαλώδης μετάπτωσης  $T_g$ . Ο ελεύθερος όγκος είναι, σε κάθε περίπτωση, ένα μικρό κλάσμα του συνολικού όγκου ή του όγκου πυκνής διάταξης, δηλαδή  $V_F + V_0 \approx V_0$ .

Η διάχυση στα πολυμερή καθορίζεται από την κίνηση των τμημάτων της αλυσίδας. Η κίνηση των τμημάτων δημιουργεί τις διακυμάνσεις του όγκου. Η πιθανότητα διακύμανσης όγκου  $V^*$  δίνεται από μία σχέση της μορφής:

$$W(V^*) \propto \exp\left(-\frac{\gamma W^*}{V_F}\right) \quad (4.10)$$

όπου  $\gamma$  είναι ένας παράγοντας επικάλυψης μιας και η διακύμανση μπορεί να προέλθει από πολλά γειτονικά τμήματα της αλυσίδας. Η παραπάνω σχέση βρίσκεται σε πλήρη αναλογία με μία κατανομή Boltzman κατανομή της μορφής:

$$W(E) = \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \quad (4.11)$$

αν αντιστοιχήσουμε την κρίσιμη ενέργεια του φράγματος  $E$  με την κρίσιμη διακύμανση του όγκου  $V^*$  και την μέση θερμική ενέργεια  $KT$  με τον ελευθερο όγκο  $V_F$ . Επομένως και η διάχυση που είναι ανάλογη της πιθανότητας σχηματισμού διακύμανσης όγκου θα δίνεται από μια εξίσωση της ίδιας μορφής:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\gamma W^*}{V_F}\right) \quad (4.12)$$

με τον προεκθετικό παράγοντα να παρουσιάζει ασθενή εξάρτηση από την θερμοκρασία. Γενικά θεωρείται ότι ο ελεύθερος όγκος παρουσιάζει μία γραμμική διαστολή για μία θερμοκρασία αναφοράς  $T_S$  της μορφής:

$$V_F = V_F(T_S) + \alpha_F \bar{V} (T - T_S) \quad (4.13)$$

με  $\alpha_F$  το συντελεστή διαστολής του ελευθέρου όγκου επομένως η εξίσωση (4.12) παίρνει τη μορφή:

$$D=D_0\exp\left(-\frac{\gamma V^*}{V_F(T_S)+\alpha_F \bar{V}(T-T_S)}\right) \quad (4.14)$$

που είναι γνωστή ως Williams-Landel-Ferry εξίσωση (WLF eq). Για  $T_s=T_0$  με  $V_F(T_0)=0$  προκύπτει η εξίσωση:

$$D=D_0\exp\left(-\frac{A^*}{T-T_{VF}}\right) \text{ με } A^*=\frac{\gamma V^*}{\alpha_F \bar{V}} \text{ και } T_{VF}=T_0 \quad (4.15)$$

που είναι η εξίσωση Vogel-Fulcher για την διάχυση και από την σχέση Stokes-Einstein προκύπτει η εξάρτηση για το Ιξώδες

$$\eta=\eta_0\exp\left(\frac{A^*}{T-T_{VF}}\right) \quad (4.16)$$

όπου φαίνεται η ομοιότητα με την εξίσωση (4.9). Για τα περισσότερα πολυμερή η θερμοκρασία Vogel-Fulcher δίνεται από την σχέση  $T_{VF}=T_g-50^\circ\text{K}$

### 4.3.Γ Θεωρητικό μοντέλο διαφοροποίησης

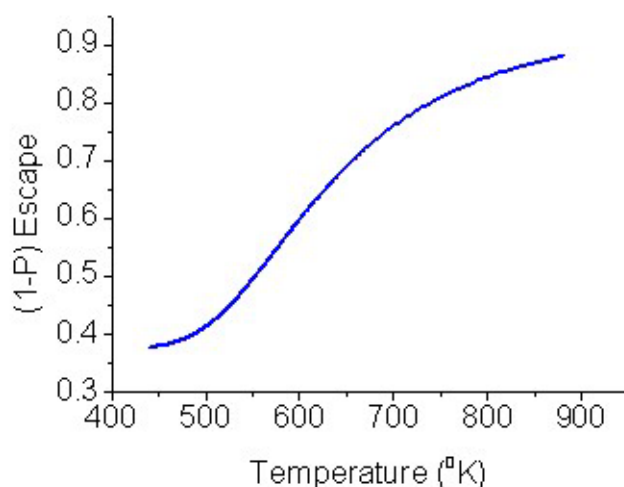
Με βάση τις παραπάνω θεωρίες θα προσπαθήσουμε να επεξηγήσουμε τις διαφοροποιήσεις στην κινητική του σχηματισμού των RH προϊόντων που λαμβάνουμε ως τελικό προϊόν στο πείραμα. Η διαφοροποίηση τις κινητικής των προϊόντων συμπύκνωσης θα επεξηγηθεί στην επόμενη παράγραφο. Όπως ειπώθηκε από το προτεινόμενο σχήμα των αντιδράσεων προκύπτει ότι τα μόνα κανάλια αντιδράσεων των ριζών R είναι ο επανασχηματισμός του RI ('εγκλωβισμός' στο 'κελί') με ρυθμό αντίδρασης  $K_{rec}$  και ο σχηματισμός προϊόντων τύπου RH με αντιστοιχο ρυθμό  $K_{esc}$  ('δραπέρευση' από το 'κελί'). Θεωρώντας ότι ο τελευταίος ρυθμός θα περιγράφεται από μία τυπική Arrhenius σχέση  $K_{esc}=Ae^{-E_a/RT}$  όπου ο προεκθετικός παραγοντας είναι της τάξης του  $A\sim 10^{13}$  και η ενέργεια ενεργοποίησης εκτιμάται κάπως πιο αυξημένη από τις τυπικές ενέργειες ενεργοποίησης για αντιδράσεις H-απόσπασης περίπου στα 65 KJ/mole ο ρυθμός επανασχηματισμού του RI δίνεται από την σχέση:



$$\frac{K_{rec}}{K_{rec} + K_{esc}} = \left[ \frac{a}{2b} + \frac{aAT^{1/2}}{2bu\eta} \right]^{-1} \quad (4.17)$$

Στην περίπτωση των διαλυμάτων οι σταθερές που επισέρχονται στον τύπο έχουν προσδιοριστεί με την εξέταση του ποσοστού προϊόντος ή επανασύνδεσης ως συνάρτησων θερμοκρασιών. Προφανώς οι τιμές δεν είναι εφαρμόσιμες στην περίπτωση των πολυμερών θεωρώντας λίγο αυξημένες τιμές από τις τιμές των διαλυμάτων. Συγκεκριμένα έχουμε θεωρήσει στους υπολογισμούς τιμές για την ποσότητα  $a/2b$  της τάξης του 1.6 και αντίστοιχα για την ποσότητα  $\frac{aA}{2bu}$  τιμή της τάξης  $0.6 \times 10^3 \text{Pa}\cdot\text{s}/\text{K}^{1/2}$  ενώ σε διαλύματα (Τουλουολίου) οι τιμές είναι 1.1 και  $0.36 \times 10^3 \text{Pa}\cdot\text{s}/\text{K}^{1/2}$  αντίστοιχα. Η πιθανότητα σύνδεσης των ριζών μπορεί να εκτιμηθεί από την σχέση (4.5) Οι παράμετροι  $\eta_0$  και  $A^*$  στην εξίσωση του Ιξώδους για την περίπτωση του PMMA εκτιμήθηκαν από την προσαρμογή της εξίσωσης των Vogel-Fulcher στις μετρήσεις του εργαστηρίου πολυμερών και προέκυψαν οι τιμές  $\eta_0=404 \text{Pa}\cdot\text{s}$  και  $A^*=1041^\circ\text{K}$ .

Με τα παραπάνω προσεγγιστικά δεδομένα και γνωστές τις τιμές του Ιξώδους από την σχέση (4.16) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας μπορούμε να έχουμε μία ποιοτική εικόνα για την πιθανότητα επανασύνδεσης και δραπετεύσης των ριζών στα υμένα μας. Στο σχήμα 4.3 παρουσιάζεται ο θεωρητικός υπολογισμός της πιθανότητας δραπετεύσης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Εντυπωσιακή είναι η ομοιότητα της εξάρτησης της πιθανότητας ‘δραπετεύσης’ με την εξάρτηση της φωτόλυσης από την πυκνότητα ενέργειας του λέιζερ (Σχήμα 3.2)



**Σχήμα 4.3:** Θεωρητικός υπολογισμός της πιθανότητας δραπέτευσης των ριζών για  $a=1100\text{cm}^{-1}$ ,  $F=0.8\text{J/cm}^2$

Θεωρούμε κατόπιν σχηματισμό του προϊόντος που θα αναμένετο στις ακόλουθες δύο περιπτώσεις:

- 1) Στην περίπτωση που θεωρούμε ότι δεν υφίστανται cage effects
- 2) Στην περίπτωση που υφίστανται

Αν αγνοήσουμε την ύπαρξη των cage effects τότε σύμφωνα με την ανάλυση του τρίτου κεφαλαίου η συγκέντρωση του RH αυξάνεται εκθετικά με τον χρόνο με βάση την σχέση:

$$RH(t)=R(0)(1-e^{-K_{\text{esc}} t}) \quad (4.18)$$

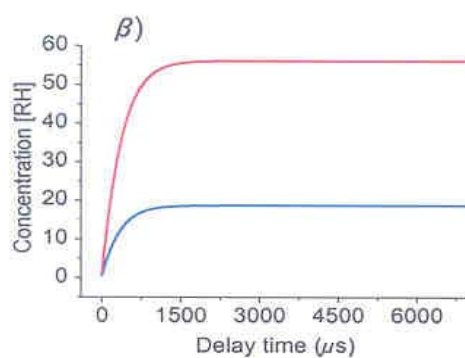
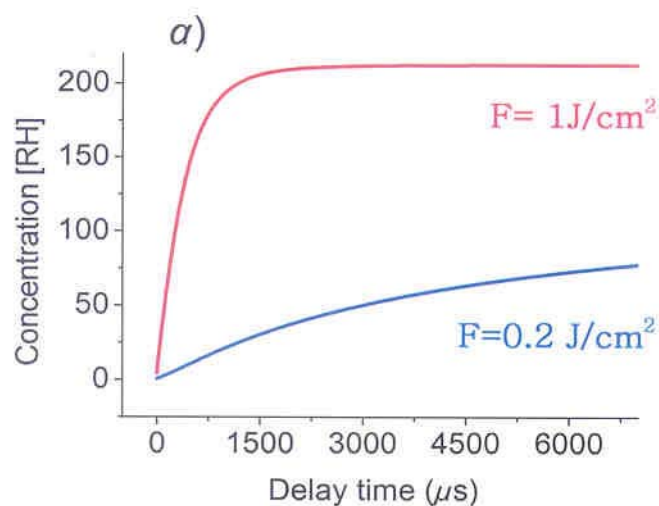
όπου το  $K_{\text{esc}}$  θα καθορίζεται από την εμπειρική Arrhenius όπως προαναφέρθηκε.

Στην περίπτωση της μελέτης των cage effects θεωρούμε δύο κανάλια αντιδράσεων για τις ρίζες ένα προς ανασχηματισμό του RI με ρυθμό  $K_{\text{rec}}$  και ένα προς το σχηματισμό προϊόντων RH με ρυθμό  $K_{\text{esc}}$ , όπως υποδεικνύει το Σχήμα 4.2. Ως χρονική στιγμή  $t=0$  θεωρούμε την χρονική στιγμή που ολοκληρώνεται η φωτοδιάσπαση του ιωδοναφθαλενίου, εφόσον αυτή πραγματοποιείται πολύ γρήγορα και θεωρούμε επίσης ότι οι ρίζες σχηματίζονται στη θεμελιώδη κατάσταση. Με αυτές τις παραδοχές η χρονική εξάρτηση της συγκέντρωσης του ναφθαλενίου θα δίνεται από την σχέση:

$$RH(t)= R(0)(K_{\text{esc}}/(K_{\text{esc}}+K_{\text{rec}}))[1-e^{-(K_{\text{esc}}+K_{\text{rec}})t}] \quad (4.19)$$

όπου οι ρυθμοί  $K_{\text{rec}}$  και  $K_{\text{esc}}$  δίνονται σύμφωνα με την παραπάνω ανάλυση. Με βάση τις σχέσεις (4.18) και (4.19) παρουσιάζονται στα γραφήματα (4.4α) και (4.4β) οι θεωρητικοί υπολογισμοί του τελικού προϊόντος ως συνάρτηση του χρόνου καθυστέρησης για την περίπτωση που δεν επισέρχονται και που επισέρχονται cage effects αντίστοιχα.

Από την παρατήρηση των δύο γραφημάτων είναι φανερό ότι ελλείψει cage effects, η κινητική σχηματισμού του NapH είναι σε πλήρη ασυμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα. Ειδικά, προβλέπεται ότι ο σχηματισμός του NapH κάτω από το κατώφλι να απαιτεί πολύ μεγαλύτερους χρόνους από ότι πάνω από το κατώφλι. Αντίθετα, όταν συνυπολογίζονται τα cage effects, τα πειραματικά αποτελέσματα περιγράφονται τουλάχιστον ποιοτικά.



**Σχήμα 4.4:** α) Κινητική σχηματισμού προϊόντος τύπου R-H χωρίς να ληφθεί υπόψη η διαδικασία επανασύνδεσης των ριζών. β) Η ίδια κινητική με την επίδραση της επανασύνδεσης των ριζών.

Όμως το θεωρητικό μοντέλο που παρουσιάσαμε δεν μπορεί να προβλέψει ικανοποιητικά ταυτόχρονα την διαφορά στο ποσό φωτόλυσης μεταξύ των χαμηλών και υψηλών πυκνοτήτων ενέργειας και τον ρυθμό αντίδρασης στις δύο περιπτώσεις. Ο λόγος είναι ότι η σχέση της επανασύνδεσης των ριζών έχει προκύψει από μελέτη των ριζών σε υγρούς διαλύτες και είναι φυσιολογικό να αναμένεται μια διαφορετική συμπεριφορά στα πολυμερή.

#### 4.4 Επεξήγηση διαφοροποίησης στην κινητική του $\text{Nap}_2$

Το δεύτερο αξιοσημείωτο πειραματικό αποτέλεσμα είναι η διαφορετική χρονική εξέλιξη του σχηματισμού του  $\text{Nap}_2$ , για τις πυκνότητες ενέργειας που σχηματίζεται, σε σχέση με την αντίστοιχη εξέλιξη του σχηματισμού του  $\text{NapH}$ . Ο σχηματισμός του  $\text{Nap}_2$  παρατηρείται στις υψηλές πυκνότητες ενέργειας, όπου στο υμένιο επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες. Ο λόγος που σχηματίζεται αυτό το προϊόν σε υψηλές θερμοκρασίες είναι ότι η αντίδραση:



είναι μία αντίδραση που οφείλεται αποκλειστικά στην διάχυση των ριζών  $\text{Nap}$  στον χώρο του πολυμερούς. Πιο συγκεκριμένα για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση (4.21) απαραίτητη προϋπόθεση είναι οι ρίζες του ναφθαλενίου να διαχυθούν στο περιβάλλον του πολυμερούς και από την αρχική τους απόσταση να έρθουν σε ‘επαφή’. Από κει και πέρα δεν χρειάζεται να υπερπηδήσουν κάποιο φράγμα ενεργοποίησης της αντίδρασης.

Σε υαλώδη πολυμερή, ο συντελεστής διάχυσης των ριζών του ναφθαλενίου υπολογίζεται ότι είναι της τάξης  $D = 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec}$ . Με αυτή την τιμή του  $D$  η απόσταση που μπορούν να καλύψουν οι ρίζες του ναφθαλενίου λόγω θερμικής διάχυσης σε χρόνους της τάξεως του  $\mu\text{s}$ , στην υαλώδη κατάσταση του πολυμερούς, είναι:

$$R \approx 2\sqrt{Dt} = 0.02 \text{ \AA} \leq R_{\text{NapI-NapI}}^0$$

Από την άλλη πλευρά, η μέση απόσταση των μορίων του  $\text{NapI}$  για συγκέντρωση  $\approx 1\% \text{ κ.β}$  είναι της τάξης των  $200 \text{ \AA}$ . Για να καλυφθεί μία τέτοια απόσταση στους ίδιους χρόνους θα πρέπει ο συντελεστής διάχυσης να είναι της τάξης  $D = 10^{-4} - 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$  που αντιστοιχεί στο Ιξώδες του τηγμένου πολυμερούς ( $\eta = 10^4 - 10^6 \text{ Pa}\cdot\text{sec}$ ).

Από την σχέση εξάρτησης του Ιξώδους από την θερμοκρασία για το PMMA για την τιμή  $10^4 \text{ Pa}\cdot\text{sec}$  προκύπτει ότι η θερμοκρασία που επιτυγχάνεται για μία τέτοια τιμή του Ιξώδους είναι  $646 \text{ }^\circ\text{K}$ . Από το διάγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας με τον χρόνο κατά την φωτοαποδόμηση (Σχήμα 4.1α) προκύπτει ότι

θερμοκρασίες που υπερβαίνουν αυτό το όριο, επικρατούν ( για τα επιφανειακά στρώματα) επικρατούν για περίπου 1000  $\mu\text{s}$ . Μετά από τόσο περίπου χρόνο ολοκληρώνεται και ο σχηματισμός του  $\text{Nap}_2$ , όπως παρουσιάστηκε στο σχήμα (3.4). Στην περίπτωση του σχηματισμού προϊόντων τύπου R-H η απόσπαση του υδρογόνου από τη ρίζα του ναφθαλενίου δεν εξαρτάται από την διάχυση στο πολυμερές [28]. Αυτό προέκυξε όταν μετά από ακτινοβόληση στα 534 nm υμενίου PMMA που εκτός από την προσθήκη του ιωδοναφθαλενίου ήταν εμπλουτισμένο και με Ροδαμίνη R6G για την αύξηση της απορρόφησης δεν παρατηρήθηκε προϊόν τύπου  $\text{NapH}$ . Η αύξηση της απορρόφησης επέφερε τις ίδιες θερμοκρασίες στο υμένιο με την περίπτωση της ακτινοβόλησης στα 248 nm. Επομένως ο σχηματισμός του ναφθαλενίου μπορεί να συνεχιστεί και στις χαμηλότερες θερμοκρασίες που επικρατούν για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα εφόσον έχουμε άρση των “cage effects” (μέχρι 4000  $\mu\text{s}$  που φαίνεται απο την πειραματική παρατήρηση). Αυτός είναι ο κύριος λόγος της διαφοροποίησης του μηχανισμού του σχηματισμού προϊόντων συμπύκνωσης από το σχηματισμό προϊόντων τύπου RH.

#### 4.5 Επίδραση της απορρόφησης

Από την παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων της κινητικής σε συστήματα όπου το πολυμερές απορροφά έντονα, όπως στην περίπτωση των συστημάτων 1% PhenI/PS στα 248 nm και 0.5% PhenI/PMMA στα 193 nm, δεν παρατηρείται διαφοροποίηση στην κινητική σχηματισμού αλλά ούτε καν στο ποσό της φωτόλυσης μεταξύ υψηλών και χαμηλών πυκνοτήτων ενέργειας. Οι πιθανές επεξηγήσεις αυτής της συμπεριφοράς είναι οι εξής:

1. Η αυξημένη απορρόφηση του πολυστυρενίου στα 248 nm επιτρέπει μόνο σε ένα πολύ μικρό ποσοστό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας να διατεθεί για την φωτόλυση του dopant. Επομένως ο μικρός αριθμός των διασπώμενων ριζών δεν είναι ικανός να αντιληφθεί την μεταβολή στη διάχυση των μορίων που επιβάλλει η κατανομή της εναποτειθέμενης θερμότητας. Επιπλέον η αύξηση της απορρόφησης μειώνει το βάθος της οπτικής διείσδυσης επομένως και ο χώρος σχηματισμού των φωτοπροϊόντων είναι περιορισμένος σε σχέση με την περίπτωση των ασθενών απορροφητών. Σε ένα τέτοιο περιορισμένο χώρο είναι δύσκολο να παρατηρήσουμε την διαφοροποίηση στην κινητική. Ως εκ τούτου, κάτω από αυτές τις συνθήκες, και ο ρυθμός εκτίναξης του υλικού θα αναμένεται

πιο γρήγορος που πιθανότατα να παρασύρει και τις ρίζες του ναθφαλενίου πριν σχηματίσουν ναφθαλένιο.

2. Λόγο της αυξημένης απορρόφησης αναμένεται να κυριαρχεί η εκτόνωση του πλάσματος, με τις δευτερευουσες απορροφήσεις που αυτή συνεπάγεται, κατά την διάρκεια του παλμού. Επομένως λόγω της μεγάλης απορρόφησης του πλάσματος είναι πολύ πιθανόν παρόλο την μεγάλη κλίμακα πυκνοτήτων ενέργειας που χρησιμοποιήσαμε 150mJ-1500mJ (οι μετρήσεις έγιναν πριν ο παλμός προσκρούσει στο δείγμα) η τελική εναποτιθέμενη ενέργεια να είναι ίδια, ή τελικώς να μην διαφοροποιεί την δομική κατάσταση του πολυμέρους τόσο έντονα όπως στην περίπτωση των συστημάτων που απορροφούν ασθενώς.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

### 5.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η κινητική σχηματισμού φωτοπροϊόντων κατά την φωτοαποδόμηση προσδιορήθηκε πάνω και κάτω από το κατώφλι αποδόμησης για τα συστήματα PMMA και PS εμπλουτισμένα με προσθήκες NapI ή PhenI (σε διάφορες συγκεντρώσεις) κατά την ακτινοβολήση στα 248 και 193 nm. Αποτελεί το πρώτο παράδειγμα στη βιβλιογραφία πλήρους χαρακτηρισμού της δυναμικής σχηματισμού φωτοπροϊόντων κατά την φωτοαποδόμηση. Το κύριο αποτέλεσμα αυτής της εξέτασης είναι ότι σε συστήματα που δεν απορροφούν έντονα ο ρυθμός σχηματισμού φωτοπροϊόντων σε υψηλές πυκνότητες ενέργειας διαφέρει σημαντικά από ότι σε χαμηλές. Αντίθετα για συστήματα που απορροφούν έντονα η διαφοροποίηση στους ρυθμούς αντίδρασης είναι πολύ μικρή. Τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά αυτής της διαφοροποίησης είναι:

- Ο σχηματισμός προϊόντων σε υψηλές πυκνότητες ενέργειας συνεχίζεται για πολύ περισσότερο χρόνο από ότι στις χαμηλές. Επιπλέον Ο ΡΥΘΜΟΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΕΙΝΑΙ ΜΙΚΡΟΤΕΡΟΣ (με βάση τους απλούς θερμικούς μηχανισμούς)
- Οι παραπάνω διαφορές στη κινητική σχηματισμού ΕΠΕΞΗΓΟΥΝ πλήρως την διαφορετική εξάρτηση του ποσού φωτοπροϊόντων που παραμένουν στο υπόστρωμα κατά την ακτινοβολήση των αντιστοιχών συστημάτων. Δηλαδή οι

διαφορές δεν οφείλονται σε αλλαγές του ποσοστού φωτόλυσης αλλά στη διαφορετική απόδοση/ρυθμό αντιδράσεων των ριζών που έχουν σχηματισθεί.

- Οι διαφορές στην κινητική ΔΕΝ είναι συμβατές με τα περισσότερα θεωρητικά μοντέλα που έχουν προταθεί για την φωτοαποδόμηση πολυμερών. Ειδικότερα, η παρατήρηση μικροτέρου ρυθμού αντιδράσεων πάνω από το κατώφλι δεν είναι συμβατή ούτε καν με την απλή ιδέα ότι κατά την φωτοαποδόμηση υψηλές θερμοκρασίες αναπτύσσονται στο υπόστρωμα (καθώς τότε οι ρυθμοί θα έπρεπε να είναι μεγαλύτεροι)
- Ένα απλό μοντέλο προτείνεται για την επεξήγηση της παρατηρούμενης κινητικής. Κύρια βάση του προτεινόμενου μηχανισμού είναι η καθοριστική σημασία των ‘cage effects’ για τον ρυθμό των αντιδράσεων. Οι δομικές μεταβολές/αλλαγές που προκαλούνται στο πολυμερές κατά την ακτινοβολήση επηρεάζουν τον βαθμό των ‘cage effects’ και επομένως την επίδρασή τους στις αντιδράσεις (σε υψηλές εντάσεις λέιζερ, μικρός βαθμός επανασύνδεσης λόγω άρσης της επίδρασης των ‘cage effects’. Με βάση αυτήν την ιδέα αναπτύχθηκε ένα υπολογιστικό μοντέλο που λαμβάνει υπόψη τις θερμοκρασιακές αλλαγές, τα ‘cage effects’ αποδόθηκαν με την θεωρία του Noyes. Καλή ποιοτική περιγραφή των παρατηρήσεων επιτυγχάνεται αν και η ποσοτική περιγραφή δεν είναι ικανοποιητική.
- Η καλή ποιοτική περιγραφή δείχνει ότι οι διαφορές στα φωτοπροϊόντα ή στην απόδοση σχηματισμού τους δεν αποτελεί πραγματικά ένδειξη για την λειτουργία διαφορετικών (ειδικά φωτοχημικών) μηχανισμών όπως πολλές φορές προτείνεται στην βιβλιογραφία. Τουλάχιστον για τα συγκεκριμένα συστήματα που μελετήθηκαν παρουσιάζονται σημαντικές αλλαγές στο ποσό των φωτοπροϊόντων ανάλογα με το μήκος κύματος (πιο συγκεκριμένα, με τον συντελεστή απορρόφησης στο μήκος κύματος της ακτινοβολήσης). Αυτές όμως ικανοποιητικά επεξηγούνται από την επίδραση/ρόλο των ‘cage effects’, δηλαδή ως ένα δευτερεύον αποτέλεσμα των δομικών αλλαγών που παθαίνει το πολυμερές λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται. Δηλαδή, τα αποτελέσματα είναι πλήρως συμβατά με ένα θερμικό της φωτοαποδόμησης. Απλώς τα θερμικά μοντέλα έχουν εστιασθεί στις θερμοκρασιακές διαφορές για να επεξηγήσουν την θερμική διάσπαση των δεσμών και δεν έχουν λάβει υπόψη τις πιθανές επιδράσεις στις αντιδράσεις.

## Αναφορές

- [1] Y. Kawamura, K. Toyoda, S. Namba, *Appl. Phys. Lett.* 40, 374 (1982)
- [2] R. Srinivasan, W. J. Leigh, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 6784 (1982)
- [3] R. Srinivasan, V. Mayne-Banton, *Appl. Phys. Lett.* 41, 578 (1982)
- [4] (a) J. C. Miller (Ed.), “Laser Ablation. Principles and Applications”, Springer Ser. Mater. Sci. 28, Springer-Verlag, Berlin, 1994  
(b) D. Baeuerle, “Laser Processing and Chemistry”, Springer, Berlin, 2000
- [5] (a) G. Radhakrishnan, N. Marquez and H. Muller, *MRS Proc.* 236, 77 (1992)  
(b) Y. F. Lu, Y. P. Lee, M. S. Zhan, *J. Appl. Phys.* 83, 1677 (1998)
- [6] (a) G. B. Blanchet, *Appl. Phys. Lett.* 62, 479 (1993)  
(b) G. B. Blanchet, C. R. Fincher, Jr. *Adv. Mater.* 6 881 (1994) and references therein.
- [7] M.C. Gower ‘Industrial Applications of Pulsed Lasers to Materials Microprocessing’ Exitech Ltd, Hanborough Park, Long Hanborough, Oxford OX8 8LH, United Kingdom
- [8] C. Fotakis, *Opti. Photon. News* 6, 30 (1995)
- [9] V. Zafirooulos, C. Fotakis, in “Laser Cleaning in Conservation: an Introduction”, M.Cooper (Ed.) (Butterworth Heinemann, Oxford, 1998)
- [10] S. Georgiou, V. Zafirooulos, D. Anglos, C. Balas, V. Tornari, and C. Fotakis, *Appl.Surf. Sci.* 127-129, 738 (1998)
- [11] M. Karas, in “Fundamental Processes in Sputtering of Atoms and Molecules”, ed. By P. Sigmund (Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab, Copenhagen) 1993 623
- [12] A.Vertes and R. Gijbels, in *Laser Ionization Mass Analysis*, ed. by A. Vertes, R.Gijbels and F. Adams (John Wiley, New York, 1993) p. 127
- [13] a) S. L. Jacques (Ed), “Laser-Tissue Interaction IX”, *SPIE Proc. Series*, vol. 3254 (SPIE, Washington, 1998) and references therein.  
b) R.Gaster ‘Excimer laser Phorefractive surgery of the cornea’ *SPIE* (1998) v.3343
- [14] P. Hill, “Multiphoton excitation eradicates eye cancers,” *OLE* 71, 29-31, 2000.



- [15] C. B. Gabrielly, E. Pacella, S. Abdolrahimzadeh, F. Regine, R. Mollo, *Ophthalmic.Surg. Las.* 30, 442 (1999) and references therein.
- [16] I. A. Boyd (Ed.), "Photochemical Processing of Electronic Materials", (Academic Press,London, 1992)
- [17] T. Lippert and J. T. Dickinson *Chem. Rev* 2002
- [18] a)A. Vogel and V. Venugopalan *Chem. Rev.* 2003, 103, 577  
b) G. Paltauf and P. E. Dyer *Chem.Rev* 2002
- [19] N.Arnold, N.Bityurin *Appl.Phys.A* (1999) 68, 615
- [20] R.Srinivasan, B.Braren, D.E.Seeger, R.W. Dreyfus, *Macromolecules* 19 916 1986
- [21] H.Fukumura, H.Masuhara *Chem.Phys.Lett.* (1994) 373
- [22] T. Lippert, A. Yabe and A. Wokaun, *Adv. Mater.* 9, 105 (1997)
- [23] H. Furutani, H. Fukumura, and H. Masuhara, *J. Phys. Chem.* 100, 6871 (1996)
- [24] H. Fukumura, N. Mibuka, S. Eura, H. Masuhara, and N. Nishi, *J. Phys. Chem.* 97, 13761 (1993)
- [25] a.H. Fujiwara, H. Fukumura, and H. Masuhara, *J. Phys. Chem.* 99, 11844 (1995), and references therein  
b.Y. Tsuboi, H. Fukumura, H. Masuhara *J.Phys.Chem.* (1995) 99 10305
- [26] T. Lippert and P.O. Stoutland, *Appl. Surf. Sci* 109/110, 43 (1997)
- [27] B. R. Arnold and J. C. Scaiano, *Macromolecules* 25, 1582 (1992)
- [28] a) Athanassiou A, Andreou E, Anglos D, Georgiou S and Fotakis C (1999) *Appl. Phys.A* 86:S285  
b) Athanassiou A, Lassithiotaki M, Anglos D, Georgiou S and Fotakis C (2000) *Appl. Surf.Sc* 154/155:85
- [29] J.Sell, D.Heffelfinger, P.Ventzek, R.Gilgenbach *Appl.Phys.Lett.* 55 (1989) 2435
- [30]L.M. Kukreja, P.Hess *Appl.Surf.Sci* 79/80 (1994) 158
- [31] L.M. Kukreja, P.Hess *Appl.Surf.Sci* 79/80 (1994) 399
- [32] E. Haselbach, Y. Rohner and P. Suppan, "Photodissociation of halonaphthalenes in solution: comparative photochemistry of 1-iodo-, 1-bromo-, and 1-chloronaphthalenes" *Helv. Chim. Acta* 73, 1644 (1990)
- [33] M. Dzvonik, S. Yang, and R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* 61, 4408 (1974)
- [34] I. B. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, Academic Press, New York, 1971
- [35] J. C. Scaiano (Ed.), *Handbook of Organic Photochemistry*, Vol. II, CRC Press,Florida, chapter 8, (1989)
- [36] S. Küper, M. Stuke, Ablation of polytetrafluoroethylene (Teflon) with femtosecond UV excimer laser pulses, *Appl. Phys. Lett.* 54 (1), 4-6 (1989)
- [37] M. Eyett, D Bäuerle, "Influence of the beam spot size on ablation rates in pulsed-laserprocessing," *Appl. Phys. Lett.* 51, 2054-2055, 1987.
- [38] J. F. Rabek, "Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactionsin Polymers: Theory and Applications", John Wiley: Chichester, 1987
- [39] J. B. Birks, "Photophysics of Aromatic Molecules", John Wiley & Sons, London,(1970), 232
- [40] Cain, F Burns, C Ottis *J.Appl. Phys* 71(9) 1992
- [41] I.Lee, X. Wen, W.Tolbert, D.Dlott, M. Doxter, D.R.Annold *J.Aplp.Phys* (1992) 72 (6) 2440
- [42] K. Chakravotry, J.M Pearson, M Sware *J.Amer.Ch.Soc.*, 90:2 (1968)
- [43] O.Dobis,J.M Pearson, M Sware, *J.Amer.Ch.Soc.*, 90 278 (1968)

[44] R.M. Noyes, 'Progress in Chemical Kinetics' Vol1, Pergamon Press, New York, 1961 p19