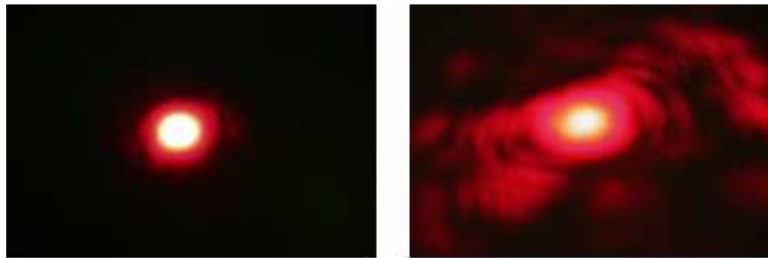


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ – ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ  
Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Μικροηλεκτρονικής - Οπτοηλεκτρονικής

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΩΝ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ  
ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗ ΚΡΥΟΓΟΝΙΚΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΚΑΙ  
ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΕ UV ΛΕΙΖΕΡ**



**ΣΤΑΜΑΤΑΚΗ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ**

**Επιβλέπων Ερευνητής : Δρ. Σάββας Γεωργίου**

ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ & ΛΕΙΖΕΡ  
ΙΔΡΥΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ & ΕΡΕΥΝΑΣ

**ΙΟΥΛΙΟΣ 2009**

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ**





Ευχαριστώ πολύ τον καθηγητή του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Κρήτης και Διευθυντή του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ, Κωνσταντίνο Φωτάκη για το ενδιαφέρον του και τη δυνατότητα που μου έδωσε να γνωρίσω τον τομέα των laser και να δουλέψω στα εργαστήρια του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας στα πλαίσια της μεταπτυχιακής μου εργασίας.

Αν και τα λόγια δεν είναι ποτέ αρκετά, θα ήθελα θερμά να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα ερευνητή αυτής της εργασίας Δρ. Σάββα Γεωργίου, Ερευνητή Α΄ του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ, για την υπομονή, καθοδήγηση, στήριξη του όλο αυτό το διάστημα. Η συνεργασία μου μαζί του αποτέλεσε πηγή πολύτιμης γνώσης και συνέβαλε ουσιαστικά στη διαμόρφωση και την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας.

Επιπλέον, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Αναπληρωτή Καθηγητή του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Κρήτης, Παναγιώτη Τζανετάκη, που δέχτηκε να είναι μέλος της τριμελούς επιτροπής αξιολόγησής μου.

Ευχαριστώ την Δρ. Όλγα Κοκκινάκη για τη βοήθειά της στο εργαστήριο, την πολύ καλή συνεργασία που είχαμε, τις ωραίες στιγμές που ζήσαμε και για όλες τις γνώσεις και τον ενθουσιασμό που μου μετέφερε. Οι ατελείωτες ώρες συζητήσεων που πραγματοποιήθηκαν μεταξύ μας προκειμένου να γίνουν κατανοητές κάποιες πτυχές αυτής της εργασίας, την οποία οφείλω να ομολογήσω ότι πολλές φορές την έφθαναν σε σημείο εξάντλησης, ήταν μια εμπειρία και μαζί της έμαθα πώς να αντιμετωπίζω προβλήματα που φάνταζαν άλυτα ενώ στην πραγματικότητα δεν ήταν.

Ευχαριστώ όλο το ερευνητικό/ τεχνικό/ διοικητικό προσωπικό του ΙΤΕ και ιδιαιτέρως το Γιάννη Λαμπράκη για την αντιμετώπιση προβλημάτων του συστήματος και τον Αποστόλη Εγγλέζη για τη βοήθειά του σχετικά με τα laser.

Δεν θα πρέπει να παραλείψω να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους τους προπτυχιακούς, μεταπτυχιακούς φοιτητές και υποψήφιους διδάκτορες των laser. Το φιλικό κλίμα το οποίο επικρατεί, κάνει την εργασία στο συγκεκριμένο χώρο πολύ πιο ευχάριστη και εποικοδομητική.

Τελειώνοντας, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένειά μου για όλη την υπομονή, την ενθάρρυνση και την ηθική/ υλική υποστήριξή τους όλα τα χρόνια των σπουδών μου, καθώς και για την εμπιστοσύνη τους σε όλες τις επιλογές μου.

Κατερίνα Σταματάκη  
Ιούλιος 2009



**Αφιερώνεται θερμά  
στην οικογένειά μου  
για όλη την προσπάθεια  
που έκαναν κοντά μου. ©**

**Επίσης αφιερώνεται  
αυτή η εργασία  
στον κύριο Σάββα που περνά  
μία δοκιμασία. ©**



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη .....	9
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....</b>	<b>11</b>
1.1 Βασικά χαρακτηριστικά φωτοαποδόμησης .....	14
1.2 Προτεινόμενοι μηχανισμοί φωτοαποδόμησης .....	16
1.2.1 Φωτοθερμικός μηχανισμός .....	16
1.2.2 Φωτομηχανικός μηχανισμός .....	18
1.2.3 Φωτοχημικός μηχανισμός .....	20
1.3 Τεχνική MALDI .....	20
1.4 Υμένια van der Waals .....	23
1.5 Εκρηκτικός βρασμός .....	25
1.5.1 Η θερμοδυναμική του σχηματισμού φυσαλίδων .....	25
1.5.2 Ομογενής πυρήνωση (Homogeneous nucleation .....	29
1.6 Σκοπός της εργασίας .....	33
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ .....</b>	<b>35</b>
2.1 Πειραματική διάταξη για τα κρυογονικά υμένια .....	35
2.1.1 Σύστημα εισαγωγής (Inlet system) .....	36
2.1.2 Θάλαμος εναπόθεσης .....	37
2.1.3 Διάρκεια ψύξης του συστήματος .....	39
2.1.4 Διαδικασία εναπόθεσης .....	41
2.1.5 Πειραματική διάταξη .....	42
2.2 Πειραματική διάταξη για τα διαλύματα νανοσωματιδίων .....	44
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΩΝ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΩΝ ΑΛΛΑΓΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗ ΚΡΥΟΓΟΝΙΚΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΤΟΛΟΥΟΛΙΟΥ .....</b>	<b>47</b>
3. 1 Προηγούμενες μελέτες με φασματοσκοπία μάζας .....	47
3. 2 Μόνιμες μορφολογικές αλλαγές .....	49
3. 3 Επιφανειακή θερμοκρασία .....	54
3. 4 Χρονική εξέταση μορφολογικών αλλαγών .....	57
3. 5 Χαρακτηριστικά σχηματισμού φυσαλίδων .....	59

3. 6	Εξάρτηση από τον αριθμό των παλμών .....	62
3. 7	Αλλαγές στη δομή των υμενίων .....	64
	i) Επίδραση της θερμικής ανόπτησης .....	64
	ii) Επίδραση της πολυκρυσταλλικότητας .....	66
3. 8	Πιθανοί παράγοντες που δικαιολογούν την εξάρτηση του εκρηκτικού βρασμού από τη δομή του υμενίου .....	68
3. 9	Σημασία της επίδρασης της δομής στο σχηματισμό των φυσαλίδων .....	70

#### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ .....**

73

4. 1	Γενικές γνώσεις για τα νανοσωματίδια .....	75
	4.1.1 Επιλεκτική νανοθερμόλυση με laser σε κύτταρα ανθρώπινης λευχαιμίας με μικροφυσαλίδες που παράχθηκαν γύρω από συσσωματώματα με νανοσωματίδια χρυσού .....	78
4.2	Διαλύματα νανοσωματιδίων χρυσού .....	79
4.3	Διαλύματα νανοσωματιδίων πολυστυρενίου .....	82

#### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....**

87

<b>Βιβλιογραφία – Παραπομπές .....</b>	<b>91</b>
--	-----------



## Περίληψη

Ο εκρηκτικός βρασμός προτείνεται ότι είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός που περιγράφει την φωτοαποδόμηση με nanosecond παλμούς laser. Για να καταλάβουμε καλύτερα τις διαδικασίες που περιέχονται στην εκτίναξη του υλικού, θα μελετήσουμε πολύ απλά μοριακά στερεά, τα οποία ονομάζονται κρυογονικά υμένια ή υμένια van der Waals.

Στην παρούσα εργασία εξετάζουμε τις διαδικασίες που επικρατούν κατά την ακτινοβόληση κρυογονικών υμενίων και διαλυμάτων νανοσωματιδίων. Δηλαδή, μελετάμε τις μορφολογικές αλλαγές που υφίστανται τα κρυογονικά υμένια, όταν ακτινοβοληθούν κάτω και πάνω από το κατώφλι φωτοαποδόμησης, με σκοπό να μελετήσουμε ποσοτικά τη διαδικασία του εκρηκτικού βρασμού. Επίσης, εξετάζουμε διαλύματα νανοσωματιδίων για να μπορούμε να συγκρίνουμε τη συμπεριφορά που παρουσιάζουν σε σχέση με τα κρυογονικά υμένια.

Το καθαρό τολουόλιο ( $C_6H_5CH_3$ ) έχει μελετηθεί εκτενώς από την ομάδα μας επειδή σχηματίζει ένα γυαλί υψηλής οπτικής ποιότητας που είναι διαφανές στο ορατό και έτσι μπορεί να γίνει οπτική εξέταση. Σε εντάσεις laser κάτω από το κατώφλι αποδόμησης βρίσκουμε ότι διαφορετικές μορφολογικές αλλαγές συμβαίνουν σε διαφορετικές περιοχές εντάσεων laser. Συγκεκριμένα, σε πολύ χαμηλές εντάσεις έχουμε σχηματισμό πολυκρυσταλλικού στερεού. Σε λίγο μεγαλύτερες εντάσεις laser έχουμε τήξη και ανόπτηση του γυαλιού σαν αποτέλεσμα της γρήγορης ψύξης. Σε εντάσεις υψηλότερες από  $\sim 45 \text{ mJ/cm}^2$  έχουμε επιπλέον σχηματισμό/ ανάπτυξη φυσαλίδων (εκρηκτικός βρασμός), που σε εντάσεις κοντά στο κατώφλι φωτοαποδόμησης μπορεί να οδηγήσει στην εκτίναξη του υλικού. Προκύπτει πειραματικά, ότι ο σχηματισμός φυσαλίδων εξαρτάται σημαντικά από τη δομή του υμενίου, δηλαδή περιορίζεται στα γυαλιά που έχουν υποστεί θερμική ανόπτηση ενώ ενισχύεται στα πολυκρυσταλλικά στερεά. Αυτή η εξάρτηση δεν προβλέπεται από τα κλασικά μοντέλα που περιγράφουν τον εκρηκτικό βρασμό. Επιπλέον, η εξάρτηση του σχηματισμού των φυσαλίδων από τη δομή του στερεού μπορεί να δικαιολογήσει το γεγονός ότι ο σχηματισμός φυσαλίδων παρατηρείται σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες απ' αυτές που προβλέπουν τα κλασικά μοντέλα.

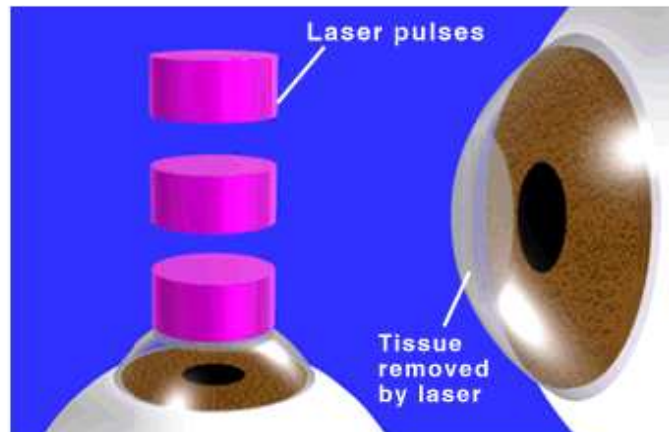
Τέλος, έγιναν προκαταρκτικά πειράματα για διαλύματα νανοσωματιδίων πολυστυρενίου (PS) και χρυσού (Au) διαφόρων μεγεθών και πυκνοτήτων, με σκοπό να μελετήσουμε το σχηματισμό ή όχι φυσαλίδων, καθώς και τις αλλαγές που επάγονται κατά τη μεταβολή διαφόρων παραμέτρων, όπως η πυκνότητα των νανοσωματιδίων. Όμως, δεν θα αναφερθούμε ιδιαίτερα στην παραμετρική μελέτη αφού δεν έχουν ολοκληρωθεί ακόμα τα πειράματα και απαιτείται παράλληλη μελέτη του μεγέθους των ακτινοβολημένων νανοσωματιδίων μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κατά την ακτινοβόληση στερεών ή υγρών με παλμούς υψηλής έντασης laser παρατηρείται απομάκρυνση (εκτίναξη) υλικού. Η απομάκρυνση του υλικού είναι της τάξης μερικών nm έως μερικά  $\mu\text{m}$ . Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **φωτοαποδόμηση (ablation)** και παρατηρήθηκε για πρώτη φορά από τον Srinivasan <sup>[1]</sup> το 1982. Η μελέτη του βασίστηκε σε οργανικές ενώσεις στερεάς μορφής και κυρίως σε οργανικά πολυμερή. Υπάρχει μια οριακή τιμή έντασης laser πάνω από την οποία παρατηρείται απομάκρυνση σημαντικής ποσότητας του υλικού και αποτελεί το **κατώφλι φωτοαποδόμησης (ablation threshold)**. Το κατώφλι φωτοαποδόμησης (είναι της τάξης δεκάδων έως μερικών εκατοντάδων  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) και εξαρτάται από διάφορες φαινομενολογικές παραμέτρους, όπως το μήκος κύματος και η διάρκεια παλμού του laser <sup>[2]</sup>.

Το φαινόμενο της φωτοαποδόμησης παρουσιάζει σημαντικές εφαρμογές (στη βιομηχανία, τη βιολογία και την ιατρική) και έχει αποτελέσει αντικείμενο εκτεταμένης επιστημονικής έρευνας. Μερικές από τις εφαρμογές της φωτοαποδόμησης, από τις πολλές που έχουν αναπτυχθεί, είναι:

- βιομηχανικές τεχνικές (συγκολλήσεις μετάλλων, διάνοιξη οπών μεγέθους έως και nm)
- κατεργασία υλικών για εναπόθεση λεπτών υμενίων (Pulsed Laser Deposition - PLD)
- βιοϊατρικές, όπως εγχειρήσεις με laser. Για τη διόρθωση προβλημάτων όρασης, το laser σμιλεύει τον κερατοειδή, με τελικό στόχο έναν καλύτερα διαμορφωμένο κερατοειδή που επιτρέπει στο φως να εστιάζεται με ακρίβεια επάνω στον αμφιβληστροειδή <sup>[3]</sup> (φωτοδιαθλαστική κερατεκτομή για διόρθωση προβλημάτων όρασης). Επιπλέον, η φωτοαποδόμηση μπορεί να εφαρμοστεί για καταστροφή καρκινικών όγκων.



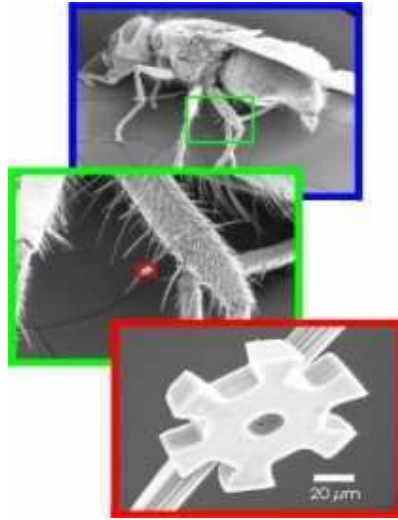
Σχήμα 1-1: Αναπαράσταση της αποκατάστασης οφθαλμολογικών προβλημάτων με τη χρήση παλμών laser.

- καθαρισμός με laser (απομάκρυνση ανεπιθύμητων επιστρώσεων με μεγάλη ακρίβεια) για την αποκατάσταση εικόνων και έργων τέχνης. Η ακτινοβολία με excimer laser επιτυγχάνει την απομάκρυνση των ανώτερων στρώσεων οξειδωμένου βερνικιού που συνήθως καλύπτει την επιφάνεια των έργων τέχνης ζωγραφικής. Επιπλέον, παρέχεται η δυνατότητα της on-line παρακολούθησης της διαδικασίας καθαρισμού, με τη χρήση οπτικών ή άλλων αναλυτικών τεχνικών (Laser Induced Fluorescence\_LIF, τεχνική εκπομπής πλάσματος επαγόμενου από laser\_Laser Induced Breakdown Spectroscopy-LIBS, άμεση απεικόνιση (ανακλαστογραφία) και συμβολομετρική ολογραφία), επιτρέποντας τον αυστηρό έλεγχο της διαδικασίας αποκατάστασης και την αποφυγή καταστροφής του υποστρώματος [3].



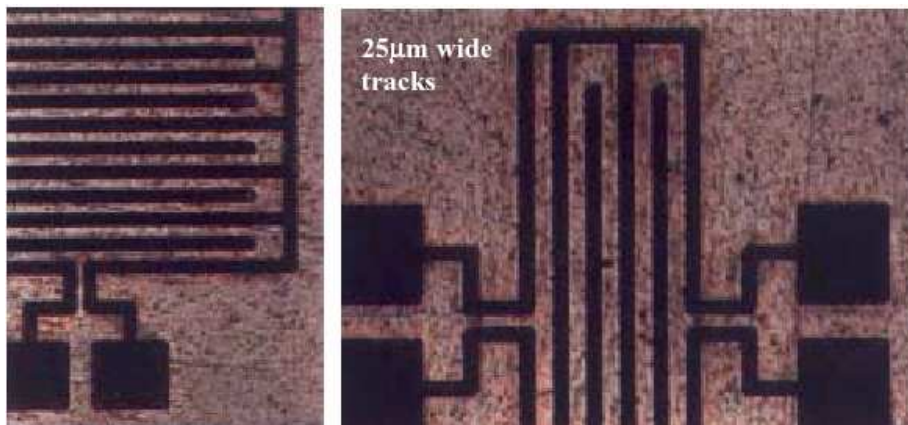
Σχήμα 1-2: Απεικόνιση καθαρισμού εικόνων με τη χρήση παλμών laser.

- χαρακτηρισμός μεγάλων βιομορίων (ενζύμων, πρωτεϊνών, DNA, φαρμάκων) που βρίσκονται ενσωματωμένα σε μήτρες (τεχνικές MALDI και τεχνικές φασματοσκοπίας μάζας)
- κατασκευή νανοδομών (αφαίρεση υλικού από υποστρώματα για δημιουργία 2 – D και 3 – D δομών).



Σχήμα 1-3: Κατασκευή γκραναζιού με μέγεθος όσο μια τρίχα στο πόδι μιας μύγας.

- στη μικροηλεκτρονική για δημιουργία κυκλωμάτων αφαιρώντας υλικό από το υπόστρωμα.



Σχήμα 1-4: Κατασκευή κυκλωμάτων στη μικροηλεκτρονική.

- τεχνική εναπόθεσης με παλμικό laser (Pulsed Laser Deposition): δημιουργία λεπτών υμενίων (επικάθιση αποδομούμενων μορίων σε υπόστρωμα που έχει

τοποθετηθεί απέναντι και σε μικρή απόσταση (~ 1 – 2 cm) από το αποδομούμενο στερεό).

Σε κάποιες από αυτές τις εφαρμογές, το φαινόμενο χρησιμοποιείται για την εκτίναξη υλικού στην αέρια φάση, με σκοπό την ανάλυσή του ή την εναπόθεσή του σε κάποια επιφάνεια. Στις υπόλοιπες χρησιμοποιείται για τη διαμόρφωση του υποστρώματος, απομακρύνοντας μη επιθυμητό υλικό. Ανεξάρτητα όμως του σκοπού για τον οποίο χρησιμοποιείται, η φωτοαποδόμηση έχει ένα σημαντικό πλεονέκτημα και το οποίο αφορά την ακρίβεια που μπορούμε να επιτύχουμε στο αφαιρούμενο βάθος, έχοντας την ελάχιστη θερμική ή άλλου είδους καταστροφή στο εκτινασσόμενο υλικό. Επιπλέον πλεονεκτήματα περιλαμβάνουν ένα υψηλό βαθμό επαναληψιμότητας των αποτελεσμάτων, την ικανότητα να συνδυαστεί αυτή η μέθοδος με άλλες τεχνικές για on-line καταγραφή της διαδικασίας, κλπ. <sup>[4]</sup>

## 1.1 Βασικά χαρακτηριστικά φωτοαποδόμησης

Υπάρχουν κάποια βασικά χαρακτηριστικά αυτού του φαινομένου που έχουν προκύψει από πολλές μελέτες που έγιναν ώστε να κατανοηθούν οι διαδικασίες οι οποίες ευθύνονται γι' αυτό. Μερικά από αυτά είναι:

α) Για να έχουμε φωτοαποδόμηση πρέπει να ξεπεραστεί ένα συγκεκριμένο κατώφλι έντασης laser.

❖ Σε εντάσεις κάτω από αυτό παρατηρείται αφαίρεση απειροελάχιστου πάχους υλικού (< 0,05 μm ανά παλμό), ενώ πάνω από αυτό το βάθος αφαίρεσης ανά παλμό (το οποίο επηρεάζεται και από τον αριθμό των παλμών) αυξάνεται έντονα (λογαριθμικά) με την ένταση του laser.

❖ Όταν η πυκνότητα ενέργειας του laser (F) είναι στην περιοχή ή πάνω από το κατώφλι, το βάθος αφαίρεσης (d) ανά παλμό μεταβάλλεται λογαριθμικά με αυτή,

$$d \propto \ln\left(\frac{F}{F_{threshold}}\right) \quad (1)$$

όπου  $F_{\text{threshold}}$  είναι η ένταση κατώφλιου.

- ❖ Με την αύξηση της έντασης (αρκετά πάνω από το κατώφλι), η σχέση αυτή από λογαριθμική γίνεται σχεδόν γραμμική:

$$d \propto (F - F_o) \quad (2)$$

όπου  $F_o$  είναι μια χαρακτηριστική ένταση laser συνήθως μεγαλύτερη από το κατώφλι ( $F_o > F_{\text{threshold}}$ ).

- b) Το κατώφλι φωτοαποδόμησης εξαρτάται κυρίως από το υλικό και το συντελεστή απορρόφησης του στα μήκη κύματος ακτινοβολίας<sup>[4]</sup>. Συνήθως το κατώφλι αυξάνεται όταν αυξάνεται το μήκος κύματος, αφού ο συντελεστής απορρόφησης μειώνεται<sup>[5]</sup>.
- c) Σχηματίζεται πληθώρα φωτοπροϊόντων κατά την ακτινοβολία πολυμερών, η φύση και η ποσότητα των οποίων εξαρτάται άμεσα από το υλικό, το μήκος κύματος  $\lambda$  και την ένταση ακτινοβολίας.
- d) Μια μέση θερμοκρασία που επιτυγχάνεται συνήθως κατά τη διάρκεια της φωτοαποδόμησης σε πολυμερή είναι περίπου 800 °C. Η θερμοκρασία αυτή αυξάνεται με την ένταση της ακτινοβολίας και διαφέρει ανάλογα με το εξεταζόμενο σύστημα (π.χ. μήτρες MALDI, υγρά).
- e) Η ταχύτητα των προϊόντων της φωτοαποδόμησης κυμαίνεται από  $10^3$  έως  $10^4$  m/sec.
- f) Η ποσότητα του αποδομούμενου υλικού εξαρτάται άμεσα από την προσπίπτουσα ένταση ακτινοβολίας. Η κατεύθυνση προς την οποία γίνεται η εκτίναξη των αποδομούμενων μορίων είναι κάθετη προς την επιφάνεια του ακτινοβολουμένου υποστρώματος.
- g) Η ταχύτερη έναρξη της διαδικασίας εκτίναξης του υλικού, σε συνδυασμό με την πολύ μεγάλη ταχύτητα εκτίναξης, οδηγεί στο σχηματισμό ενός διαστελλόμενου αέριου όγκου (plume) από προϊόντα της φωτοαποδόμησης.

## 1.2 Προτεινόμενοι μηχανισμοί φωτοαποδόμησης

Η φωτοαποδόμηση είναι ένα αρκετά περίπλοκο φαινόμενο, όχι μόνο εξαιτίας των διαφορετικών μηχανισμών που παρατηρούνται, αλλά και λόγω των ποικίλων πειραματικών προβλημάτων που παρουσιάζονται. Έτσι, παρόλο που υπάρχουν κάποια κοινά χαρακτηριστικά για όλα τα συστήματα που έχουν μελετηθεί, εντούτοις υπάρχουν σημαντικές διαφοροποιήσεις ανάλογα με τη φύση του υποστρώματος.

Η ενέργεια που απορροφάται μπορεί να προκαλέσει πλήθος άλλων φαινομένων. Συνηθίζεται να τα διαχωρίζουμε σε τρεις κατηγορίες: θερμικά, φωτοχημικά και φωτομηχανικά. Σε συνθήκες χαμηλής έντασης ακτινοβολίας, ο διαχωρισμός αυτός είναι δικαιολογημένος, αφού είναι μικρή η επίδραση της ακτινοβολίας του laser στο υπόστρωμα. Σε συνθήκες όμως υψηλής έντασης ακτινοβολίας, μπορεί να υπάρξει ισχυρή σύζευξη μεταξύ των διαφόρων διαδικασιών και η κατηγοριοποίηση καθίσταται αμφισβητήσιμη [3].

Για το λόγο αυτό έχουν προταθεί διάφοροι πιθανοί μηχανισμοί οι οποίοι παρουσιάζονται στη συνέχεια.

### 1.2.1 Φωτοθερμικός μηχανισμός

Στην περίπτωση που το υλικό (μοριακό σύστημα) απορροφά στο μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, η εναπόθεση ενέργειας του laser σε ένα υλικό ακολουθείται από ηλεκτρονική και/ή δονητική διέγερση των μορίων, η οποία μετατρέπεται γρήγορα ( $\sim$  psec) σε θερμική ενέργεια. Η θερμοκρασία στην ακτινοβολούμενη επιφάνεια αυξάνεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$\Delta T = \frac{\alpha \cdot F_{laser}}{\rho \cdot C_p} \cdot e^{-\alpha \cdot z} \quad (3)$$

όπου  $\alpha$  : συντελεστής απορρόφησης [ $\text{cm}^{-1}$ ]

$F_{laser}$  : πυκνότητα ενέργειας [ $\frac{\text{Joule}}{\text{cm}^2}$ ]

$\rho$  : πυκνότητα των μορίων [ $\frac{\text{mole}}{\text{cm}^3}$ ]



$C_p$ : θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση [ $\frac{Joule}{mole \cdot Kelvin}$ ] και

$z$ : το πάχος του υλικού [cm].

Η ποσότητα  $\alpha \cdot F_{laser}$  αντιπροσωπεύει το ποσό της ενέργειας που απορροφάται από το σύστημα ανά μονάδα όγκου του υλικού [5].

Στην επιφάνεια του υλικού (όπου  $z = 0$ ) η μεταβολή στη θερμοκρασία δίνεται από τη

σχέση:

$$\Delta T = \frac{\alpha \cdot F_{laser}}{\rho \cdot C_p} \quad (4)$$

Σαν αποτέλεσμα της αύξησης της θερμοκρασίας αναμένεται αύξηση του σήματος αποπροσρόφησης. Ο ρυθμός αποπροσρόφησης δίνεται από την εξίσωση Clausius-Clapeyron :

$$-\frac{dN}{dt} = A \cdot e^{-\frac{E_{desorption}}{R(T_0 + BF_{laser})}} \quad (5)$$

όπου  $N$  : ο αριθμός των μορίων που υφίστανται αποπροσρόφηση

$T_0$  : η αρχική θερμοκρασία και

$$B = \frac{\alpha}{\rho \cdot C_p} \quad (6)$$

Ο ρυθμός αποπροσρόφησης είναι μια απλή (εκθετική) συνάρτηση της έντασης του laser και γι' αυτό το λόγο δεν υπάρχει πραγματική τιμή κατώφλιου αποδόμησης.

Ο θερμικός μηχανισμός μπορεί να εξηγήσει μερικά από τα χαρακτηριστικά της φωτοαποδόμησης με UV laser, όπως :

- Τη σχεδόν εκθετική αύξηση του αποπροσροφούμενου αριθμού των μορίων σαν συνάρτηση της έντασης του laser. Η εκθετική αυτή αύξηση θεωρείται μια από τις σημαντικότερες ενδείξεις υπέρ του θερμικού μηχανισμού.
- Την παρατήρηση ότι υποστρώματα με μικρή ενέργεια σύνδεσης ( $\Delta E_{binding}$ ) έχουν μικρότερο κατώφλι αποδόμησης.

- Παρατήρηση της ανομοιομορφίας της περιοχής που ακτινοβολήθηκε, η οποία πολλές φορές φαίνεται να έχει υποστεί τήξη. Η παρατήρηση της λιωμένης περιοχής είναι συνηθισμένη για υποστρώματα που απορροφούν μέτρια στο μήκος κύματος της ακτινοβολίας, αλλά όχι για την περίπτωση αυτών που απορροφούν ισχυρά. Επιπλέον, σε πολλές περιπτώσεις έχει παρατηρηθεί ο σχηματισμός φυσαλίδων και άλλων ατελειών στο υλικό, τα οποία επηρεάζουν τη δομή του υποστρώματος. Συνεπώς, οι μορφολογικές αλλαγές είναι ένδειξη ενός θερμικού μηχανισμού. Όμως, επειδή οι μορφολογικές αλλαγές επηρεάζονται συγχρόνως από τις οπτικές και άλλες ιδιότητες των υλικών, δεν μπορούν να θεωρηθούν ως απόδειξη.

Παρόλ' αυτά, αν και μερικά χαρακτηριστικά της φωτοαποδόμησης με UV laser μπορούν να αποδοθούν στη θερμική επιφανειακή εξάτμιση, ο φωτοθερμικός μηχανισμός αποτυγχάνει να εξηγήσει πώς τα μόρια εκτινάσσονται στην αέρια φάση με ελάχιστη θερμική καταστροφή.

## 1.2.2 Φωτομηχανικός μηχανισμός

Ένας από τους μηχανισμούς που έχουν προταθεί για την εκτίναξη του υλικού είναι ο φωτομηχανικός μηχανισμός, ο οποίος έχει παρατηρηθεί σε χαμηλότερες εντάσεις laser από αυτές που απαιτούνται για τη θερμική εξάτμιση (υγρά, πολυμερή, βιολογικοί ιστοί). Ο φωτομηχανικός μηχανισμός επιβεβαιώνει το σχηματισμό μηχανικών τάσεων (stresses) στον ακτινοβλούμενο στόχο που ακολουθείται από εκτίναξη υλικού<sup>[3]</sup>.

Η ταχύτητα και μεγάλη αύξηση της θερμοκρασίας του υλικού, σαν συνέπεια της ακτινοβολήσης, συνεπάγεται πολύ γρήγορη διαστολή της περιοχής. Οπότε, το περιβάλλον υλικό δεν έχει χρόνο να προσαρμοστεί σ' αυτή την αλλαγή, με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται ισχυρές απωστικές δυνάμεις πάνω στη θερμαινόμενη ζώνη, οι οποίες και οδηγούν στην εκτίναξη του υλικού, προτού αυτό λιώσει.

Το μέγεθος των μηχανικών τάσεων γίνεται σημαντικό, όταν η χρονική διάρκεια του προσπίπτοντος παλμού  $\tau_{\text{pulse}}$  είναι μικρότερη από τον χαρακτηριστικό χρόνο μηχανικής ισορροπίας του απορροφούντος όγκου  $\tau_s$ , οπότε η θέρμανση του συστήματος

γίνεται υπό σχεδόν σταθερό όγκο, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη υψηλής θερμοελαστικής πίεσης. Η κατάσταση αυτή ορίζεται ως περιορισμός τάσης (stress confinement) και εκφράζεται από τη σχέση :

$$\tau_{pulse} \leq \tau_s \sim \frac{L_p}{u_s} \quad (7)$$

όπου  $u_s$ : ταχύτητα του ήχου στο ακτινοβολούμενο υλικό και  $L_p$ : το βάθος διείσδυσης της ακτινοβολίας laser σε αυτό.

Η εκτίναξη του υλικού οφείλεται στην παραγωγή ακουστικών κυμάτων τα οποία έχουν μεγάλο πλάτος και μπορούν να έχουν σαν αποτέλεσμα την αφαίρεση υλικού. Κάτω από το κατώφλι αποδόμησης, τα ακουστικά κύματα οφείλονται στη θερμοελαστική επίδραση (thermoelastic effect), δηλαδή τη δημιουργία δύο θερμοελαστικών κυμάτων. Τα δύο επίπεδα κύματα έχουν αντίθετη μεταξύ τους διάδοση κατά τον άξονα της δέσμης (ένα διαδιδόμενο προς την επιφάνεια και ένα που διαδίδεται προς το εσωτερικό του δείγματος). Το κύμα που οδεύει προς την ελεύθερη επιφάνεια (τη διεπιφάνεια υποστρώματος/αέρα) υφίσταται μια αλλαγή στο πρόσημο του πλάτους του όταν ανακλάται απ' αυτήν, λόγω της μεγαλύτερης ακουστικής σύνθετης αντίστασης (acoustic impedance) του ακτινοβολημένου μέσου,  $\rho c_s$ , από την αντίστοιχη του αέρα. Η θερμική διαστολή προς το εσωτερικό του μέσου προκαλεί δύναμη συμπίεσης ενώ η εξωτερική διαστολή προκαλεί τάση εφελκυσμού (κύμα αραιώσης-rarefaction wave).

Ο φωτομηχανικός μηχανισμός αναφέρεται στο σχηματισμό μηχανικών τάσεων πάνω στον ακτινοβολούμενο στόχο που ακολουθείται από εκτίναξη υλικού.

Αν το πλάτος του κύματος πίεσης ξεπερνά την αντοχή στον εφελκυσμό του υποστρώματος (δηλαδή την ελάχιστη πίεση που μπορεί να επιφέρει θραύση του υλικού), τότε υλικό θα εκτιναχθεί αποκλειστικά λόγω θραύσης. Αυτός ο τρόπος απομάκρυνσης υλικού συνιστά το φωτομηχανικό μηχανισμό της φωτοαποδόμησης<sup>[3]</sup>.

Οι μηχανικές τάσεις προκαλούν την πυρήνωση και την εκτίναξη του υλικού. Πολλές πειραματικές τεχνικές, όπως η τεχνική pump-probe χρησιμοποιούνται για την εξέταση της χρονικής εξέλιξης των κοιλοτήτων του ακτινοβολούμενου μέσου.

### 1.2.3 Φωτοχημικός μηχανισμός

Η ακτινοβολία του υλικού με UV laser μπορεί να προκαλέσει σημαντικές φωτοχημικές αλλαγές, που έχουν μελετηθεί σε μεγάλη έκταση στα πολυμερή. Οι ηλεκτρονικές διεγέρσεις με UV φως μπορεί να οδηγήσουν αμέσως σε διάσπαση των χημικών δεσμών. Τα φωτοπροϊόντα που σχηματίζονται, διαστέλλονται, με αποτέλεσμα την αύξηση της πίεσης και την εκτίναξη του υλικού.

Στο φωτοχημικό μηχανισμό θεωρείται, ότι η εκτίναξη του υλικού από τα μοριακά συστήματα, συμβαίνει όταν ο αριθμός των δεσμών που διασπώνται, ξεπερνά μια κρίσιμη τιμή :

$$N_D(z) = \eta \times \frac{\sigma \cdot N \cdot F_{LASER}(z)}{h\nu} \geq N_D^{cr} \quad (8)$$

όπου  $\eta$  : η κβαντική απόδοση της διάσπασης και

$N$  : η ολική πυκνότητα των κέντρων απορρόφησης.

Όμως, δεν υπάρχει κανένα ξεκάθαρο κριτήριο για τον καθορισμό των δεσμών που μπορούν να διασπαστούν. Ο φωτοχημικός μηχανισμός έχει προταθεί για να εξηγήσει την παρατήρηση ότι δεν υπάρχει ένδειξη τήξης ή άλλων μορφολογικών αλλαγών σε κάποια συστήματα (οργανικά υγρά και πολυμερή). Επίσης, προτάθηκε για να εξηγήσει το ότι το κατώφλι φωτοαποδόμησης δε συμβαδίζει με άλλες θερμοδυναμικές ιδιότητες των ενώσεων αυτών.

## 1.3 Τεχνική MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization)

Αποτελεί μια από τις σπουδαιότερες αναλυτικές τεχνικές της Χημείας. Χρησιμοποιείται εκτενώς για τον χαρακτηρισμό και την ανάλυση της δομής μεγάλων βιομορίων, όπως πρωτεΐνες, πεπτίδια, υδρογονάνθρακες και βιοπολυμερή.

Η βασική ιδέα της MALDI προτάθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 1980 από τους Hillenkamp<sup>[11]</sup> και Tanaka<sup>[12]</sup>. Αυτοί ανακάλυψαν, ότι η ακτινοβόληση μιας μήτρας οργανικών ενώσεων που βρίσκεται σε στερεά φάση και μέσα της βρίσκονται διαλυμένα μεγάλα μακρομόρια, οδηγεί στην εκτίναξη των μακρομορίων στην αέρια φάση.

Η τεχνική βασίζεται στην εκρηκτική αποδόμηση μοριακών υποστρωμάτων. Ένας πολύ σημαντικός παράγοντας είναι το γεγονός ότι η μήτρα απορροφά στο μήκος κύματος στο οποίο γίνεται η ακτινοβόληση, το οποίο δεν συμβαίνει για τα μακρομόρια. Δηλαδή, η τεχνική συνίσταται στην διάλυση του προς εξέταση δείγματος (όπως πρωτεΐνες, ένζυμα, κλπ.) το οποίο δεν απορροφά στο μήκος κύματος της ακτινοβολίας, σε διάλυμα κατάλληλης οργανικής ουσίας, που όμως απορροφά. Η ένωση – μήτρα είναι εν γένει βενζολικό παράγωγο (π.χ. 2,5 dihydroxybenzoic acid) που απορροφά έντονα στο μήκος κύματος ακτινοβόλησης.

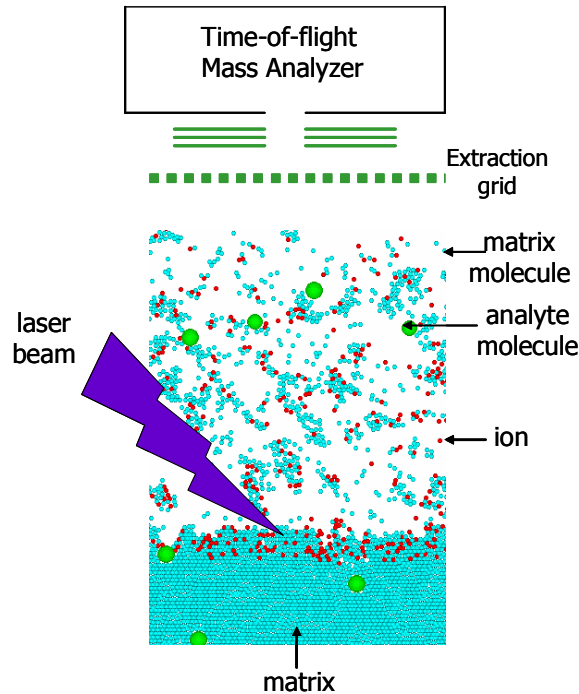
Κατά την ακτινοβόληση του μίγματος, μόρια της διαλυμένης ουσίας εξέρχονται στην αέρια φάση με ελάχιστη διάσπαση. Στη συνέχεια ακολουθεί ο ιονισμός των εκτινασσομένων μορίων, για να γίνει εφικτή η ανίχνευσή τους. Αυτή μπορεί να συμβεί με δυο τρόπους: α) με ταυτόχρονη αποπροσρόφηση και ιονισμό από τον αρχικό προσπίπτοντα παλμό του laser και β) από τον ιονισμό των μορίων όταν αυτά είναι στην αέρια φάση από μια δεύτερη δέσμη laser. Έτσι, παρέχεται η δυνατότητα ανίχνευσης και γρήγορης ταυτοποίησης των μορίων των βιοπολυμερών από τεχνικές φασματοσκοπίας μάζας. Η τεχνική MALDI είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη τεχνική για τον ακριβή προσδιορισμό του μοριακού βάρους διαφόρων μακρομορίων.

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου, είναι ότι τα μακρομόρια έρχονται στην αέρια φάση με ελάχιστη θερμική καταστροφή.

Οι βασικότερες εφαρμογές της τεχνικής αυτής είναι:

- α) Η ανίχνευση μεταλλικών στοιχείων και μικρών οργανικών μορίων σε βιολογικά δείγματα.
- β) Η φασματοσκοπική ανίχνευση σημαντικών βιολογικών συστημάτων μεγάλου μοριακού βάρους (όπως το DNA και το RNA), καθώς και η ανάλυση διαλυτών χημικών πολυμερών.

Στη συνέχεια παραθέτουμε ένα σχήμα στο οποίο αναπαρίσταται η τεχνική MALDI.



Σχήμα 1-5 : Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής MALDI.

Η μήτρα παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη MALDI, αφού απορροφά την ενέργεια του laser και μεταφέρει την ενέργεια στα μακρομόρια. Για να εφαρμοστεί η τεχνική MALDI πρέπει να εκπληρώνονται τα παρακάτω κριτήρια:

- α) Η μήτρα αποτελείται από μικρά οργανικά μόρια, τα οποία απορροφούν την υπεριώδη ακτινοβολία. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η εναπόθεση ενός μεγάλου ποσού ενέργειας στο σύστημα. Αυτό οδηγεί στη διέγερση της μήτρας και στην αύξηση της θερμοκρασίας σε ένα μικρό όγκο του συστήματος. Επίσης, μόρια του αναλύτη και της στερεάς μήτρας εκτινάσσονται στην αέρια φάση.
- β) Η μήτρα απομονώνει τα μόρια του αναλύτη, ώστε αυτά να μη συσσωματώνονται. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται μεγάλος όγκος και μάζα των μορίων της μήτρας, ώστε να διαχωρίζεται κάθε μόριο του αναλύτη από τα υπόλοιπα.
- γ) Η μήτρα συμμετέχει στον ιονισμό των μορίων του αναλύτη. Ο φωτοϊονισμός του αναλύτη εξαρτάται από τη φωτοχημική δυνατότητα της μήτρας. Η μήτρα παίζει

ενεργό ρόλο στην πρωτονίωση, μέσω διέγερσης ή φωτοϊονισμού των μορίων της μήτρας, που ακολουθείται από μεταφορά πρωτονίων στα μόρια του αναλύτη.

Όμως, παρά το γεγονός ότι υπάρχουν πολλές εφαρμογές της τεχνικής MALDI, δεν είναι μέχρι σήμερα απολύτως κατανοητή και έτσι χρησιμοποιείται εμπειρικά.

Η δομή των ενώσεων που χρησιμοποιούνται στην τεχνική MALDI είναι ιδιαίτερα πολύπλοκη από χημικής πλευράς. Αυτό εμποδίζει τη λεπτομερή παρακολούθηση και την ταυτοποίηση των αλλαγών που επιφέρει η UV ακτινοβολία σ' αυτά τα συστήματα. Για να μελετήσουμε τους μηχανισμούς UV φωτοαποδόμησης αυτών των συστημάτων χρησιμοποιούμε μοριακά στερεά απλών οργανικών ενώσεων (ώστε να αποφύγουμε δυσκολίες στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων) που ονομάζονται κρυογονικά υμένια van der Waals. Τα υμένια αυτά έχουν πολλές ομοιότητες με τα υποστρώματα MALDI και αποτελούν ένα πρότυπο σύστημα – μοντέλο με πολλά πλεονεκτήματα, σε σχέση με άλλα συστήματα, για τη μελέτη του φαινομένου.

Μια παραλλαγή της τεχνικής MALDI είναι η τεχνική MAPLE (Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation). Αφορά τη δημιουργία λεπτών υμενίων, που δημιουργούνται όταν απέναντι από το στερεό το οποίο αποδομείται, τοποθετηθεί ένα υπόστρωμα, πάνω στο οποίο επικάθονται τα αποδομούμενα μόρια. Αν αλλάξουμε κάποιες παραμέτρους, μπορούμε να ελέγξουμε τη μορφολογία του υμενίου. Αυτή η τεχνική είναι παρόμοια με την τεχνική Pulsed Laser Deposition (PLD), με τη διαφορά ότι ο στόχος αποτελείται από μία μήτρα που απορροφάει την UV ακτινοβολία και την προς εκτίναξη ουσία (π.χ. βιοπολυμερές) που δεν απορροφάει. Ο λόγος που αναπτύχθηκε η τεχνική MAPLE είναι να επιλύσει το πρόβλημα θερμικής καταστροφής των ευαίσθητων βιοπολυμερών, που ήταν έντονο κατά την εφαρμογή της τεχνικής PLD σε οργανικά υλικά και πολυμερή.

## 1.4 Υμένια van der Waals

Τα υμένια van der Waals σχηματίζονται κατά την εναπόθεση ατμών απλών οργανικών ενώσεων σε υπόστρωμα το οποίο έχει ψυχθεί σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες

όπως αυτή του υγρού  $N_2$  (77 Kelvin). Μερικά από τα πλεονεκτήματα που παρέχουν αυτά τα υμένια για τη μελέτη της φωτοαποδόμησης είναι:

- α) Οι δυνάμεις van der Waals (διπόλου – διπόλου) που εξασκούνται μεταξύ των μορίων είναι πολύ ασθενείς με αποτέλεσμα οι μηχανισμοί μεταφοράς ενέργειας στα υμένια να είναι σχετικά απλοί και έτσι είναι ευκολότερη η ανίχνευση και ο χαρακτηρισμός τους. Αυτό επιβεβαιώνει το ότι η δομή των μορίων της μήτρας που βρίσκονται σε στερεά φάση είναι σχεδόν ίδια με αυτή των μορίων που βρίσκονται στην αέρια φάση. Επομένως, οι μελέτες των van der Waals υμενίων στη συμπυκνωμένη φάση μπορούν να συσχετιστούν με αυτές της αέριας φάσης.
- β) Οι ενώσεις που συνιστούν τα υμένια είναι απλές οργανικές ενώσεις, οι οποίες έχουν μελετηθεί στην αέρια φάση, σε διαλύματα και σε μήτρες. Έτσι παρουσιάζουν πολύ γνωστή φωτοφυσική/χημεία. Αυτό τους δίνει το πλεονέκτημα να αποτελούν ιδανικά συστήματα για την αναλυτική εξέταση των μηχανισμών φωτοαποπροσρόφησης (photodesorption), σε αντίθεση με πιο περίπλοκα υλικά, όπως τα πολυμερή στα οποία αυτό δεν συμβαίνει.
- γ) Είναι δυνατή η παρασκευή μιγμάτων διαφόρων ουσιών σε όποια συγκέντρωση επιθυμούμε. Με αυτόν τον τρόπο μπορούμε να μεταβάλουμε τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των υμενίων με στόχο την αποφυγή πολύπλοκων φωτοχημικών διεργασιών, έτσι ώστε να επιτύχουμε ξεκάθαρη ερμηνεία των αποτελεσμάτων.
- δ) Τα υμένια van der Waals μπορούν να παρασκευαστούν σχετικά εύκολα με εναπόθεση ατμών απλών οργανικών ενώσεων σε ψυχρό υπόστρωμα. Η δομή τους ποικίλλει από άμορφη ως ημικρυσταλλική κάτω από προσεκτικά ελεγχόμενες συνθήκες εναπόθεσης. Έτσι, μπορούμε να μελετήσουμε την επίδραση της δομής στους μηχανισμούς φωτοαποδόμησης, αλλά μπορούμε επίσης να κατασκευάσουμε οπτικά διαφανή υμένια (μοριακά γυαλιά) που επιτρέπουν την εξέταση των μορφολογικών αλλαγών που επιφέρει η UV ακτινοβολία.
- ε) Η μελέτη της φωτοαποδόμησης των van der Waals υμενίων σχετίζεται άμεσα με την τεχνική MALDI, επειδή αυτά παρουσιάζουν παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες με τις μήτρες που χρησιμοποιούνται στην τεχνική αυτή. Μ' αυτό τον τρόπο γίνεται ευκολότερη η μελέτη των μηχανισμών που οδηγούν στην εκτίναξη υλικού.



Λαμβάνοντας υπ' όψιν τα παραπάνω, συμπεραίνουμε ότι τα van der Waals υμένια αποτελούν ιδανικά συστήματα για τη μελέτη των μηχανισμών αλληλεπίδρασης φωτός με στερεά κατάσταση<sup>[4]</sup>. Για το λόγο αυτό έχουν μελετηθεί εκτενέστερα από την ομάδα μας.

## 1.5 Εκρηκτικός βρασμός

Οι Kelly και Miotello<sup>[13]</sup> έδειξαν ότι η εξάτμιση (vaporization), ο κανονικός βρασμός (normal boiling) και ο εκρηκτικός βρασμός (explosive boiling) είναι οι μόνες διεργασίες που οδηγούν σε απώλεια υλικού από την επιφάνεια, μετά από ακτινοβολήση με παλμούς laser. Σύμφωνα με τις μελέτες τους, ο ρόλος της κάθε διαδικασίας στην φωτοαποδόμηση καθορίζεται από τη διάρκεια παλμού του laser και τη θερμοκρασία που επιτυγχάνεται στην επιφάνεια. Συγκεκριμένα, σε χρονικό διάστημα 1 – 100 ns, ο μηχανισμός που επικρατεί είναι ο εκρηκτικός βρασμός.

Η εκτίναξη υλικού, που είναι χαρακτηριστική της φωτοαποδόμησης, παρατηρείται σε εντάσεις laser  $\sim 100 \text{ mJ/cm}^2$ . Σε εντάσεις  $\sim 40 - 50 \text{ mJ/cm}^2$  επέρχεται τήξη (λιώσιμο) του υμενίου, όπως φαίνεται από την οπτική εξέταση. Επομένως, η φωτοαποδόμηση παρατηρείται σε θερμοκρασίες πολύ πάνω από τη θερμοκρασία τήξης του υλικού. Η παρατήρηση αυτή δείχνει ότι η φωτοαποδόμηση των van der Waals στερεών πρέπει να οφείλεται σε εκρηκτικό βρασμό.

Ο εκρηκτικός βρασμός παρατηρείται όταν ένα υγρό υπερθερμαίνεται σε θερμοκρασίες όπου η πίεση κορεσμού είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτήν που εξασκείται επί του υγρού<sup>[4]</sup>.

### 1.5.1 Η θερμοδυναμική του σχηματισμού φυσαλίδων

Η ακτινοβολήση ενός στερεού με UV παλμούς λέιζερ (της τάξης των ns) σε υψηλές ενέργειες, μπορεί να οδηγήσει σε γρήγορη αύξηση της θερμοκρασίας του υλικού πάνω από το σημείο βρασμού. Το όριο μέχρι το οποίο ένα υγρό μπορεί να θερμανθεί, χωρίς να υποβληθεί σε αλλαγή φάσης, ονομάζεται όριο υπερθέρμανσης ή ομογενές όριο

πυρήνωσης. Σε θερμοκρασίες πάνω από το όριο υπερθέρμανσης, προβλέπεται αλλαγή φάσης.

Όπως διευκρινίζεται στο διάγραμμα φάσης, στο ακόλουθο σχήμα (Σχήμα 1-6), η binodal καμπύλη καθορίζει το γεωμετρικό τόπο των σημείων όπου το υγρό είναι σε θερμοδυναμική ισορροπία με το αέριο και τα χημικά δυναμικά των δύο φάσεων είναι ίσα ( $\mu_L = \mu_V$ ). Όλα τα σημεία που βρίσκονται πάνω στη binodal καμπύλη ικανοποιούν την εξίσωση Clausius – Clapeyron:

$$P(T) = P_o e^{-\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right)} \quad (9)$$

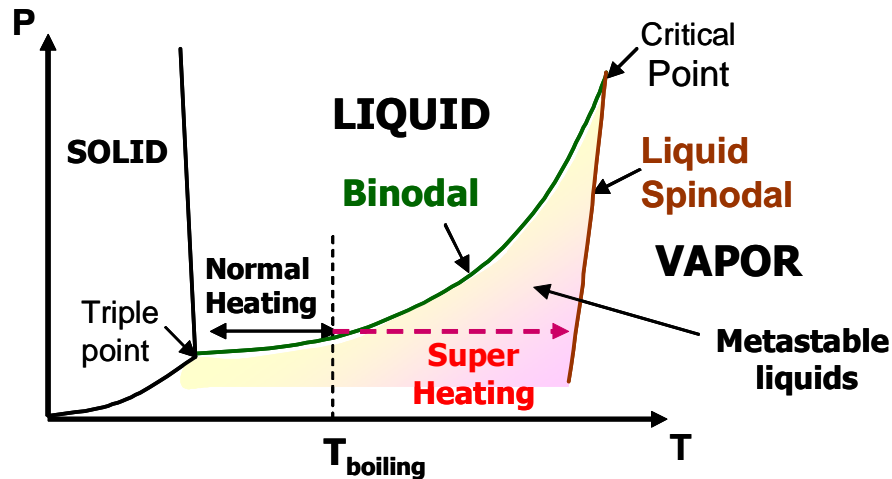
όπου  $P_o$  και  $T_o$  είναι η πίεση και η θερμοκρασία αναφοράς αντίστοιχα.

Δύο διαδικασίες μπορούν να προκύψουν στη binodal καμπύλη: επιφανειακή εξάτμιση και κανονικός βρασμός. Η **επιφανειακή εξάτμιση** πραγματοποιείται σε ισορροπία, στη διεπιφάνεια υγρού-αερίου, όπου το υγρό μετασχηματίζεται σε ατμό σε πίεση και θερμοκρασία κορεσμού. Έτσι, η εξάτμιση σε ισορροπία (equilibrium vaporization) συμβαίνει όταν το υγρό είναι σε όποια κατάσταση βρίσκεται πάνω στη binodal. Σαν αποτέλεσμα, η εξάτμιση δεν συμβαίνει σε μια προκαθορισμένη θερμοκρασία.

Ο κανονικός βρασμός συμβαίνει στη θερμοδυναμική κατάσταση της binodal. Έτσι, υπάρχει σχηματισμός φυσαλίδων μέσα στη bulk του υγρού και στις επιφάνειες του δοχείου. Είναι σημαντικό, ότι η ενέργεια που εναποτίθεται στο σύστημα με σχετικά χαμηλό ρυθμό, οδηγεί στην ανάπτυξη πυρήνων ατμού σε διαφορετικές κατευθύνσεις. Αντίθετα, εάν η θέρμανση είναι πολύ γρήγορη ( $\leq ns$ ), τότε δεν υπάρχει ικανοποιητικός χρόνος για την ανάπτυξη φυσαλίδων. Σε αυτή την περίπτωση έχουμε την πιθανότητα εκρηκτικού βρασμού που θα συζητήσουμε παρακάτω.

Ο **κανονικός βρασμός** εμφανίζεται όταν ο ρυθμός εναπόθεσης της ενέργειας της ακτινοβολίας laser είναι ίσος με το ρυθμό της ενέργειας του αερίου που φεύγει από το σύστημα. Ο κανονικός βρασμός περιλαμβάνει την εξάτμιση μέσω της γένεσης και της ανάπτυξης των φυσαλίδων του αερίου, όταν η πίεση κορεσμού του υγρού είναι ίση με την εξωτερική πίεση.

Η binodal καμπύλη αρχίζει από το **τριπλό σημείο**, όπου και οι τρεις φάσεις συνυπάρχουν και σταματάει στο κρίσιμο σημείο, πέρα από το οποίο δεν μπορεί να γίνει καμία διάκριση μεταξύ του αερίου και της υγρής φάσης.



Σχήμα 1-6 : Διάγραμμα φάσης πίεσης – θερμοκρασίας.

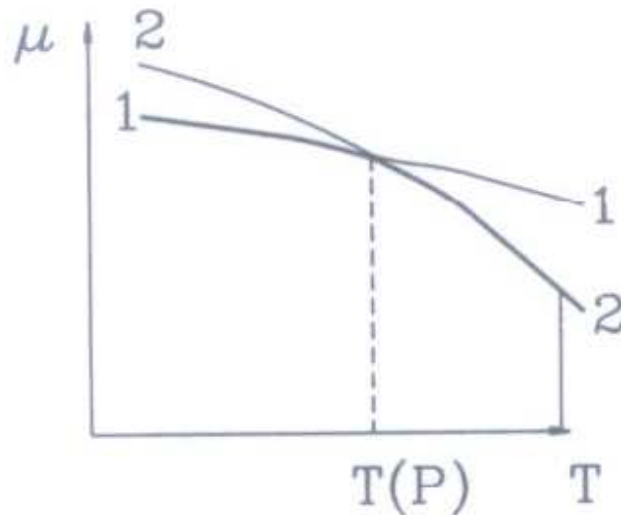
Όμως, σύμφωνα με τον Gibbs, το όριο σταθερότητας της υγρής φάσης καθορίζεται από τη spinodal καμπύλη του υγρού (liquid spinodal). Υπάρχει μια πιθανότητα να υπάρξει υγρή φάση σε θερμοκρασίες πάνω από τη binodal, μέχρι να επιτευχθεί το όριο σταθερότητας ενός υπέρθερμου υγρού, που εκφράζεται από τα κριτήρια:

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_T = 0 \quad (10) \quad \text{και} \quad \left(\frac{dT}{dS}\right)_P = 0 \quad (11)$$

τα οποία είναι φυσικά αδύνατο να ικανοποιηθούν. Σύμφωνα με το πρώτο κριτήριο, είναι αδύνατο να αλλάξει ο όγκος ενός υλικού, σε κάποια θερμοκρασία, χωρίς αλλαγή της πίεσής του. Ομοίως, σύμφωνα με το δεύτερο κριτήριο, είναι αδύνατο να αλλάξει η εντροπία ενός υλικού, υπό σταθερή πίεση, χωρίς αλλαγή της θερμοκρασίας.

Η binodal και η spinodal καμπύλη σταματούν στο κρίσιμο σημείο. Τα υγρά που ανήκουν στην περιοχή μεταξύ της binodal και της spinodal καμπύλης ονομάζονται μετασταθή/ υπέρθερμα υγρά, δεν βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία και υφίστανται **εκρηκτικό βρασμό**. Ένα σύστημα που βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία μπορεί να εισέλθει στην περιοχή των μετασταθών καταστάσεων, εάν η θερμοκρασία του αυξάνεται πολύ γρήγορα υπό σταθερή πίεση ή εάν η πίεσή του

μειώνεται πολύ γρήγορα υπό σταθερή θερμοκρασία. Στην περίπτωση των μετασταθών υγρών, η φάση του αερίου είναι θερμοδυναμικά πιο σταθερή από την υγρή φάση ( $\mu_L < \mu_V$ ). Σ' αυτή την περιοχή (P,T), το χημικό δυναμικό του αερίου (ατμός) είναι χαμηλότερο από αυτό του υγρού και έτσι, το υγρό μπορεί να μετατραπεί σε αέριο.



Σχήμα 1-7 : Χημικά δυναμικά της υγρής (1) και της αέριας φάσης (2) σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας (υπό σταθερή πίεση)<sup>[14]</sup>. Το διάγραμμα επεξηγεί τη μεταστάθεια (metastability) για σύστημα που παραμένει στην αέρια φάση πέρα από το σημείο διατομής (ισορροπία σε δύο φάσεις)

Κατά την ακτινοβόληση ενός στερεού με παλμούς λέιζερ, είναι πιθανό να παρατηρηθεί υπερθέρμανση (σε θερμοκρασίες πάνω από το σημείο βρασμού), επειδή το στερεό θερμαίνεται πολύ γρήγορα, σε χρόνους ns. Συνεπώς, ο ρυθμός εναπόθεσης της ενέργειας από την ακτινοβολία λέιζερ είναι πολύ γρηγορότερος από το ρυθμό με τον οποίο καταναλώνεται η ενέργεια λόγω της εξάτμισης από την επιφάνεια. Πέρα από τη spinodal καμπύλη, το υπέρθερμο υγρό δεν είναι πλέον σταθερό, οπότε “αυθόρμητα” η υγρή φάση διαχωρίζεται σε αέριο και υγρά σταγονίδια. Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή ως spinodal decomposition. Η spinodal decomposition συνοδεύεται από μια σημαντική αύξηση της πίεσης, επειδή η πίεση στη binodal είναι υψηλότερη από αυτή στη spinodal για την ίδια θερμοκρασία.

Συνεπώς, συνοψίζοντας τα παραπάνω, όταν ακτινοβολούμε με ns laser (με  $\sim$  μηδέν εξωτερική πίεση και θερμοκρασία  $\sim 200$  Kelvin σύμφωνα με τις δικές μας πειραματικές συνθήκες), θερμαίνεται το υλικό πολύ γρήγορα ( $\leq$  ns) πάνω από το σημείο βρασμού, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μετασταθών/ υπέρθερμων υγρών. Αυτός είναι ο προτεινόμενος μηχανισμός και ονομάζεται εκρηκτικός βρασμός. Όμως, το γεγονός ότι υπάρχει βρασμός, συνεπάγεται ότι πρέπει να σχηματιστούν φυσαλίδες, το σχηματισμό των οποίων θα περιγράψουμε παρακάτω.

### 1.5.2 Ομογενής πυρήνωση (Homogeneous Nucleation)

Για να εμφανιστεί μια καινούρια φάση, θα πρέπει να δημιουργηθεί μια διεπιφάνεια μεταξύ υγρού και αερίου. Ειδικότερα για το βρασμό, η αέρια φάση θα εμφανιστεί με τη μορφή μικρών (εμβρυικών) φυσαλίδων μέσα στη μετασταθή φάση.

Υπάρχουν κυρίως δύο είδη σχηματισμού φυσαλίδων (πυρήνωση) : ομογενής και ετερογενής. Η **ομογενής πυρήνωση** εμφανίζεται μέσα σ' ένα υπέρθερμο υγρό και προέρχεται από τις θερμοδυναμικές διακυμάνσεις (αποτέλεσμα τυχαίων διακυμάνσεων της πυκνότητας του υλικού, οι οποίες στη συνέχεια ή μεγαλώνουν ή καταρρέουν), ενώ η **ετερογενής πυρήνωση** εμφανίζεται στη διεπιφάνεια μεταξύ μιας μετασταθούς και μιας στερεάς φάσης που έρχεται σ' επαφή και καταλύεται από την παρουσία εξωγενών κέντρων πυρήνωσης (π.χ. μορίων σκόνης, διαφόρων αερίων όταν η πυρήνωση δεν γίνεται υπό κενό ή ατελειών στο στερεό). Η θεωρία της ομογενούς πυρήνωσης έχει σκοπό την ποσοτικοποίηση του ρυθμού ανάπτυξης αυτών των φυσαλίδων. Η κλασική θεωρία ομογενούς πυρήνωσης μελετήθηκε από τους Volmer και Weber (Abraham, 1974), οι οποίοι θεώρησαν πως ο ρυθμός πυρήνωσης θα έπρεπε να έχει εκθετική εξάρτηση από το έργο που απαιτείται για το σχηματισμό φυσαλίδων<sup>[15]</sup>.

Η ετερογενής πυρήνωση έχει παρατηρηθεί μετά από ακτινοβόληση υγρών με UV λέιζερ σε υποστρώματα τα οποία απορροφούν. Έχει αποδειχθεί ευκολότερη η παρατήρηση της ετερογενούς πυρήνωσης, εξαιτίας του γεγονότος ότι η θερμότητα μεταφέρεται γρήγορα από το στερεό στο υγρό. Όμως, εμείς θα ασχοληθούμε μόνο με την ομογενή πυρήνωση.

Σύμφωνα με τη θερμοδυναμική του σχηματισμού φυσαλίδων, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs (η ενέργεια που απαιτείται για το σχηματισμό φυσαλίδων) δίνεται από τον τύπο:

$$\Delta G = 4\pi R^2 \sigma - (P_G - P_L) \frac{4\pi R^3}{3} + \frac{4}{3} \frac{\pi R^3 P_G}{kT} (\mu_G - \mu_L) \quad (12)$$

όπου:

$\mu_G$  : είναι το χημικό δυναμικό του αερίου,

$\mu_L$ : είναι το χημικό δυναμικό του υγρού,

$P_G$ : είναι η πίεση στο εσωτερικό των φυσαλίδων,

$P_L$ : είναι η πίεση επί του υγρού,

$R$ : είναι η ακτίνα των φυσαλίδων,

$k$ : η σταθερά Boltzmann ( $k_B = 1,38066 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Joule}}{\text{Kelvin}}$ ),

$T$ : η θερμοκρασία του υγρού (σε Kelvin) και

$\sigma$ : είναι η επιφανειακή τάση του υγρού (σε N/m).

Η επιφανειακή τάση (ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας, που απαιτείται για το σχηματισμό της διεπιφάνειας ανάμεσα στην υγρή και την αέρια φάση) για το τολουόλιο υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\sigma = 0.06685 \cdot \left(1 - \frac{T}{591.75}\right)^{1.246} \quad (13)$$

Το καθαρό τολουόλιο ( $C_6H_5-CH_3$ ) έχει μελετηθεί εκτενέστερα από την ομάδα μας επειδή είναι διαφανές και έτσι μπορεί να γίνει οπτική εξέταση. Μετά από πολλά πειράματα που έγιναν, βρέθηκε ότι υπό κατάλληλες συνθήκες εναπόθεσης του τολουολίου (σε θερμοκρασία περίπου 100-120 Kelvin) σχηματίζεται ένα υμένιο διαφανές στο ορατό (δεν απορροφάει στο ορατό), το οποίο μας επιτρέπει την οπτική εξέταση.

Από την εξίσωση (12) είναι φανερό ότι ο σχηματισμός και η ανάπτυξη των φυσαλίδων επηρεάζεται από τους ακόλουθους παράγοντες:

- Τη διαφορά στο χημικό δυναμικό ανάμεσα στην αέρια και την υγρή φάση. Υπάρχει ένας αριθμός μορίων από το υγρό που τείνει να εξατμιστεί και ένας αριθμός από μόρια που τείνει να “συμπυκνωθεί” (condensate).
- Την επιφανειακή τάση του υγρού, η οποία αντιστοιχεί στην ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας που απαιτείται για το σχηματισμό της διεπιφάνειας μεταξύ του υγρού και της αέριας φάσης.
- Τη διαφορά στην πίεση του υγρού και του αερίου ( $P_V - P_L$ ).

Οι πυρήνες θα αναπτυχθούν ή θα καταρρεύσουν ανάλογα με το εάν η μηχανική σταθερότητα επιτυγχάνεται. Το κριτήριο για τη μηχανική σταθερότητα εκφράζεται από τον τύπο:

$$P_V = P_L + \frac{2\sigma}{R_C} \quad (14)$$

όπου  $P_V$ : είναι η πίεση μέσα στη φυσαλίδα

$P_L$ : η πίεση του υγρού και

$R_{cr}$ : η κρίσιμη ακτίνα της φυσαλίδας που δίνεται από τη σχέση

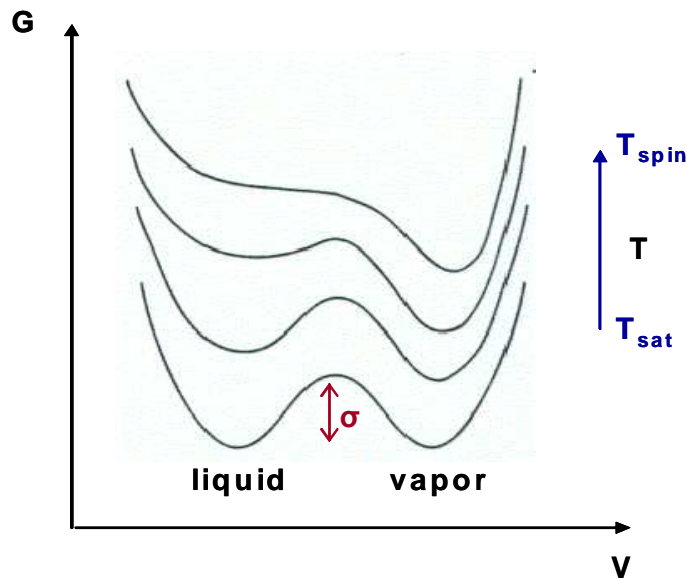
$$R_{cr} = \frac{2\sigma}{P_V - P_L} \quad (15)$$

Οι φυσαλίδες που έχουν ακτίνα μεγαλύτερη ή ίση με την κρίσιμη ( $R_{cr}$ ) τείνουν να αυξηθούν. Σ' αυτή την περίπτωση υπερिशύει ο τρίτος όρος στην εξίσωση (12), οπότε η ελεύθερη ενέργεια Gibbs είναι αρνητική ( $\Delta G < 0$ ). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την περαιτέρω ανάπτυξη των φυσαλίδων, αφού έχουμε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας. Σε αντίθετη περίπτωση, όταν η ακτίνα είναι μικρότερη από την κρίσιμη ακτίνα, ο πρώτος όρος κυριαρχεί ( $\Delta G > 0$ ) και οι φυσαλίδες καταρρέουν, αφού είναι θερμοδυναμικά ασταθείς <sup>[17]</sup>.

Αν και ο σχηματισμός των φυσαλίδων είναι αυθόρμητος, η ανάπτυξή τους δεν εξασφαλίζεται. Στην πραγματικότητα, ο σχηματισμός και η ανάπτυξη των φυσαλίδων εξαρτώνται έντονα από τη θερμοκρασία υπερθέρμανσης. Όσο υψηλότερη η θερμοκρασία που επιτυγχάνεται, τόσο ευκολότερο θα είναι για τις φυσαλίδες να αναπτυχθούν. Για την καλύτερη κατανόηση αυτού του ζητήματος, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs που απαιτείται για το σχηματισμό των φυσαλίδων σχεδιάζεται συναρτήσει του όγκου, για διαφορετικές θερμοκρασίες, στο Σχήμα 1-8 που ακολουθεί.

Στη θερμοκρασία κορεσμού ( $T_{sat}$ ), η υγρή φάση είναι σε θερμοδυναμική ισορροπία με τη φάση του αερίου και η ελεύθερη ενέργεια Gibbs παρουσιάζει δύο

τοπικά ελάχιστα ίσου μεγέθους. Για να μετατραπεί το υγρό σε αέριο, πρέπει να υπερνικηθεί ένα ενεργειακό φράγμα, το οποίο αντιπροσωπεύει την επιφανειακή τάση. Δεδομένου ότι η θερμοκρασία υπερθέρμανσης αυξάνεται, η επιφανειακή τάση μειώνεται, όπως επίσης μειώνεται και η ελεύθερη ενέργεια Gibbs. Επιπλέον, το ελάχιστο αντιστοιχεί στην υγρή φάση, η οποία μειώνεται δείχνοντας ότι η φάση του αερίου είναι ενεργειακά προτιμητέα. Στις θερμοκρασίες που βρίσκονται κοντά στη θερμοκρασία spinodal ( $T_{spin}$ ), η αέρια φάση είναι προτιμητέα. Όμως, υπάρχει επίσης ένα ρηχό ελάχιστο για την υγρή φάση, που δείχνει ότι το σύστημα είναι σε μια μετασταθή φάση. Στη θερμοκρασία  $T_{spin}$  το σύστημα “χαλαρώνει” αυθόρμητα σε αέρια φάση και υγρά σταγονίδια.



Σχήμα 1-8 : Εξάρτηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs συναρτήσει του όγκου για διάφορες θερμοκρασίες, από τη θερμοκρασία κορεσμού έως τη spinodal, υπό σταθερή πίεση.

Ο ρυθμός σχηματισμού των φουσαλίδων δίνεται από τη σχέση:

$$J = J_o e^{-\frac{\Delta G}{kT}} .$$

Παρατηρείται ότι για μικρούς ρυθμούς θέρμανσης, δεν συμβαίνει σημαντική υπερθέρμανση του υλικού, αφού πρακτικά όλη η θερμική ενέργεια καταναλώνεται για το σχηματισμό φουσαλίδων (κανονικός βρασμός). Αντίθετα, για μεγάλους ρυθμούς



θέρμανσης, παρόμοιους με αυτούς που επιτυγχάνονται χρησιμοποιώντας laser, ο χρόνος που απαιτείται για το σχηματισμό και την ανάπτυξη των φυσαλίδων είναι πολύ μεγαλύτερος από τη διάρκεια παλμού του laser (που είναι και ο χρόνος στη διάρκεια του οποίου θερμαίνεται το υλικό). Οπότε, η θερμοκρασία του υλικού αυξάνεται ραγδαία πολύ πιο πάνω από την θερμοκρασία βρασμού, μετατρέποντας τη διαδικασία της ομαλής επιφανειακής εξάτμισης (που λαμβάνει χώρα συνήθως), σε μια διαδικασία “εκρηκτικού” βρασμού (phase explosion) σε υψηλές ενέργειες. Αυτός ο “εκρηκτικός βρασμός” έχει σαν αποτέλεσμα την αυθόρμητη διάσπαση του εκτινασόμενου plume σ’ ένα σύστημα δύο φάσεων, το οποίο αποτελείται από μόρια αερίου και υγρά σταγονίδια<sup>[3]</sup>.

Συνοψίζοντας, παρατηρούμε ότι ο ρυθμός σχηματισμού των φυσαλίδων αυξάνεται ραγδαία με τη μείωση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό επεξηγεί την παρατήρηση εντονότερου σήματος και τον πιο υψηλό ρυθμό με αυξανόμενο  $F_{\text{LASER}}$ .

## 1.6 Σκοπός της εργασίας

Σκοπός αυτής της εργασίας είναι να εξετάσουμε τον εκρηκτικό βρασμό κατά την ακτινοβολία κρυογονικών υμενίων και διαλυμάτων νανοσωματιδίων με UV laser. Για τη μελέτη στα κρυογονικά υμένια επιλέξαμε το  $C_6H_5CH_3$  το οποίο κατά την εναπόθεση ατμών σε χαμηλές θερμοκρασίες, σχηματίζει ένα γυαλί υψηλής οπτικής ποιότητας. Έτσι, οι δομικές αλλαγές κατά την ακτινοβολία με UV (248 nm) μπορούν να ανιχνευτούν μέσω οπτικής εξέτασης της ανακλώμενης/ διερχόμενης δέσμης. Για τη μελέτη στα διαλύματα νανοσωματιδίων επιλέξαμε νανοσωματίδια Au και PS (polystyrene), λόγω του ότι για τα νανοσωματίδια Au υπάρχουν πολλές αναφορές στη βιβλιογραφία και έτσι είναι δυνατή η ερμηνεία των αποτελεσμάτων μας. Για τα νανοσωματίδια PS θέλουμε να μελετήσουμε την επιπλέον επίδραση των φωτοχημικών αλλαγών στον εκρηκτικό βρασμό. Στα διαλύματα νανοσωματιδίων χρησιμοποιούμε ως διαλύτη το νερό, επειδή δεν απορροφά στο μήκος κύματος της ακτινοβολίας, είναι απλό μόριο και χρησιμοποιείται ευρύτατα στις βιολογικές εφαρμογές.

Αυτή η εργασία αποτελείται από δύο μέρη. Στο πρώτο μέρος μελετήσαμε τις μορφολογικές αλλαγές που υφίστανται τα κρυογονικά υμένια, όταν ακτινοβοληθούν με UV laser κάτω και πάνω από το κατώφλι φωτοαποδόμησης, με σκοπό να μελετήσουμε ποσοτικά τη διαδικασία του εκρηκτικού βρασμού. Σ' αυτό το μέρος, ένας από τους παράγοντες που μελετήσαμε ήταν η εξάρτηση από τον αριθμό των παλμών με τον οποίο έγινε η ακτινοβολία του υμενίου. Αυτό είναι σημαντικό επειδή θέλουμε να εξετάσουμε πώς (αυτός ο αριθμός) επηρεάζει το σχηματισμό των φυσαλίδων. Ο σχηματισμός των φυσαλίδων σχετίζεται με την εκτίναξη του υλικού. Επιπλέον, κάνοντας θερμική ανόπτηση και μετατρέποντας το υλικό μας σε πολυκρυσταλλικό, επιτύχαμε την αλλαγή της μορφολογίας του υμενίου. Εξετάσαμε αν αυτή η αλλαγή στη μορφολογία του υμενίου επηρεάζει ή όχι το σχηματισμό των φυσαλίδων.

Στο δεύτερο μέρος εξετάσαμε νανοσωματίδια πολυστυρενίου και χρυσού με σκοπό να μελετήσουμε το σχηματισμό ή όχι φυσαλίδων. Μελετήσαμε τις αλλαγές που συνεπάγονται κατά τη μεταβολή διαφόρων παραμέτρων, όπως η πυκνότητα των νανοσωματιδίων. Ελέγξαμε τον τρόπο με τον οποίο μεταβάλλεται το μέγεθος των φυσαλίδων, με την εκτεταμένη ακτινοβολία.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

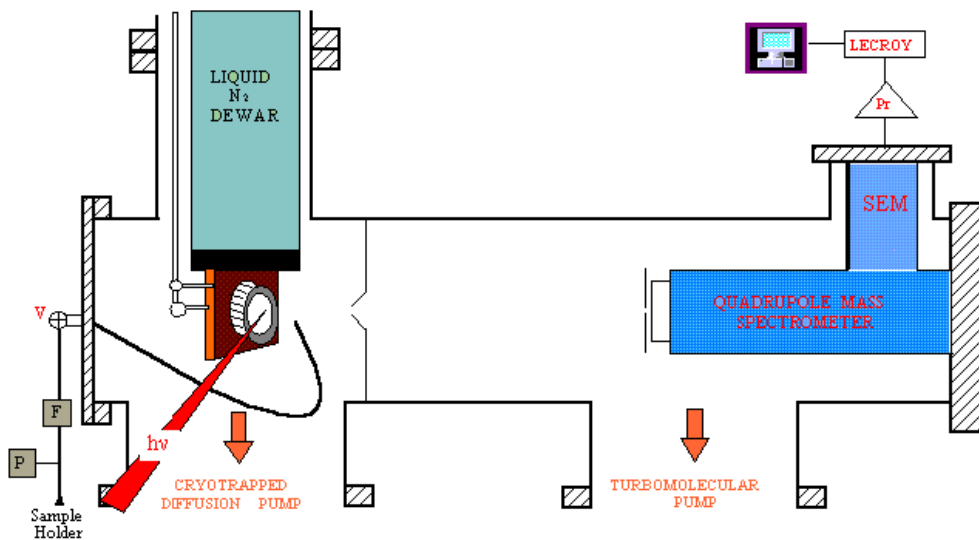
### 2.1 Πειραματική διάταξη για τα κρυογονικά υμένια

Η πειραματική διάταξη μέσα στην οποία δημιουργούνται τα υμένια van der Waals απεικονίζεται στο Σχήμα 2-1 που ακολουθεί και αποτελείται από δύο μέρη: το σύστημα εισαγωγής της ουσίας (inlet system) και το θάλαμο εναπόθεσης, όπου βρίσκεται η επιφάνεια όπου δημιουργείται το υμένιο.

Το σύστημα εισαγωγής αντλείται μέσω μιας μικρής turbo αντλίας που δημιουργεί κενό της τάξης των  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar ή και μικρότερο. Ο θάλαμος εναπόθεσης αντλείται από μια αντλία διαχύσεως, η οποία διατηρεί την πίεση στο κελί μικρότερη από  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar και υποστηρίζεται από μηχανική που εξασφαλίζει το απαραίτητο προκαταρκτικό κενό της τάξης των  $2 \cdot 10^{-2}$  mbar.

Λόγω της διαφοράς πίεσης που υπάρχει μεταξύ του συστήματος εισαγωγής και του θαλάμου εναπόθεσης, επιτυγχάνεται η εισαγωγή της ουσίας στο κελί εναπόθεσης. Για να επιτύχουμε την εναπόθεση, πρέπει η τάση ατμών της εναποτιθέμενης ουσίας να είναι πολύ μεγαλύτερη από την πίεση στο εσωτερικό του θαλάμου εναπόθεσης.

Αφού κάναμε μια γενική περιγραφή της πειραματικής μας διάταξης θα προχωρήσουμε τώρα σε μια πιο λεπτομερή και αναλυτική επισκόπηση.



Σχήμα 2-1 : Η κύρια πειραματική διάταξη. Διακρίνονται (από αριστερά προς τα δεξιά) 1) το σύστημα εισαγωγής της ουσίας (inlet system), 2) ο θάλαμος και η επιφάνεια εναπόθεσης, 3) ο θάλαμος με τον τετραπολικό φασματογράφο μάζας και τον κάθετο σε αυτόν ανιχνευτή ιόντων Channeltron και 4) η μονάδα αποθήκευσης και επεξεργασίας των σημάτων (προενισχυτής, παλμογράφος, Η/Υ). Η δέσμη του excimer laser προσπίπτει στο στόχο κάθετα προς το επίπεδο της σελίδας<sup>[4]</sup>.

### 2.1.1. Σύστημα εισαγωγής (Inlet system)

Το σύστημα εισαγωγής της ουσίας διαθέτει δύο υποδοχές για την προσαρμογή των φιαλιδίων με την ουσία. Σε αυτές τις υποδοχές προσαρμόζονται το φιαλίδιο με την ουσία και η βαλβίδα η οποία συνδέει το σύστημα εισαγωγής με την turbo αντλία. Η άντληση του χώρου αυτού είναι αναγκαία, προκειμένου να αποφευχθούν τυχόν αντιδράσεις της εισαγόμενης ουσίας με ίχνη υγρασίας της ατμόσφαιρας και με διάφορα υπολείμματα που τυχόν υπάρχουν στο εσωτερικό του.

Στο γυάλινο φιαλίδιο όπου φυλάσσεται η ουσία, η πίεση πάνω από αυτήν κατά τη διάρκεια εναπόθεσης, είναι η τάση ατμών της σε θερμοκρασία δωματίου. Το υμένιο τολουολίου δημιουργείται κατά την εναπόθεση ατμών οργανικών ενώσεων, που σε

θερμοκρασία δωματίου ( $T = 298,15 \text{ K}$ ) είναι σε υγρή μορφή και βρίσκονται στο φιαλίδιο, σε υπόστρωμα το οποίο έχει ψυχθεί με υγρό άζωτο σε  $T \sim 100 \text{ K}$ .

Η τάση ατμών του τολουολίου σε θερμοκρασία δωματίου είναι  $0,038 \text{ bar}$ . Τάση ατμών ενός υγρού (ή στερεού) σώματος σε μία ορισμένη θερμοκρασία, ονομάζεται η πίεση ατμών του σώματος όταν ατμοί και υγρό (ή ατμοί και στερεό) βρίσκονται σε ισορροπία στη θερμοκρασία αυτή. Η τάση ατμών φανερώνει, για μια ορισμένη θερμοκρασία, την ευκολία ή τη δυσκολία με την οποία εξατμίζεται ένα υγρό ή εξαχνώνεται ένα στερεό. Έτσι, μία μεγάλη τάση ατμών φανερώνει την ευκολία της εξατμίσσης ή εξαχνώσης μιας χημικής ουσίας. Υγρά με μεγάλη τάση ατμών ονομάζονται πτητικά. Το τολουόλιο είναι πτητική ένωση.

Ο ρυθμός με τον οποίο ρέουν οι ατμοί της ουσίας προς το θάλαμο εναπόθεσης ρυθμίζεται και ελέγχεται από μια ευαίσθητη βαλβίδα, η οποία αποτελεί μέρος του συστήματος εισαγωγής.

Η ουσία που χρησιμοποιούμε είναι εξαιρετικής καθαρότητας ( $99,7\%$ ). Κάθε φορά που προσθέτουμε νέα ποσότητα ουσίας στο γυάλινο φιαλίδιο και κατά συνέπεια στην αντίστοιχη υποδοχή του συστήματος εισαγωγής, πρέπει να αντλείται πολύ καλά α) ο χώρος του συστήματος εισαγωγής μέχρι μια πίεση της τάξης των  $10^{-5} \text{ mbar}$ , β) το μείγμα αέρα και ατμών ουσίας στο χώρο πάνω από την επιφάνεια του υγρού στο φιαλίδιο και

γ) ποσότητες αέρα ή υγρασίας που τυχόν έχουν εγκλωβιστεί μέσα στο φιαλίδιο κατά τη διαδικασία συμπλήρωσης της ουσίας. Αυτό το επιτυγχάνουμε με μια διαδικασία που ονομάζεται degassing κατά την οποία γίνεται επαναλαμβανόμενη ψύξη, άντληση και θέρμανση του φιαλιδίου που περιέχει την ουσία.

### **2.1.2. Θάλαμος εναπόθεσης**

Ο θάλαμος εναπόθεσης είναι ο χώρος όπου σχηματίζεται το υμένιο και αντλείται από μια αντλία διαχύσεως. Η αντλία διαχύσεως χρησιμοποιείται επειδή παρέχει μεγάλη ταχύτητα άντλησης και ανθεκτικότητα σε διάβρωση από ουσίες. Όμως, υπάρχει αυξημένη πιθανότητα να μολυνθεί το σύστημα από ατμούς ή σταγονίδια λαδιών (που “ανεβαίνουν προς τα πάνω” από την αντλία διαχύσεως) λόγω ανθρώπινης απροσεξίας ή

λάθους. Γι' αυτό το λόγο, η λειτουργία της αντλίας διαχύσεως ελέγχεται από ηλεκτρονικό κουτί που εξασφαλίζει ότι: α) η αντλία διαχύσεως δεν μπορεί να ενεργοποιηθεί αν πρώτα δεν έχει τεθεί σε λειτουργία η μηχανική αντλία και β) η βαλβίδα της αντλίας διαχύσεως προς το χώρο εναπόθεσης παραμένει κλειστή, μέχρις ότου το λάδι της αντλίας να έχει ζεσταθεί αρκετά και έτσι να είναι έτοιμη να χρησιμοποιηθεί για να αντλήσει το χώρο. Για να προστατευτεί όμως καλύτερα το κελί από τους ατμούς λαδιών, υπάρχει κρυοπαγίδα υγρού αζώτου ανάμεσα στην αντλία και το θάλαμο εναπόθεσης. Η κρυοπαγίδα συνεισφέρει και στην άντληση του συστήματος.

Στο πάνω μέρος του θαλάμου εναπόθεσης υπάρχει μία ακόμα κρυοπαγίδα (Dewar) μέσω της οποίας ψύχεται η suprasil επιφάνεια εναπόθεσης. Αυτή στηρίζει ένα χάλκινο πλαίσιο, που είναι προσαρτημένο στο κάτω μέρος της κρυοπαγίδας. Το πλαίσιο αυτό αποτελείται από δύο πλακίδια, όπου ανάμεσά τους τοποθετούμε το suprasil υπόστρωμα. Το suprasil είναι ένα διαφανές υπόστρωμα κατεργασμένου quartz (χαλαζίας- χημικός τύπος:  $\text{SiO}_2$ ), το οποίο δεν απορροφάει στα 248 nm (UV).

Μεταξύ του suprasil και του χάλκινου πλαισίου προσθέτουμε ίνδιο, το οποίο είναι εύκαμπτο μέταλλο και πολύ καλός αγωγός της θερμότητας και συνεισφέρει στην όσο το δυνατόν καλύτερη επαφή του χαλκού με το υπόστρωμα. Το ίνδιο αρχικά θερμαίνεται και έτσι γίνεται πιο εύκαμπτο. Στη συνέχεια το προσαρμόζουμε προσεκτικά, περιφερειακά, στο διάκενο μεταξύ του suprasil και των δύο πλακιδίων, αφήνοντας ακάλυπτο το κεντρικό τμήμα του παραθύρου όπου γίνεται η εναπόθεση. Όσο καλύτερη είναι η επαφή μεταξύ του χαλκού και του υποστρώματος, τόσο ευκολότερα επιτυγχάνουμε την καλύτερη δυνατή ψύξη του υποστρώματος σε θερμοκρασία κοντά σε αυτήν του υγρού  $\text{N}_2$ <sup>[4]</sup>.

Όσο πιο ομοιόμορφη είναι η ψύξη του παραθύρου (που είναι αδύνατη χωρίς την προσθήκη ινδίου λόγω της θερμικής αγωγιμότητας του γυαλιού), τόσο πιο ομοιόμορφα γίνεται η εναπόθεση (συμπύκνωση) των ατμών της εισαγόμενης ουσίας.

Έχει παρατηρηθεί ότι η πίεση στην οποία γίνεται η εναπόθεση επηρεάζει την μορφολογία του υμενίου. Όσο πιο ομοιόμορφα έχει ψυχθεί το υπόστρωμα, τόσο λιγότερες ανωμαλίες έχει (οι οποίες επηρεάζουν τη σκέδαση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας) και το πάχος του υμενίου είναι περίπου το ίδιο από σημείο σε σημείο (~ 20 – 50  $\mu\text{m}$ ). Το πάχος του υμενίου επηρεάζεται από τη διάρκεια της διαδικασίας

εναπόθεσης και της πίεσης μέσα στο θάλαμο εναπόθεσης. Όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος της εναπόθεσης και όσο υψηλότερη η πίεση, τόσο παχύτερο θα γίνει το υμένιο. Ο συντελεστής απορρόφησης υπολογίστηκε με την καταγραφή της διαπερατότητας του στερεού στα 248 nm για λεπτά υμένια. Σύμφωνα με το νόμο του Beer, η ένταση της διερχόμενης δέσμης δίνεται από την εξίσωση:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot x} \quad (16)$$

όπου:

$I_0$ : η ένταση της προσπίπτουσας δέσμης

$\alpha$ : ο συντελεστής απορρόφησης ( $= 3700 \text{ cm}^{-1}$ ) και

$x$ : το πάχος του στερεού <sup>[5]</sup>.

Το πάχος του υμενίου υπολογίζεται με τεχνικές συμβολομετρίας καταγράφοντας την ένταση της ανακλώμενης δέσμης κατά την εναπόθεση. Ο αριθμός των κροσσών του

$$\text{δείγματος είναι : } N = \frac{2 \cdot d}{\lambda} \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta} \quad (17)$$

όπου  $d$ : το πάχος του υμενίου

$\lambda$ : το μήκος κύματος του laser

$\theta$ : η προσπίπτουσα γωνία του laser <sup>[16]</sup>.

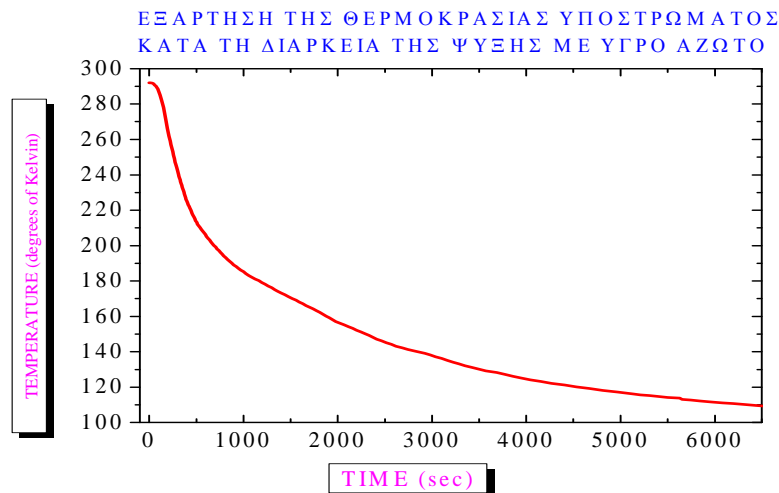
### 2.1.3. Διάρκεια ψύξης του συστήματος

Σε παλιότερα πειράματα που είχαν γίνει, η ψύξη του παραθύρου είχε διάρκεια 30 min. Όμως, τα αποτελέσματα που εξάγονταν δεν ήταν ικανοποιητικά και έτσι προτάθηκε να διαρκεί η ψύξη 60 min (1 hour). Για να διερευνήσουμε ποιος είναι ο κατάλληλος χρόνος που απαιτείται για την ψύξη του συστήματος αποφασίσαμε να εκτελέσουμε το παρακάτω πείραμα.

Πραγματοποιήσαμε μετρήσεις της μεταβολής της θερμοκρασίας του υποστρώματος με το χρόνο, έχοντας προσαρμόσει στο υπόστρωμα θερμοζεύγος τύπου K. Αυτό αποτελείται από ένα alumel (aluminum) και ένα chromel (chromium) άκρο. Τα δύο άκρα έχουν συγκολληθεί μεταξύ τους από τη μία πλευρά. Για τη θέρμανση χρησιμοποιούμε μια λάμπα η οποία τοποθετείται σε χάλκινο κουτί που έρχεται σε επαφή με το χάλκινο πλαίσιο που συγκρατεί το suprasil υπόστρωμα. Το θερμοζεύγος

τοποθετείται στο κενό διάστημα μεταξύ του υποστρώματος και του κουτιού για τη λάμπα, έτσι ώστε να έρχεται σε επαφή με την πίσω πλευρά του υποστρώματος. Τα δύο άκρα του θερμοζεύγους συνδέονται σε κατάλληλες υποδοχές στο μετρητικό (Temperature Controller, Shimaden CO Ltd, SR90 Series Digital Controller). Τα καλώδια τροφοδοσίας της λάμπας συνδέονται στο μετρητικό, το οποίο ταυτόχρονα λειτουργεί και σαν θερμοαστής (heater). Από τα καλώδια έχει αφαιρεθεί η επένδυσή τους και στη θέση της έχουν τοποθετηθεί κρίκοι κεραμικού υλικού ή χαλαζία, για να αποφύγουμε προβλήματα πίεσης στο θάλαμο εναπόθεσης, αλλά κυρίως για να αποτρέψουμε την επαφή των δύο άκρων του θερμοζεύγους σε οποιοδήποτε σημείο, που μπορεί να επιφέρει σφάλματα στη μέτρηση της θερμοκρασίας. Ανάμεσα στο wedge plate και στο χάλκινο πλαίσιο έχουμε βάλει ίνδιο για να στηρίξουμε το θερμοζεύγος, αλλά κυρίως για να μην έχουμε απώλειες θερμότητας.

Το θερμοζεύγος βρίσκεται στο κέντρο (στην πίσω πλευρά) του υποστρώματος. Σαν αποτέλεσμα των μετρήσεων προέκυψε το παρακάτω γράφημα.



Σχήμα 2-2 : Εξάρτηση της θερμοκρασίας υποστρώματος κατά τη διάρκεια της ψύξης.

Το συμπέρασμα που προκύπτει από τη γραφική παράσταση (Σχήμα 2-2) είναι ότι απαιτείται σχεδόν 1 ½ h (5400 sec) ψύξης, έτσι ώστε να φτάσει το υπόστρωμα σε θερμοκρασία 110 K στην οποία πραγματοποιούμε την εναπόθεση. Αλλά μετά από



περίπου 1 h το υπόστρωμα είναι αρκετά παγωμένο και έτσι θεωρούμε ότι η 1 h είναι ικανοποιητικός χρόνος ψύξης.

Έχει βρεθεί πειραματικά, ότι η θερμοκρασία στο κέντρο του υποστρώματος είναι περίπου 100 K, υψηλότερη δηλαδή αυτής του υγρού αζώτου (77 K), ενώ κοντά στο κέντρο του υποστρώματος είναι περίπου 120 K.

#### **2.1.4. Διαδικασία εναπόθεσης**

Η διοχέτευση των προς εναπόθεση ατμών της ουσίας γίνεται μέσω ενός ανοξείδωτου ατσάλινου σωλήνα (εσωτερικής διαμέτρου  $\sim 1$  mm), που έχει τοποθετηθεί (2 - 2,5 cm) απέναντι από την επιφάνεια εναπόθεσης. Το ένα άκρο της είναι συνδεδεμένο με το σύστημα εισαγωγής ενώ το άλλο «βλέπει» την επιφάνεια εναπόθεσης υπό γωνία, η οποία έχει πολύ προσεκτικά επιλεγεί. Με το σωληνάκι επιτυγχάνουμε ελεγχόμενη, κατευθυνόμενη ροή και εναπόθεση ουσίας μόνο στη μία πλευρά της επιφάνειας (αυτή που ακτινοβολείται). Αξίζει να σημειωθεί, ότι η πίεση στην οποία γίνεται η εναπόθεση, είναι πολύ σημαντικός παράγοντας, ο οποίος επηρεάζει την ομοιομορφία του σχηματιζόμενου υμενίου και γι' αυτό πρέπει να ελέγχεται προσεκτικά. Σε περίπτωση που η πίεση δεν είναι σταθερή, τότε το υμένιο που σχηματίζεται δεν είναι ομοιόμορφα κατανεμημένο στην επιφάνεια, με αποτέλεσμα οι ανωμαλίες που δημιουργούνται να προκαλούν σκέδαση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Οπότε, όσο πιο ομοιόμορφα ψυχθεί το υπόστρωμα, τόσο λιγότερες ανωμαλίες έχει (που επηρεάζουν τη σκέδαση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας) και το πάχος του υμενίου είναι περίπου το ίδιο από σημείο σε σημείο. Στα πειράματα που κάναμε, η πίεση ήταν σταθερή μεταξύ  $(4-5) \cdot 10^{-5}$  mbar καθ' όλη τη διάρκεια της εναπόθεσης (30 min). Στο τέλος της εναπόθεσης, η πίεση του συστήματος είναι ίδια με αυτή που είχε αρχικά, πριν το υμένιο ακτινοβοληθεί (δηλαδή  $\sim (2-6) \cdot 10^{-7}$  mbar).

### 2.1.5. Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήσαμε βασίζεται στην τεχνική pump-probe. Η πειραματική τεχνική pump-probe εφαρμόζεται στα κρυογονικά υμένια και στα νανοσωματίδια.

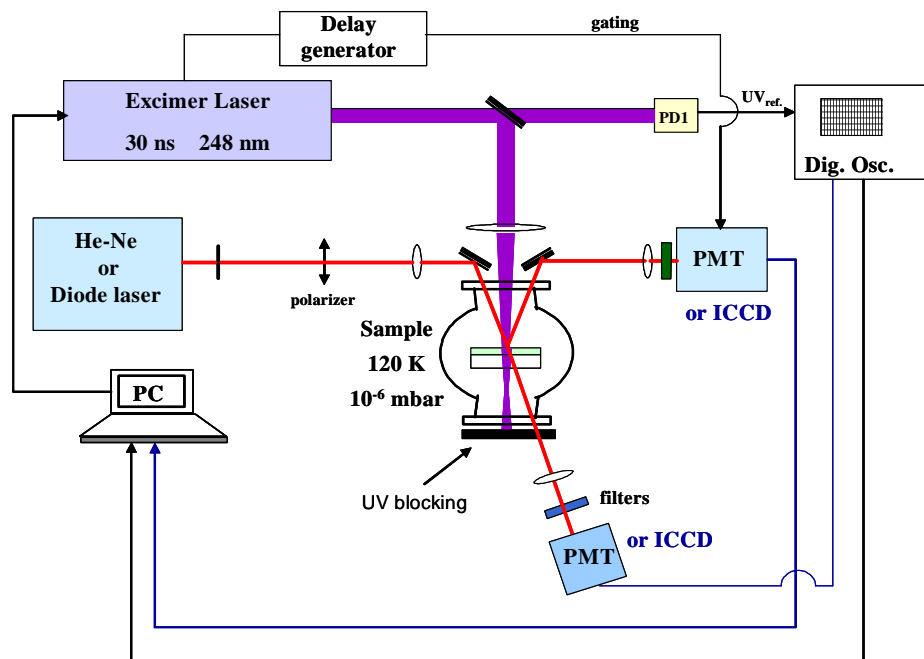
Η τεχνική pump – probe είναι μια τεχνική που εξετάζει πολύ γρήγορα (ultrafast) φαινόμενα και σ' αυτή χρησιμοποιούνται δύο laser. Το πρώτο laser (pump) προκαλεί μια αλλαγή στο δείγμα που θέλουμε να μελετήσουμε. Αρχικά εφαρμόζεται ένα παλμός laser που επάγει μια διέγερση στο δείγμα. Το δείγμα διαταράσσεται από την κατάσταση ισορροπίας του και επιστρέφει μετά από κάποιο χρόνο στην αρχική του κατάσταση. Ενώ το δείγμα αλλάζει, πρέπει να ανιχνευτεί η “απόκριση” του συστήματος στη διέγερση που δημιουργήθηκε. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση ενός δεύτερου laser (probe), ανιχνεύοντας την ανάκλαση ή τη διέλευση της δέσμης. Καταγράφοντας το probe σήμα σαν συνάρτηση του χρόνου καθυστέρησης, είναι πιθανό να αντλήσουμε πληροφορίες για την αλλαγή που παράχθηκε ή των άλλων διαδικασιών που ξεκίνησαν από τους pump παλμούς.

Το υμένιο ακτινοβολείται από ένα KrF excimer laser στα 248 nm, διάρκειας παλμού 30 ns και με repetition rate 1 Hz (pump). Η δέσμη καθοδηγείται από ένα σύστημα επίπεδων κατόπτρων, προσπίπτει κάθετα και προκαλεί μορφολογικές αλλαγές στο υμένιο. Από τη δέσμη έχει αποκοπεί το μεγαλύτερο μέρος της μέσω μιας ίριδας και έχει επιλεγεί το κεντρικό τμήμα της, το οποίο είναι πιο ομοιογενές. Στη συνέχεια, η δέσμη εστιάζεται κατάλληλα μέσω ενός quartz συγκεντρωτικού φακού (εστιακής απόστασης 50 cm) στην επιφάνεια του υμενίου.

Μια δέσμη HeNe laser (probe) με μήκος κύματος 632,8 nm εστιάζεται στο κέντρο του ακτινοβολούμενου spot. Η ένταση της ανακλώμενης/ διερχόμενης δέσμης του HeNe laser ανιχνεύεται από φωτοπολλαπλασιαστή (-900 V). Το σήμα του φωτοπολλαπλασιαστή καταγράφεται σ' έναν παλμογράφο, που ενεργοποιείται από μια φωτοδίοδο από το pump laser, ώστε η καταγραφή του σήματος να ξεκινά όταν ο pump παλμός προσπέσει στο δείγμα. Η φωτοδίοδος δίνει το χρόνο που χτυπάει το laser ( $t = 0$ ) και συγχρονίζει (triggering) τον παλμογράφο ως προς το UV laser.

Σε πειράματα απεικόνισης (της δέσμης του HeNe) χρησιμοποιούμε κάμερα ICCD ή CCD.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι κατά τη διάρκεια των οπτικών πειραμάτων, η διάταξη και ειδικά το ανιχνευτικό κομμάτι, ήταν καλυμμένο με κατάλληλα μαύρα πετάσματα ώστε τα σήματα της ανάκλασης και της διέλευσης, τα οποία εν γένει είναι μικρά, να μην επικαλύπτονταν από τον UV παλμό<sup>[5]</sup>.



Σχήμα 2-3 : Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήσαμε κατά την εκτέλεση των πειραμάτων μας.

Η λειτουργία του φωτοπολλαπλασιαστή βασίζεται στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Σ' ένα φωτοπολλαπλασιαστή, ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την φωτοκάθοδο και χτυπάνε μια σειρά δευτερευόντων ηλεκτρονίων, τα οποία εκπέμπονται από επιφάνειες που ονομάζονται δυνόδοι (δευτερογενή ηλεκτρόδια τα οποία προκαλούν δευτερογενή ηλεκτρόνια). Το ρεύμα συλλέγεται από την άνοδο. Το αρχικό φωτόρευμα μπορεί να ενισχυθεί περίπου  $10^8$  φορές. Η ενίσχυση οφείλεται στη δημιουργία δευτερογενών ηλεκτρονίων κατά τις κρούσεις των φωτοηλεκτρονίων στην επιφάνεια των δυνόδων.

Στα -900 V έχουμε τη μέγιστη ευαισθησία, χωρίς όμως να προκαλείται κορεσμός.

Τέλος, τα σήματα καταγράφονται από παλμογράφο και αποθηκεύονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή για την περαιτέρω επεξεργασία τους. Η ένταση του laser μεταβάλλεται κάθε φορά είτε με attenuator, είτε αλλάζοντας από την μονάδα ελέγχου το δυναμικό εκκένωσης στο εσωτερικό του laser. Για τη μέτρησή της χρησιμοποιήθηκε joule meter με παράγοντα μετατροπής 3,8 mV/mJ.

Για την απεικόνιση των μόνιμων μορφολογικών αλλαγών που υφίστανται τα υμένια κατά την ακτινοβολή τους με το excimer laser, χρησιμοποιούμε ως ανιχνευτή της δέσμης του HeNe μια CCD κάμερα. Η CCD κάμερα είναι ένας ανιχνευτής φωτονίων υψηλής ευαισθησίας. Χωρίζεται σε μεγάλο αριθμό μικρών φωτοευαίσθητων περιοχών (pixel) που χρησιμοποιούνται για να κατασκευάσουν μια εικόνα της περιοχής που θέλουμε. Ένα φωτόνιο, το οποίο πέφτει μέσα στην περιοχή που ορίζεται από ένα από τα pixel, θα μετατραπεί σε ένα (ή περισσότερα) ηλεκτρόνια και ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συλλέγονται είναι ανάλογος με την ένταση της περιοχής σε κάθε pixel. Όταν η CCD “κλειδώσει”, ο αριθμός των ηλεκτρονίων σε κάθε pixel μετριέται και η περιοχή μπορεί να αναπαρασταθεί.

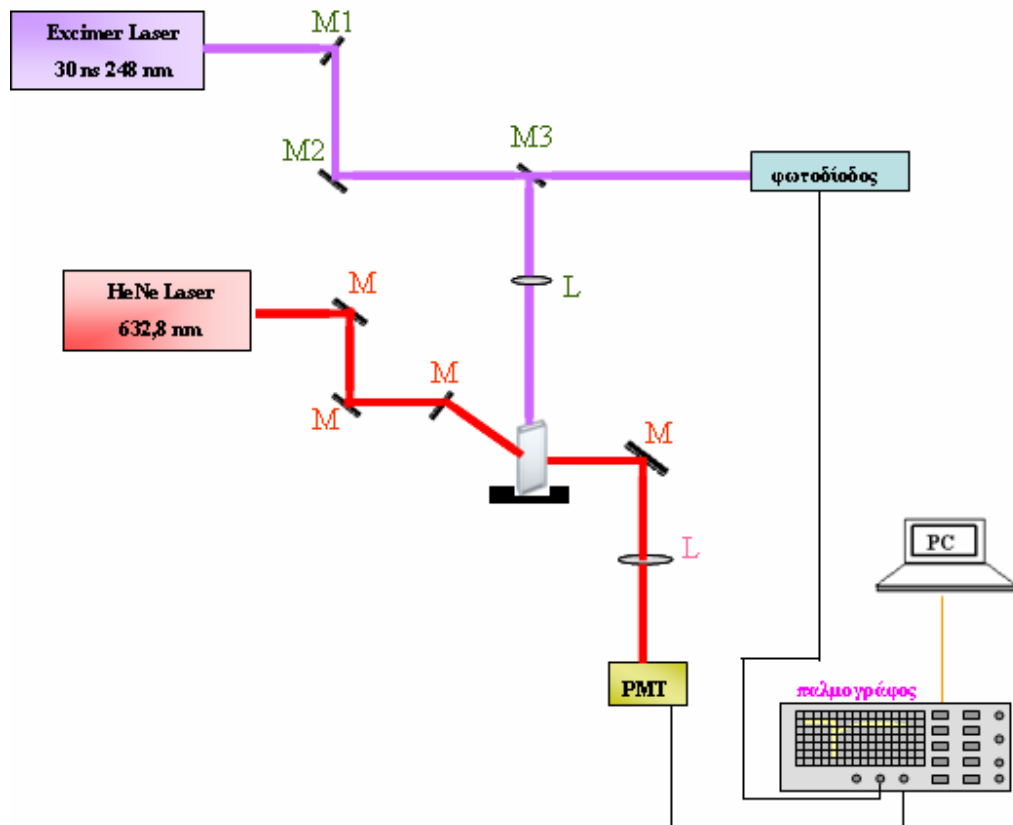
Η κάμερα ICCD είναι ένας συνδυασμός ενισχυτή της εικόνας μέσα σε μια CCD κάμερα<sup>[5]</sup>.

## **2.2 Πειραματική διάταξη για τα διαλύματα νανοσωματιδίων**

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε είναι παρόμοια με αυτή που χρησιμοποιήθηκε για την εξέταση των μορφολογικών αλλαγών κατά την ακτινοβολή των κρυογονικών υμενίων. Η διαφορά είναι ότι στην περίπτωση των νανοσωματιδίων το πείραμα γίνεται στον αέρα.

Τα διαλύματα νανοσφαιρών πολυστυρενίου και χρυσού αγοράστηκαν από την εταιρεία G. KISKER. Αγοράστηκαν διάφορα μεγέθη για μια πιο εμπεριστατωμένη μελέτη του σχηματισμού των φυσαλίδων. Η συγκέντρωση των διαλυμάτων πολυστυρενίου ήταν για τα 15 nm 10 mg/ml ενώ για τα υπόλοιπα μεγέθη (46 nm, 96 nm, 194 nm και 384 nm) 25 mg/ml. Τα διαλύματα χρυσού είχαν όλα την ίδια συγκέντρωση

(0,1 mg/ml). Στα πειράματα που εκτελέσαμε, η συγκέντρωση ήταν αρκετά μειωμένη. Η μείωση της συγκέντρωσης προέκυψε μετά την ανάμειξη του διαλύματος με απιονισμένο νερό. Τα διαλύματα τα τοποθετούσαμε μέσα σε quartz κυψελίδες (cuvettes) με 1 mm μήκος οπτικού δρόμου (optical path length).



Σχήμα 2-4 : Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήσαμε κατά την εκτέλεση των πειραμάτων μας για τα νανοσωματίδια.

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήσαμε βασίζεται στην τεχνική pump-probe. Το υμένιο ακτινοβολείται από ένα KrF excimer laser στα 248 nm διάρκειας παλμού 30 ns και με repetition rate 1 Hz (pump). Η δέσμη καθοδηγείται από ένα σύστημα επίπεδων κατόπτρων, προσπίπτει κάθετα και προκαλεί αλλαγές στο διάλυμα. Από τη δέσμη έχει αποκοπεί το μεγαλύτερο μέρος της μέσω μιας ίριδας και έχει επιλεγεί το κεντρικό τμήμα της, το οποίο είναι πιο ομοιογενές. Στη συνέχεια, η δέσμη εστιάζεται

κατάλληλα μέσω ενός quartz συγκεντρωτικού φακού (εστιακής απόστασης 15 cm) στην εσωτερική επιφάνεια της κυψελίδας.

Μια δέσμη HeNe laser (probe) με μήκος κύματος 632,8 nm εστιάζεται στο κέντρο της ακτινοβολούμενης περιοχής. Πρέπει να σημειώσουμε ότι δεν ακτινοβολείται όλος ο όγκος του διαλύματος, αφού για να παρατηρήσουμε αλλαγές έπρεπε να αυξήσουμε πολύ τη fluence, με αποτέλεσμα την μείωση του μεγέθους της ακτινοβολούμενης περιοχής (UV spot size). Η ένταση της διερχόμενης δέσμης του HeNe laser ανιχνεύεται από φωτοπολλαπλασιαστή και ενισχύεται με κατάλληλο ενισχυτή, ώστε να έχουμε μεγάλο λόγο σήματος / θορύβου (signal / noise ratio). Ο ενισχυτής είναι μια συσκευή η οποία αυξάνει το εύρος του σήματος (τάση ή ρεύμα). Στην περίπτωσή μας έχουμε αύξηση της τάσης.

Για την καταγραφή (φωτογράφιση) των μόνιμων αλλαγών που παρατηρούμε στα διαλύματα, χρησιμοποιούμε ψηφιακή κάμερα με την οποία καταγράφουμε τις μόνιμες μεταβολές στην εμφάνιση των διαλυμάτων πολυστυρενίου.

Τέλος, τα σήματα καταγράφονται από παλμογράφο και αποθηκεύονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή για την περαιτέρω επεξεργασία τους. Η ένταση του laser μεταβάλλεται κάθε φορά είτε με attenuator, είτε μεταβάλλοντας από την μονάδα ελέγχου το δυναμικό εκκένωσης στο εσωτερικό του laser. Για τη μέτρησή της χρησιμοποιήθηκε joule meter με παράγοντα μετατροπής 2,577 mV/mJ .

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΩΝ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΩΝ ΑΛΛΑΓΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗ ΤΩΝ ΚΡΥΟΓΟΝΙΚΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΤΟΛΟΥΟΛΙΟΥ**

#### **3.1 Προηγούμενες μελέτες με φασματοσκοπία μάζας**

Σε προηγούμενες μελέτες που έγιναν από την ομάδα μας, μελετώντας μίγματα μήτρας (τολουολίου) με προσμίξεις διαφόρων πτητικοτήτων, έγιναν πολύ σημαντικές παρατηρήσεις. Έδειξαν ότι υπάρχουν διαφορετικές περιοχές έντασης laser οι οποίες παρουσιάζουν διαφορετικά χαρακτηριστικά <sup>[6], [17]</sup>.

Αρχικά, καθορίστηκε το κατώφλι φωτοαποδόμησης για την περίπτωση υμενίων τολουολίου. Επίσης, από μελέτες διαφόρων πτητικών ουσιών που δεν απορροφούν στα 248 nm (οπότε η αποπροσρόφησή τους είναι ενδεικτική του τρόπου κατανομής της ενέργειας στο υμένιο), έγινε εφικτός ο διαχωρισμός των μηχανισμών πάνω και κάτω από το κατώφλι αποδόμησης <sup>[5]</sup>. Παρατηρήθηκε ότι κάτω από το κατώφλι κυριαρχεί ένας θερμικός μηχανισμός, αφού παρατηρείται αποπροσρόφηση μόνο πτητικών προσμίξεων. Αποπροσροφώνται μόνο οι προσμίξεις που έχουν χαμηλή ενέργεια σύνδεσης. Αντίθετα, πάνω από το κατώφλι ο μηχανισμός εκτίναξης διαφοροποιείται, αφού εκτινάσσονται ακόμη και οι μη πτητικές ουσίες. Δηλαδή, ακόμα και οι προσμίξεις που έχουν μεγάλη ενέργεια σύνδεσης παρατηρούνται να εκτινάσσονται. Το πιο σημαντικό αποτέλεσμα ήταν η ένδειξη ότι η ένταση του laser, όπου παρατηρείται αυτή η αλλαγή μηχανισμών, είναι υψηλότερη από τη θερμοκρασία τήξης του υποστρώματος. Αυτό είναι μια σημαντική παρατήρηση, καθώς σημαίνει ότι σε αυτές τις εντάσεις laser η φωτοαποδόμηση πρέπει να συμβαίνει από ένα λιωμένο υπόστρωμα. Όμως, η προηγούμενη μελέτη με φασματοσκοπία μάζας δίνει μόνο έμμεσες ενδείξεις για την τήξη και θα ήταν σημαντικό να υπάρχει άμεση απόδειξη αυτής της τήξης. Για το σκοπό αυτό θα κάνουμε οπτική εξέταση, όπως θα δούμε και στη συνέχεια <sup>[4]</sup>.

Από το Σχήμα 3-1 προκύπτει το συμπέρασμα ότι πάνω από το κατώφλι φωτοαποδόμησης υπάρχει απότομη αύξηση του εκτινασσόμενου υλικού. Κάτω από το κατώφλι, αν θεωρήσουμε θερμικό μηχανισμό, υπολογιστικά βρίσκουμε ότι στα ~ 27,8

$\text{mJ}/\text{cm}^2$  έχουμε τήξη του υμενίου. Η θερμοκρασία που αντιστοιχεί σε αυτή τη fluence

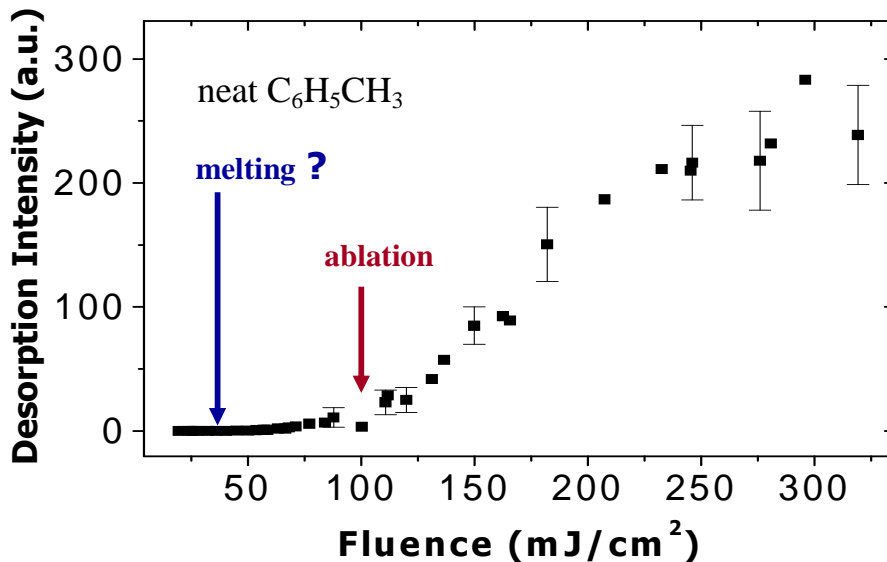
είναι 178 Kelvin και υπολογίστηκε από την ακόλουθη σχέση:  $\Delta T = \frac{\alpha \cdot F_{\text{LASER}}}{\rho \cdot C_p}$ , όπου:

$\alpha$ : είναι ο συντελεστής απορρόφησης του τολουολίου ( $3700 \text{ cm}^{-1}$ ),

$F_{\text{LASER}}$ : είναι η ένταση του laser ( $27,8 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ ),

$\rho$ : η πυκνότητα των μορίων ( $\frac{\text{mole}}{\text{cm}^3}$ ) και

$C_p$ : η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση ( $\frac{\text{Joule}}{\text{mole} \cdot \text{Kelvin}}$ ).



Σχήμα 3-1 : Εξάρτηση της έντασης αποπροσρόφησης από την ένταση του laser κατά τη φωτοαποδόμηση υμενίων καθαρού τολουολίου.

Αν σ' αυτή την ένταση του laser υπάρχει τήξη, τότε υπάρχει μεγάλη πιθανότητα για αλλαγή φάσης από το στερεό στο υγρό. Αυτή η πληροφορία είναι πολύ σημαντική για το μηχανισμό της φωτοαποδόμησης και για να επιβεβαιώσουμε ότι υπάρχει αλλαγή φάσης από το στερεό στο υγρό, θα κάνουμε οπτική εξέταση.

Τα υμένια, τα οποία χρησιμοποιούνται συνήθως για να γίνει οπτική εξέταση, είναι άμορφα/ πολυκρυσταλλικά, τα οποία σκεδάζουν έντονα το φως και έτσι περιορίζεται η δυνατότητα χρήσης οπτικών τεχνικών εξέτασης. Οπότε, πρέπει με πολύ



προσοχή να επιλεγεί η ουσία από την οποία θα σχηματιστεί το υμένιο. Μετά από πολλά πειράματα που έγιναν, βρέθηκε ότι υπό κατάλληλες συνθήκες εναπόθεσης του τολουολίου (σε θερμοκρασία περίπου 100 – 120 Kelvin) σχηματίζεται ένα υμένιο διαφανές στο ορατό (δεν απορροφάει στο ορατό), το οποίο μας επιτρέπει την οπτική εξέταση. Η οπτική εξέταση είναι απαραίτητη ώστε να δείξουμε πειραματικά την αλλαγή φάσης από το στερεό στο υγρό (τήξη) και το σχηματισμό φυσαλίδων.

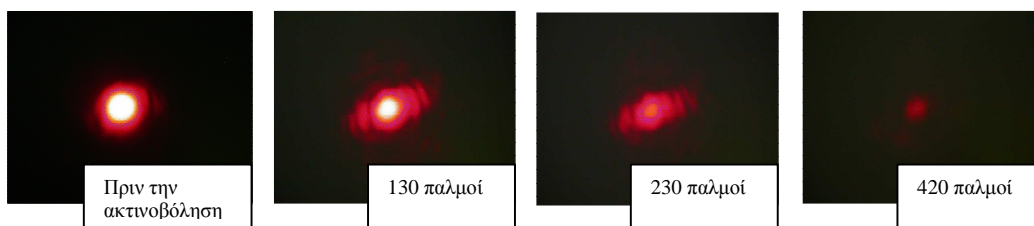
Για την οπτική εξέταση του εκρηκτικού βρασμού σε κρυογονικά υμένια τολουολίου, παρακολουθούνται οι μορφολογικές αλλαγές του υμενίου μέσω του HeNe laser που προσπίπτει στην ακτινοβολημένη περιοχή καταγράφοντας την ανάκλαση και τη διέλευση της δέσμης. Στη συνέχεια με τη βοήθεια εικόνων από CCD ή ICCD camera ή μέσω “σημάτων” που παίρνουμε από τον φωτοπολλαπλασιαστή μελετάμε τα χαρακτηριστικά που θέλουμε να εξετάσουμε.

### 3.2 Μόνιμες μορφολογικές αλλαγές

Σ’ αυτή την παράγραφο θα μελετήσουμε τις μόνιμες μορφολογικές αλλαγές που επέρχονται στα υμένια όταν ακτινοβολούνται με το UV laser (pump laser). Στα πειράματα, που θα περιγράψουμε στη συνέχεια, απεικονίζεται η ανάκλαση της δέσμης του HeNe laser (probe) που έχει προβληθεί πάνω σε ένα πέτασμα χωρίς να κάνουμε καμία αλλαγή, όπως καταγράφεται με μία κάμερα CCD. Οι εικόνες (Σχήμα 3-2 – 3-5) είναι στατικές, δηλαδή δεν μεταβάλλεται ο χρόνος (χρόνος λήψης φωτογραφίας ~ 2 min μετά την ακτινοβολήση). Η σκέδαση του φωτός της ανακλώμενης δέσμης που διακρίνεται, δείχνει ότι οι απώλειες στην ανάκλαση οφείλονται στις μορφολογικές / δομικές αλλαγές του υμενίου. Για την ποσοτική αποτίμηση των οπτικών αλλαγών καταγράφεται η ένταση της ανακλώμενης probe δέσμης από PMT. Οι εικόνες που ακολουθούν, δείχνουν την ανιχνευόμενη δέσμη ανάκλασης μετά την ακτινοβολήση γυαλιού τολουολίου ( $C_6H_5CH_3$ ), μ’ ένα αυξανόμενο αριθμό παλμών UV laser σε διάφορες πυκνότητες ενέργειας ( $F_{LASER}$ ). Παρόμοιες αλλαγές παρατηρούνται και κατά την ανίχνευση της διερχόμενης δέσμης από το υμένιο (transmission).

Ακτινοβολώντας το υμένιο σε χαμηλή  $F_{\text{LASER}} (< 15 \text{ mJ/cm}^2)$ , δεν ανιχνεύουμε καμία αλλαγή σε αυτό (δηλαδή το HeNe laser δεν έχει σκεδαστεί). Επίσης, η ένταση της ανακλώμενης δέσμης παραμένει σταθερή ακόμα και μετά την ακτινοβολήση με μεγάλο αριθμό παλμών (~ 2000 παλμούς). Αυτό όμως δεν συμβαίνει για μεγαλύτερες  $F_{\text{LASER}}$ , όπου παρατηρούνται σημαντικές και ευδιάκριτες αλλαγές.

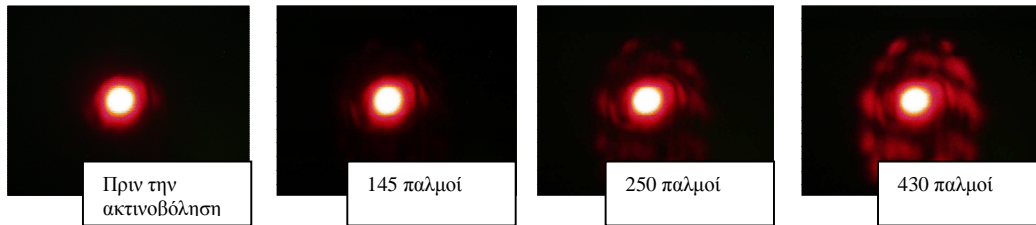
Ακτινοβολώντας σε μεγαλύτερη  $F_{\text{LASER}} (15 - 30 \text{ mJ/cm}^2)$  και με μεγάλο αριθμό παλμών παρατηρούμε αξιοσημείωτη σκέδαση της δέσμης. Σκέδαση έστω και μικρή, παρατηρούμε ήδη με ~ 10 παλμούς ακτινοβολήσης. Αυτό φαίνεται από τη μείωση της έντασης της ανακλώμενης probe δέσμης, όπως αυτή καταγράφεται από τον PMT (Σχήμα 3-6). Αυτό που παρατηρούμε είναι μείωση της ανακλαστικότητας με διαδοχικούς παλμούς σ' αυτή την περιοχή ενεργειών (Σχήμα 3-6). Μετά από περίπου 130 - 150 παλμούς, η δέσμη σκεδάζεται τόσο πολύ με αποτέλεσμα το σήμα που καταγράφεται στον PMT να είναι σχεδόν μηδέν. Παράλληλα, παρατηρούμε ότι στην ακτινοβολημένη περιοχή, το υμένιο αποκτά μια γαλακτώδη εμφάνιση που είναι χαρακτηριστική των πολυκρυσταλλικών υλικών. Τα σήματα από τον πολλαπλασιαστή παρουσιάζονται παρακάτω σε ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα (Σχήμα 3-6). Σύμφωνα με τις παρατηρήσεις, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι σε αυτή την περιοχή ενεργειών αλλάζει η δομή του υμενίου από άμορφο γυαλί που ήταν πριν την ακτινοβολήση σε πολυκρυσταλλικό στερεό. Σ' αυτό το συμπέρασμα συνηγορούν και οι υπολογισμοί της θερμοκρασίας που αναπτύσσεται στην επιφάνεια του υμενίου, όπως θα δείξουμε στην παράγραφο 3.3.



Σχήμα 3-2 : Εικόνες από την ανάκλαση του υμενίου, το οποίο έχει ακτινοβοληθεί σε  $F_{\text{LASER}} \sim 15 \text{ mJ/cm}^2$ .

Ακτινοβολώντας το υμένιο στα ~ 30 - 50  $\text{mJ/cm}^2$  παρατηρείται μεγάλη αύξηση της ανακλαστικότητας, η τιμή της οποίας παραμένει υψηλή ακόμα και μετά από εκτενή ακτινοβολήση. Ταυτόχρονα αυξάνει και η τιμή της έντασης της διερχόμενης δέσμης.

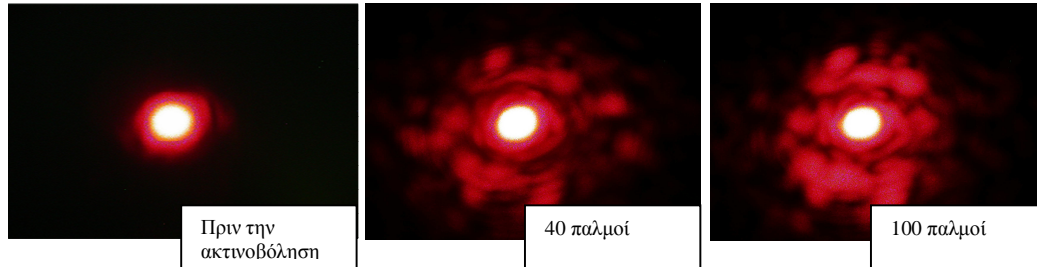
Αυτό σημαίνει ότι η σκέδαση της probe δέσμης έχει μειωθεί. Οι αλλαγές αυτές μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το υμένιο έχει υποστεί θερμική ανόπτηση και θα αναφερθούμε σ' αυτή την αλλαγή στη συνέχεια. Όταν ακτινοβολήσαμε το υμένιο με μεγάλο αριθμό παλμών (περίπου ο ίδιος αριθμός όπως και στην προηγούμενη περίπτωση), παρατηρήσαμε ότι εδώ η δέσμη είχε σκεδαστεί, αλλά η σκέδαση είναι λιγότερο έντονη. Η σκέδαση σ' αυτή την περίπτωση οφείλεται σε ανομοιογένειες στο χωρικό προφίλ της UV δέσμης. Επίσης, παρατηρούμε ότι ακόμα και μετά την ακτινοβολία με 100 παλμούς, η ακτινοβολημένη περιοχή παραμένει υψηλής οπτικής ποιότητας (διαφανής και ανακλαστική), το οποίο διαφέρει σημαντικά από το πολυκρυσταλλικό που σχηματίζεται σε χαμηλότερες  $F_{LASER}$ . Δηλαδή, απαιτούνται περισσότεροι παλμοί για να παρατηρήσουμε έντονες αλλαγές στη σκέδαση της ανακλώμενης δέσμης στα  $\sim 30 - 50 \text{ mJ/cm}^2$ , απ' ότι κατά την ακτινοβολία στα  $\sim 15 - 30 \text{ mJ/cm}^2$ . Στο Σχήμα 3-3 παρουσιάζουμε τις εικόνες που καταγράφηκαν με την κάμερα CCD για τη συγκεκριμένη περιοχή ενεργειών. Αυξάνοντας την  $F_{LASER}$  παρατηρούμε εντονότερες αλλαγές.



Σχήμα 3-3 : Εικόνες από την ανάκλαση του υμενίου, το οποίο έχει ακτινοβοληθεί σε  $F_{LASER} \sim 45 \text{ mJ/cm}^2$ .

Ακτινοβολώντας το υμένιο στα  $\sim 50 - 100 \text{ mJ/cm}^2$  (Σχήμα 3-4) παρατηρούμε θερμική ανόπτηση με τη διαφορά ότι η ένταση μειώνεται μετά από  $\sim 15 - 20$  παλμούς και η σκέδαση γίνεται εντονότερη σε σχέση με την προηγούμενη περίπτωση. Οι αλλαγές στη σκέδαση είναι εντονότερες απ' αυτές που διαπιστώνονται στην περιοχή  $30 - 50 \text{ mJ/cm}^2$ . Όπως θα αναφερθούμε εκτενέστερα στις επόμενες παραγράφους, σ' αυτή την περιοχή εντάσεων το υμένιο υπερθερμαίνεται σε θερμοκρασίες πάνω από το σημείο βρασμού, με αποτέλεσμα να έχουμε σχηματισμό φυσαλίδων (εκρηκτικός βρασμός).

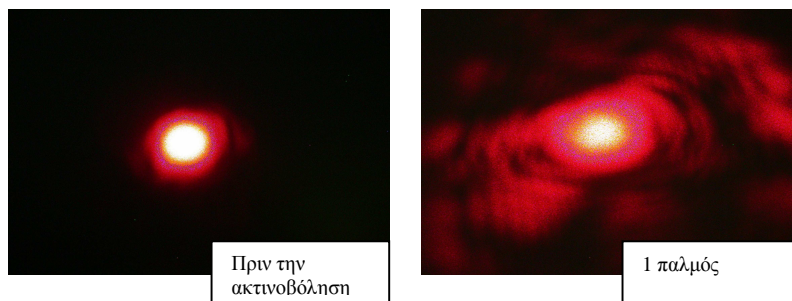
Επομένως, λόγω της υπερθέρμανσης, το υμένιο υφίσταται σημαντικές μόνιμες αλλοιώσεις.



Σχήμα 3-4 : Εικόνες από την ανάκλαση του υμενίου, το οποίο έχει ακτινοβοληθεί με  $F_{\text{LASER}} \sim 50 - 100 \text{ mJ/cm}^2$ .

Τέλος, ακτινοβολήσαμε το υμένιο σε  $F_{\text{LASER}} > 100 \text{ mJ/cm}^2$  (Σχήμα 3-5) και παρατηρήσαμε ότι ένας παλμός είναι αρκετός για να προκαλέσει πολύ έντονη σκέδαση της δέσμης. Αυτό συμβαίνει επειδή έχει προκληθεί φωτοαποδόμηση αφού είμαστε στην

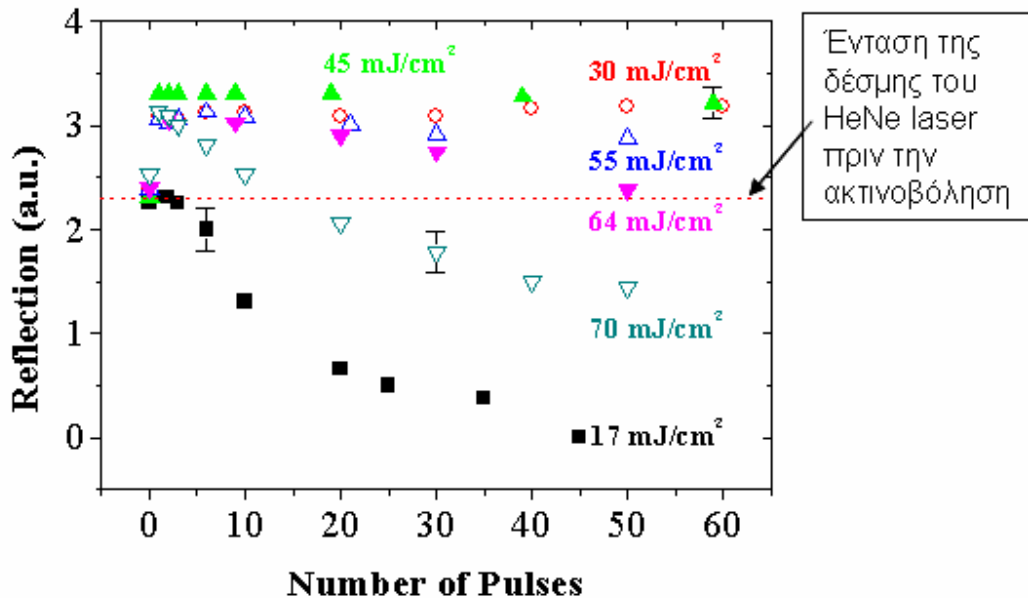
περιοχή πάνω από το κατώφλι  $\left( F_{\text{ablation threshold}} \sim 100 \text{ mJ/cm}^2 \right)$ .



Σχήμα 3-5 : Εικόνες από την ανάκλαση του υμενίου, το οποίο έχει ακτινοβοληθεί με  $F_{\text{LASER}} \sim 120 \text{ mJ/cm}^2$ .

Στο Σχήμα 3-6 παρουσιάζουμε τις μετρήσεις της έντασης της ανακλώμενης probe δέσμης που καταγράψαμε με τον PMT μετά από ακτινοβοληση του υμενίου με διαδοχικούς παλμούς για κάθε  $F_{\text{LASER}}$ . Απεικονίζεται η μεταβολή της έντασης του laser, σε σχέση με τον αριθμό των διαδοχικών παλμών του UV laser, με τους οποίους ακτινοβολήσαμε το υμένιο. Αξίζει να σημειωθεί ότι κάθε  $F_{\text{LASER}}$  αντιστοιχεί σε

διαφορετικό υμένιο. Όλες οι μετρήσεις έγιναν αρκετές φορές ώστε να είμαστε σίγουροι για την επαναληψιμότητα των παρατηρούμενων μορφολογικών αλλαγών.



Σχήμα 3-6 : Διάγραμμα της έντασης της ανάκλασης του HeNe laser από την επιφάνεια του υμενίου συναρτήσει του αριθμού των παλμών του UV laser.

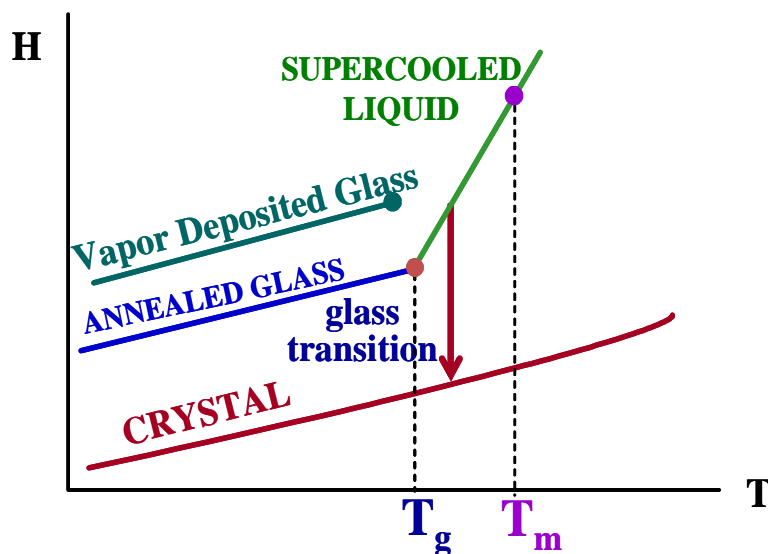
Συνοπτικά, τα αποτελέσματα που καταγράψαμε με τον φωτοπολλαπλασιαστή και παρουσιάζονται στο διάγραμμα είναι τα ακόλουθα, για κάθε περιοχή ενεργειών:

- < 15 mJ/cm<sup>2</sup>: δεν ανιχνεύονται μόνιμες αλλαγές ακόμα και μετά από ακτινοβολήση με 2000 παλμούς.
- ~ 15 – 30 mJ/cm<sup>2</sup>: έντονη μείωση της ανακλαστικότητας και της διαπερατότητας με διαδοχικούς παλμούς laser (σχηματισμός πολυκρυσταλλικού στερεού).
- ~ 30 – 50 mJ/cm<sup>2</sup>: υψηλή αύξηση της ανακλαστικότητας και της διαπερατότητας η οποία παραμένει υψηλή ακόμα και μετά από εκτενή ακτινοβολήση (σχηματισμός ανοπτημένου γυαλιού).
- ~ 60 – 80 mJ/cm<sup>2</sup>: αρχικά αυξάνεται η ανακλαστικότητα και στη συνέχεια μειώνεται μετά από εκτενή ακτινοβολήση.

### 3.3 Επιφανειακή θερμοκρασία

Θεωρώντας ότι όλη η απορροφώμενη ενέργεια του UV laser μετατρέπεται σε θερμότητα, υπολογίζουμε ότι η αύξηση της ενθαλπίας του συστήματος, λόγω της ακτινοβολήσης του υμενίου, δίνεται από τη σχέση:  $\Delta H = C_{p, glass} \cdot \Delta T$ .

Αν ένα υγρό το ψύξεις (παγώσεις) από υψηλές θερμοκρασίες, θα κρυσταλλωθεί σε θερμοκρασία  $<$  σημείου τήξεως ( $T_m$ ). Ένα υγρό το οποίο καταφέρει να πάει σε θερμοκρασία κάτω από  $T_m$  χωρίς να κρυσταλλωθεί ονομάζεται υπέρψυχρο υγρό (supercooled liquid)<sup>[20]</sup>. Η ψύξη ενός υγρού κάτω από τη θερμοκρασία υάλωσης ( $T_g$ ) παράγει γυαλί. Το γυαλί είναι ένα υγρό το οποίο έχει χάσει την ικανότητά του να ρέει, αφού έχε παγώσει πολύ γρήγορα και τα μόρια έχουν παραμείνει στη θέση που βρισκόταν. Ένας κρύσταλλος παγώνει με πιο αργό ρυθμό κι έτσι τα μόρια μπορούν να βρουν τη θερμοδυναμικά καλύτερη θέση ισορροπίας, καταφέροντας έτσι να επαναδιαταχθούν. Αντίθετα, ένα θερμικά ανοπτημένο γυαλί, είναι πιο σταθερή κατάσταση απ' ότι ένα μόλις εναποτιθέμενο γυαλί.



Σχήμα 3-7 : Διάγραμμα της ενθαλπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας που αναπτύσσεται στην επιφάνεια του υμενίου. Παρατηρείται ότι ανάλογα με το cooling rate, υπάρχει δημιουργία διαφορετικής δομής του υμενίου (μόλις εναποτιθέμενο, θερμικά ανοπτημένο, κρύσταλλος).

Σ' αυτή την παράγραφο θα αναφερθούμε στις θερμοκρασίες που υπολογίσαμε ότι αναπτύσσονται στα υμένια, όταν αυτά ακτινοβολούνται. Αυτοί οι υπολογισμοί δικαιολογούν τα πειραματικά μας αποτελέσματα.

Θεωρώντας ότι όλη η απορροφώμενη ενέργεια του UV laser μετατρέπεται σε θερμότητα, υπολογίζουμε ότι η αύξηση της ενθαλπίας του συστήματος λόγω της ακτινοβολήσης του υμενίου δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta H (T, z) = \left\{ \frac{\alpha (cm^{-1}) \cdot F_{laser} \left( \frac{J}{cm^2} \right)}{\rho \left( \frac{mole}{cm^3} \right)} \right\} \cdot e^{-\alpha \cdot z} \quad (18)$$

όπου  $\alpha \cdot F_{LASER}$ : το ανά μονάδα όγκου ποσό της απορροφώμενης ενέργειας και  
 $z$ : η απόσταση από την επιφάνεια του υμενίου.

Στην επιφάνεια του υμενίου ( $z = 0$ ) η σχέση (18) γίνεται:

$$\Delta H (T) = \left\{ \frac{\alpha (cm^{-1}) \cdot F_{laser} \left( \frac{J}{cm^2} \right)}{\rho \left( \frac{mole}{cm^3} \right)} \right\} \quad (19)$$

Επομένως, η μεταβολή της θερμοκρασίας στην επιφάνεια του υμενίου δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta T = \frac{\alpha \cdot F_{LASER}}{\rho_{glass} \cdot C_{p,glass}} \quad (20) \quad \text{όπου:}$$

$\alpha$ : συντελεστής απορρόφησης ( $\alpha = 3700 \text{ cm}^{-1}$  στα 248 nm, από in situ μετρήσεις διαπερατότητας)

$F_{LASER}$ : η πυκνότητα ενέργειας του laser

$\rho_{glass}$ : πυκνότητα μορίων στο γυαλί ( $= 0,0112 \text{ mole/cm}^3$ )<sup>[10]</sup>

$C_{p,glass}$ : η θερμοχωρητικότητα του υαλώδους τολουολίου

$$\left( = 135 \frac{J}{mole \cdot Kelvin} \right) \quad [18]$$

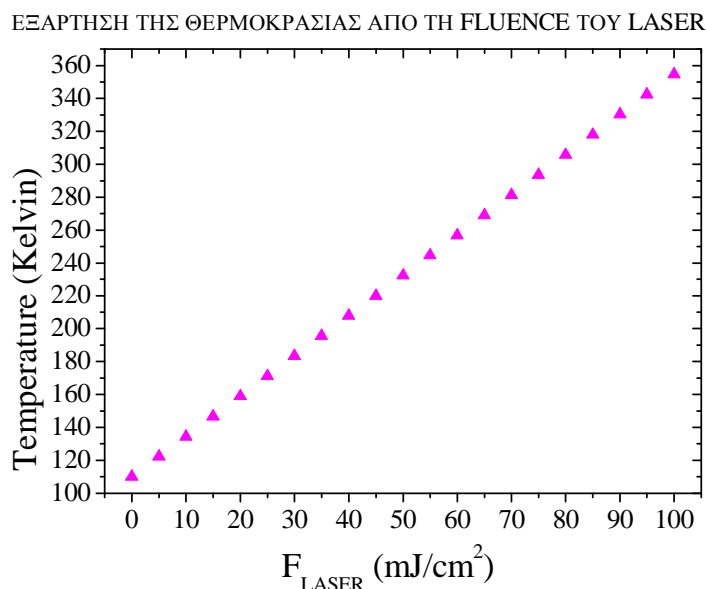
Η ολική θερμοκρασία στην επιφάνεια του υμενίου δίνεται από:  $T = T_o + \Delta T$  (21)

όπου  $T_o$ : είναι η αρχική θερμοκρασία (= 110 Kelvin) πριν ακτινοβολήσουμε το υμένιο και  $\Delta T$ : η μεταβολή της θερμοκρασίας στην επιφάνεια του υμενίου.

Η θερμοκρασία γενικότερα εξαρτάται από την ένταση του laser, από το συντελεστή απορρόφησης και από τη θερμοχωρητικότητα.

Τα αποτελέσματά μας από τον υπολογισμό των θερμοκρασιών είναι τα ακόλουθα:

- $< 15 \text{ mJ/cm}^2$ : καμία αλλαγή στη θερμοκρασία
- $15\text{-}30 \text{ mJ/cm}^2$ : οι θερμοκρασίες που υπολογίσαμε είναι περίπου 146 – 183 Kelvin που είναι συγκρίσιμες με την  $T_{\text{melting}}$  (178,15 K) <sup>[10]</sup>, γεγονός που ίσως οδηγεί σε κρυσταλλοποίηση.
- $30\text{-}50 \text{ mJ/cm}^2$ : οι θερμοκρασίες που υπολογίσαμε είναι περίπου 183 – 232 Kelvin και αυτό συνεπάγεται τήξη.
- $50\text{-}85 \text{ mJ/cm}^2$ : οι θερμοκρασίες που υπολογίσαμε είναι  $> 232$  Kelvin.



Σχήμα 3-8 : Διάγραμμα της έντασης της θερμοκρασίας που αναπτύσσεται στην επιφάνεια του υμενίου συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας του UV laser.



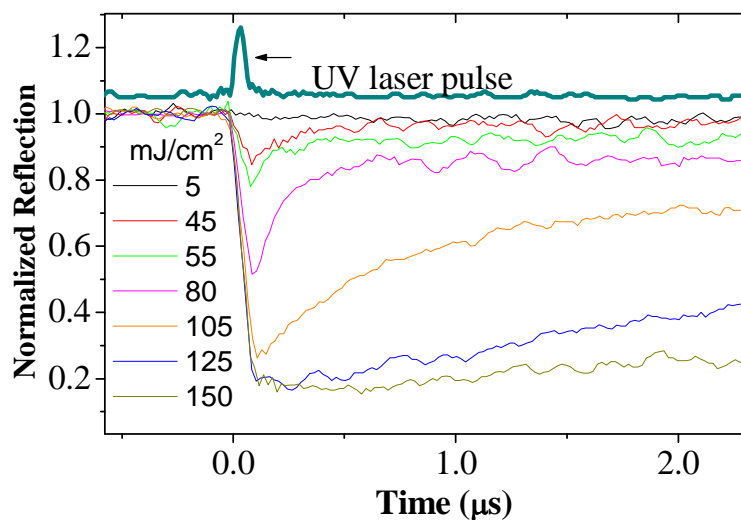
Οι παραπάνω θερμοκρασίες, αυτές που υπολογίζουμε ότι αναπτύσσονται κατά το σχηματισμό πολυκρυσταλλικού στερεού και κατά τη θερμική ανόπτηση του γυαλιού του τολουολίου, είναι παρόμοιες με αυτές στις οποίες άλλες ομάδες έχουν παρατηρήσει τις ίδιες αλλαγές, με συμβατικές τεχνικές θερμιδομετρίας (Conventional Calorimetry) [18], [19].

Αξίζει να σημειωθεί ότι η θερμοκρασία στο κατώφλι φωτοαποδόμησης είναι περίπου 360 Kelvin. Οπότε, είναι εύκολο να αντιληφθούμε, ότι μπορούν να προσδιορισθούν διαφορετικές περιοχές έντασης laser, που προκαλούν διαφορετικές μορφολογικές αλλαγές στο υμένιο.

### 3.4 Χρονική εξέταση μορφολογικών αλλαγών

Σ' αυτή την παράγραφο θα εξετάσουμε τη χρονική εξέλιξη των μορφολογικών αλλαγών που υφίσταται το υμένιο, καθώς ακτινοβολείται με το UV laser.

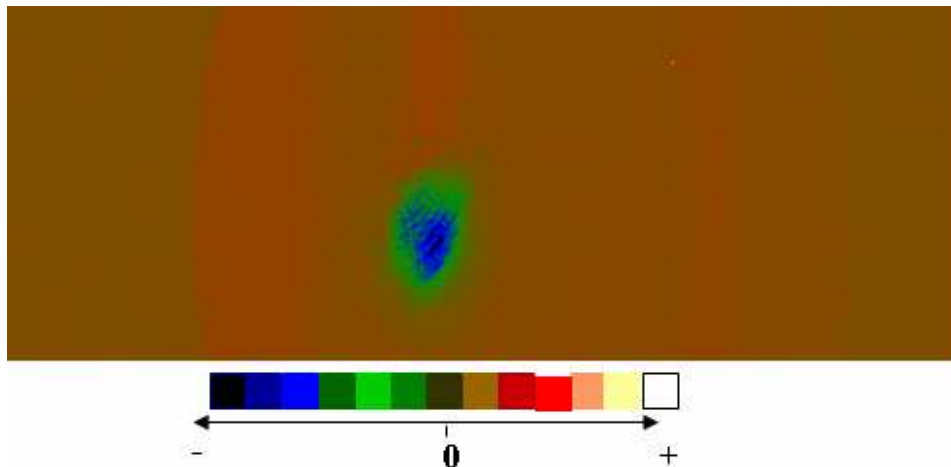
Στο Σχήμα 3-9 φαίνεται η μεταβολή της έντασης της ανακλώμενης δέσμης του HeNe laser ως προς το χρόνο, όπως αυτή ανιχνεύεται από τον φωτοπολλαπλασιαστή. Παρόμοια σήματα καταγράφονται και για τη διερχόμενη δέσμη. Σε χρόνο  $t = 0$  (που καθορίζεται από φωτοδίοδο) γίνεται η ακτινοβολήση με τον UV παλμό.



Σχήμα 3-9 : Διάγραμμα της έντασης της ανάκλασης του υμενίου συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικά  $F_{LASER}$  που καταγράφονται κατά την ακτινοβολήση του υμενίου με τον πρώτο παλμό. Τα σήματα έχουν υποστεί κανονικοποίηση.

Παρατηρούμε ότι για fluence  $> 45 \text{ mJ/cm}^2$  αρχίζει να μειώνεται η ένταση της ανακλώμενης δέσμης, σχηματίζοντας μια οξεία κορυφή. Το ίδιο συμβαίνει και για τη διερχόμενη δέσμη σύμφωνα με τα πειράματά μας. Η μείωση αυτή παρατηρείται σε χρόνους  $\sim 60 - 200 \text{ nsec}$  μετά τον παλμό. Όσο αυξάνεται η πυκνότητα ενέργειας του laser τόσο η κορυφή αυτή είναι πιο έντονη, φτάνοντας στο μέγιστο κοντά στο κατώφλι φωτοαποδόμησης. Σε fluences πάνω από το κατώφλι φωτοαποδόμησης ( $100 \text{ mJ/cm}^2$ ), αυτή η κορυφή ακολουθείται από μια ευρεία μείωση ( $\sim 10 \mu\text{s}$ ) της διερχόμενης/ ανακλώμενης δέσμης. Αυτή η δεύτερη ευρεία μείωση οφείλεται στη σκέδαση της ανιχνευόμενης δέσμης από το εκτινασσόμενο υλικό.

Η μείωση της έντασης επιβεβαιώνεται και από ένα άλλο πείραμα που εκτελέσαμε. Χρησιμοποιώντας μια κάμερα ICCD απεικονίσαμε την ανάκλαση της δέσμης 100 nsec μετά την ακτινοβολία με ένα UV παλμό laser. Η ένταση της δέσμης του HeNe laser ήταν στα  $\sim 65 \text{ mJ/cm}^2$ .



Σχήμα 3-10 : Η ανάκλαση της probe δέσμης όπως καταγράφηκε στην κάμερα ICCD  $\sim 100 \text{ ns}$  μετά τον πρώτο UV παλμό.

Από το Σχήμα 3-10 παρατηρούμε ότι μειώνεται η ένταση στο κεντρικό σημείο της δέσμης και αυξάνεται περιφερειακά. Επίσης, παρατηρείται μια αυξημένη σκέδαση γύρω από το spot του UV παλμού. Αυτό είναι λογικό, αφού δεδομένου του γεγονότος ότι δεν απορροφάται ακτινοβολία λόγω σχηματισμού φωτοπροϊόντων, η μείωση στο σήμα της ανάκλασης πρέπει να αντισταθμίζεται από αύξηση της σκέδασης. Η εικόνα έχει αφαιρεθεί από το αρχικό background της δέσμης (αρχική εικόνα χωρίς ακτινοβολία). Η

μείωση της έντασης της δέσμης οφείλεται σε αύξηση του σκεδαζόμενου φωτός. Η παρατηρούμενη σκέδαση του φωτός του HeNe laser αποδεικνύει το σχηματισμό σκεδαστών, η ύπαρξη των οποίων οφείλεται στη σκέδαση της probe δέσμης από το υμένιο, καθώς αυτό ακτινοβολείται από UV παλμούς και όχι από το σχηματισμό φωτοπροϊόντων που μπορεί να απορροφούν σε αυτό το μήκος κύματος.

Οι σκεδαστές, σύμφωνα με τη σκέδαση Mie, εκτιμάται ότι έχουν μέγεθος

$R \geq \frac{\lambda_{\text{probe laser}}}{2 \cdot \pi \cdot n} \approx 60 \text{ nm}$ . Ο δείκτης διάθλασης του τολουολίου είναι 1,623 για το μήκος κύματος της probe δέσμης (632,8 nm) <sup>[16]</sup>.

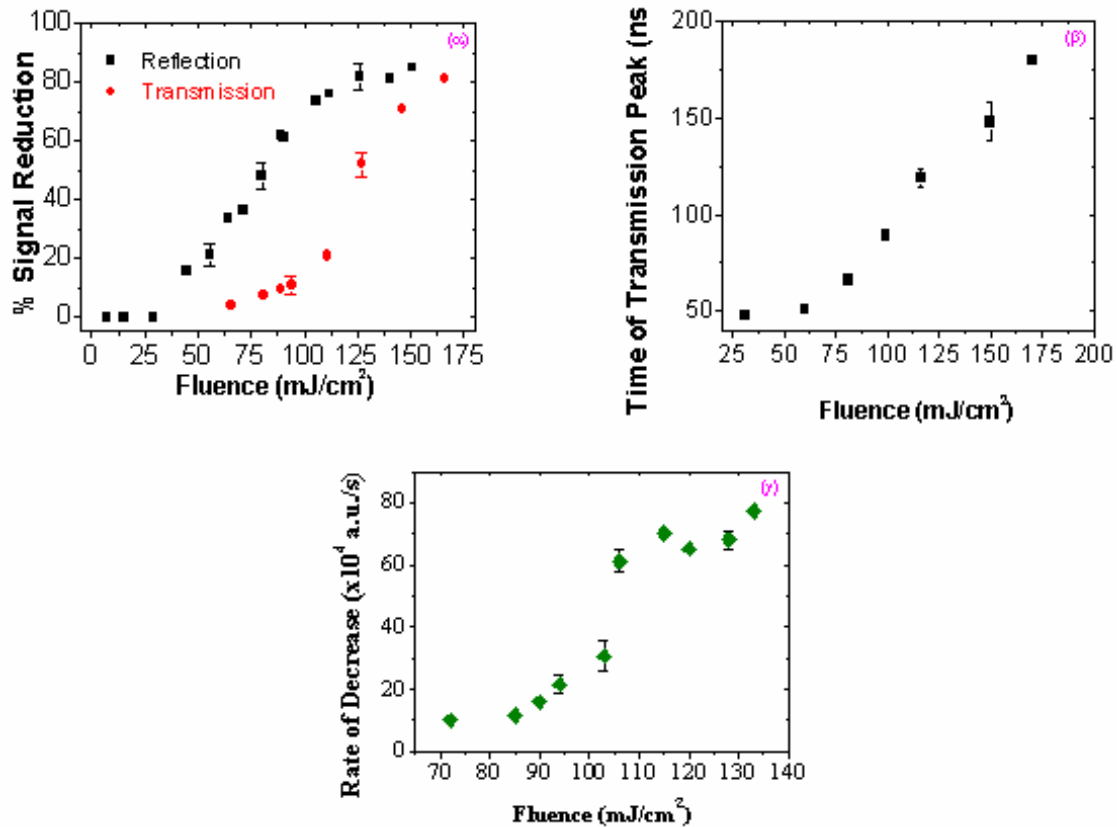
Η σκέδαση Mie είναι μια αναλυτική λύση των εξισώσεων του Maxwell για τη σκέδαση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από σφαιρικά σωματίδια (ισοτροπική σφαίρα σε ένα ομογενές μέσο). Για μεγέθη σωματιδίων συγκρίσιμα με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, η σκέδαση Mie κυριαρχεί.

Συνεπώς, συμπεραίνουμε ότι για fluence:

- $< 45 \text{ mJ/cm}^2$  δεν υπάρχει απόδειξη σχηματισμού φυσαλίδων ενώ
- $> 45 \text{ mJ/cm}^2$  υπάρχει απόδειξη του σχηματισμού φυσαλίδων κατά την ακτινοβολία με nsec παλμούς laser, αφού υπάρχει μείωση της έντασης της ανακλώμενης/ διερχόμενης δέσμης και παράλληλη αύξηση του σκεδαζόμενου φωτός (άρα ύπαρξη σκεδαστών = φυσαλίδες).

### 3.5 Χαρακτηριστικά σχηματισμού φυσαλίδων

Στο Σχήμα 3-9 παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνουμε την  $F_{\text{LASER}}$  αυξάνει και το μέγεθος της κορυφής. Επίσης, παρατηρούμε ότι αυξάνει ο χρόνος μέγιστης μείωσης, όπως αυξάνει και η κλίση της μείωσης της έντασης ως προς το χρόνο. Αυτό φαίνεται και στα παρακάτω διαγράμματα.



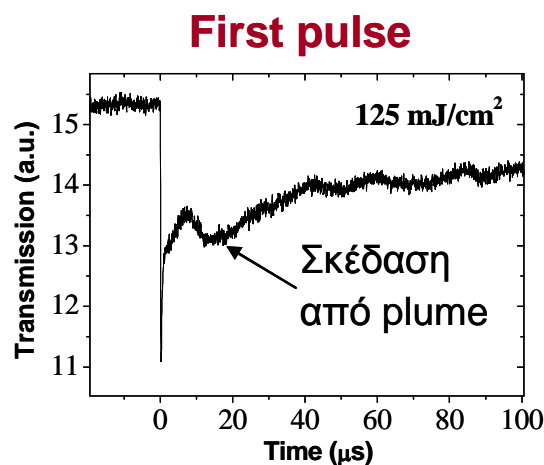
Σχήμα 3-11 : Διάγραμμα που παρουσιάζει (α) το μέγεθος της κορυφής, (β) το χρόνο της μέγιστης μείωσης και (γ) την κλίση συναρτήσει της αυξανόμενης fluence.

Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα (Σχήμα 3-11 (α)), βλέπουμε ότι η ανακλώμενη/ διερχόμενη δέσμη έχει μειωθεί ~ 80 %. Άρα, επιβεβαιώνεται η ύπαρξη σκεδαστών, που είναι οι φυσαλίδες.

Μια ποιοτική ερμηνεία των αποτελεσμάτων μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το μέγεθος της κορυφής σχετίζεται με το μέγεθος/ αριθμό των φυσαλίδων, ο χρόνος μέγιστης μείωσης με το χρόνο ζωής των φυσαλίδων (οι φυσαλίδες υπάρχουν για περισσότερο χρόνο) και τέλος η κλίση σχετίζεται με το ρυθμό σχηματισμού των φυσαλίδων ( $J = J_0 e^{-\frac{\Delta G}{kT}}$ ). Συνεπώς, όσο αυξάνεται η fluence αυξάνεται το μέγεθος/ αριθμός των φυσαλίδων, ο χρόνος ζωής και ο ρυθμός σχηματισμού τους.

Τα πειραματικά μας αποτελέσματα αποδεικνύουν το σχηματισμό φυσαλίδων σε χρόνους 60 – 200 ns σε  $F_{LASER}$  χαμηλότερες από το κατώφλι για φωτοαποδόμηση. Οπότε, προτείνουμε ότι η φωτοαποδόμηση συμβαίνει μέσω του μηχανισμού του

εκρηκτικού βρασμού. Η πίεση που εξασκείται από τις φυσαλίδες κατά την κατάρρευσή τους, μπορεί να οδηγήσει σε εκτίναξη του υπερκείμενου υλικού σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (ελάχιστη θερμική καταστροφή). Στο Σχήμα 3-12 που ακολουθεί φαίνεται ότι η σκέδαση λόγω εκτινασόμενου υλικού (plume), ακολουθεί τη σκέδαση λόγω σχηματισμού φυσαλίδων. Το plume είναι ένας διαστελλόμενος αέριος όγκος που αποτελείται από προϊόντα του ablation, δηλαδή από μόρια αερίου και υγρά σταγονίδια. Το σήμα σκέδασης από plume οφείλεται στην ταχύτετη έναρξη της διαδικασίας εκτίναξης του υλικού, σε συνδυασμό με την πολύ μεγάλη ταχύτητα εκτίναξης.



Σχήμα 3-12 : Διάγραμμα του σήματος της διέλευσης συναρτήσει του χρόνου, για ακτινοβολία με ένα παλμό σε  $125 \text{ mJ/cm}^2$  (πάνω από το κατώφλι φωτοαποδόμησης).

Επομένως, είδαμε ότι αν ακτινοβολήσουμε ένα υμένιο με ns UV laser, αναπτύσσονται φυσαλίδες, η κατάρρευση των οποίων έχει σαν αποτέλεσμα την εκτίναξη του υπερκείμενου υλικού (υλικό το οποίο βρίσκεται πάνω από την περιοχή που δημιουργήθηκαν οι φυσαλίδες).

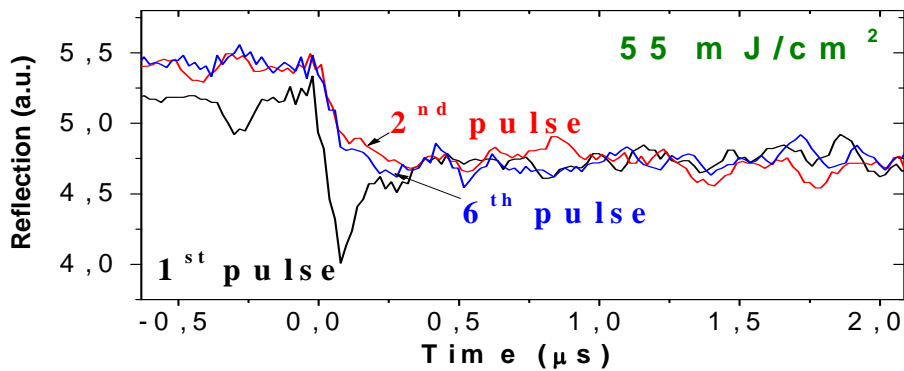
Βασιζόμενοι σε όλα τα παραπάνω, μπορούμε να ισχυριστούμε ότι η φωτοαποδόμηση είναι συμβατή με τον εκρηκτικό βρασμό.

Σ' όλα τα πειράματα στα οποία έχουμε αναφερθεί μέχρι τώρα τα υμένια έχουν ακτινοβοληθεί με έναν παλμό UV laser. Στη συνέχεια θα εξετάσουμε αν ακτινοβολώντας με περισσότερους παλμούς υπάρχει κάποια αλλαγή στο σήμα της σκέδασης και στους

επόμενους παλμούς. Αυτό θα γίνει για εντάσεις laser στην περιοχή κάτω και πάνω από το κατώφλι φωτοαποδόμησης.

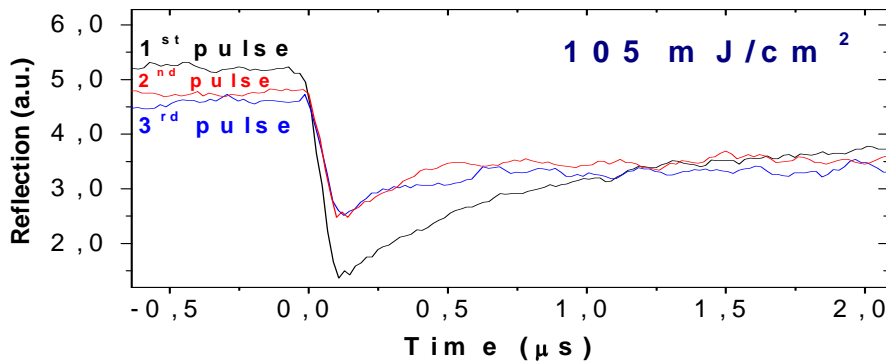
### 3.6 Εξάρτηση από τον αριθμό των παλμών

Ακτινοβολώντας το υμένιο σε  $F_{\text{LASER}}$  κάτω από το κατώφλι φωτοαποδόμησης (π.χ. στα  $55 \text{ mJ/cm}^2$ ) παρατηρήσαμε το Σχήμα 3-13, δηλαδή υπάρχει αύξηση της ανακλαστικότητας μετά τον πρώτο παλμό, εντούτοις δεν παρατηρείται σήμα ενδεικτικό του σχηματισμού φυσαλίδων.



Σχήμα 3-13 : Σήματα της ανάκλασης συναρτήσει του χρόνου, για ακτινοβολήση με διαδοχικούς παλμούς σε  $F_{\text{LASER}} \sim 55 \text{ mJ/cm}^2$ .

Εκτελέσαμε το ίδιο πείραμα σε  $F_{\text{LASER}}$  πάνω από το κατώφλι φωτοαποδόμησης (π.χ. στα  $105 \text{ mJ/cm}^2$ ) και παρατηρήσαμε ότι υπάρχει σήμα σκέδασης από φυσαλίδες στον πρώτο αλλά και στους επόμενους παλμούς (Σχήμα 3-14).



Σχήμα 3-14 : Διάγραμμα της έντασης της ανάκλασης συναρτήσει του χρόνου, για ακτινοβολήση με διαδοχικούς παλμούς σε περιοχή πάνω από το κατώφλι, π.χ. 105 mJ/cm<sup>2</sup>.

Συνοψίζοντας, συμπεραίνουμε ότι η ανάπτυξη των φυσαλίδων κάτω από το κατώφλι φωτοαποδόμησης επηρεάζεται από τις αλλαγές που επέρχονται λόγω της προηγούμενης ακτινοβολήσης.

Στην επόμενη παράγραφο, θα ασχοληθούμε με τις αλλαγές που επέρχονται στη δομή του υμενίου (θερμική ανόπτηση, σχηματισμός πολυκρυστάλλων) για περιοχές κάτω από το κατώφλι, με σκοπό να καταλάβουμε ποια είναι η επίδρασή τους στο σχηματισμό των φυσαλίδων.

Μέχρι στιγμής δείξαμε ότι δύο διαφορετικές μόνιμες αλλαγές υπαισέρχονται στη δομή του υμενίου κατά την ακτινοβολήσή του σε διαφορετικές περιοχές  $F_{LASER}$ : ο σχηματισμός πολυκρυστάλλων και η θερμική ανόπτηση. Συγκεκριμένα, η θερμική ανόπτηση φαίνεται να αποτρέπει το σχηματισμό φυσαλίδων κατά τον εκρηκτικό βρασμό. Επομένως, ο καλύτερος τρόπος για να εξετάσουμε ξεκάθαρα αυτό το ενδεχόμενο είναι να επιφέρουμε θερμική ανόπτηση όχι με laser ακτινοβολήση, αλλά με θέρμανση μέσω αντίστασης. Η βασική διαφορά είναι ότι ο ρυθμός θέρμανσης σε αυτή την περίπτωση  $\sim 2 - 5$  Kelvin/min, είναι πολύ μικρότερος απ' ό τι με το UV laser

$$\left( \frac{100K}{30ns} = \frac{100K}{5 \cdot 10^{-10} \text{ min}} = 2 \cdot 10^{11} \text{ Kelvin/min} \right).$$

### 3.7 Αλλαγές στη δομή των υμενίων

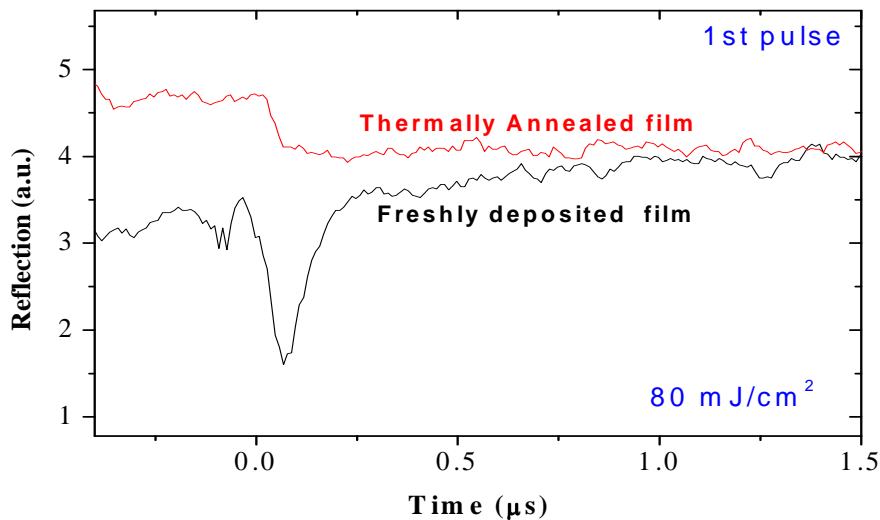
#### i) Επίδραση της θερμικής ανόπτησης

Είναι γενικά γνωστό από τη βιβλιογραφία <sup>[16]</sup>, ότι τα μοριακά γυαλιά τολουολίου που σχηματίζονται κατά την εναπόθεση/συμπύκνωση ατμών σε υπόστρωμα χαμηλής θερμοκρασίας (~ 117 Kelvin), χαρακτηρίζονται από διάφορες ατέλειες και κενούς χώρους (voids). Αυτό αποδεικνύεται και στο πείραμά μας από την ύπαρξη ελάχιστης σκέδασης. Ο συνηθέστερος τρόπος για τη “βελτίωση” της δομής των γυαλιών είναι η θερμική ανόπτηση (thermal annealing). Εν γένει, αυτό περιλαμβάνει θέρμανση σε θερμοκρασίες κοντά στο σημείο τήξης (στις θερμοκρασίες αυτές αυξάνεται η ευκινησία των μορίων). Όμως, η ακριβής θερμοκρασία για να επιτευχθεί το καλύτερο αποτέλεσμα, διαφέρει από υλικό σε υλικό και προσδιορίζεται εμπειρικά. Σύμφωνα με μελέτες, η θερμική ανόπτηση του τολουολίου γίνεται σε θερμοκρασίες  $\cong 120 - 130$  Kelvin.

Αμέσως μετά την εναπόθεση, θερμαίνουμε το υμένιο περίπου στα 128 Kelvin. Παρατηρούμε ότι η τιμή της ανάκλασης του HeNe έχει αυξηθεί κατά περίπου 50 %. Αυτό σημαίνει ότι όντως η αύξηση της ανακλαστικότητας που παρατηρούμε κατά την ακτινοβολία με το laser (στα ~ 30 – 90 mJ/cm<sup>2</sup>) οφείλεται στη θερμική ανόπτηση.

Στη συνέχεια ακτινοβολούμε το υμένιο αυτό (thermally annealed glass) με ένα παλμό laser στα ~ 80 mJ/cm<sup>2</sup>. Το σήμα που παίρνουμε το συγκρίνουμε με το σήμα που παίρνουμε κατά την ακτινοβολία ενός υμενίου που μόλις έχει εναποτεθεί (freshly deposited glass) υπό τις ίδιες συνθήκες ακτινοβολίας (Σχήμα 3-15).





Σχήμα 3-15 : Τα σήματα της ανάκλασης του HeNe laser συναρτήσει του χρόνου, όπως καταγράφηκαν κατά την ακτινοβολήση ενός υμενίου που έχει υποστεί θερμική ανόπτηση (thermally annealed) και ενός μόλις εναποτιθέμενου υμενίου (freshly deposited), με έναν παλμό στα  $80 \text{ mJ/cm}^2$ .

Παρατηρούμε, ότι η τιμή της ανάκλασης του HeNe πριν την ακτινοβολήση είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση του υμενίου που έχει θερμανθεί (thermally annealed) από αυτή του μόλις εναποτιθέμενου υμενίου. Αυτό αποδεικνύει το γεγονός, ότι η αύξηση της ανακλαστικότητας οφείλεται στην αλλαγή της δομής του υμενίου, από γυαλί υψηλής αταξίας (disorder) σε γυαλί πιο οργανωμένης μοριακής διάταξης (order). Το πείραμα αυτό το εκτελέσαμε αρκετές φορές και σε διάφορες  $F_{\text{LASER}}$  στην περιοχή  $50 - 80 \text{ mJ/cm}^2$  και κάθε φορά παρατηρούσαμε παρόμοια συμπεριφορά.

Σε  $F_{\text{LASER}} > 100 \text{ mJ/cm}^2$  παρατηρούμε σήμα σκέδασης από φυσαλίδες και στο υμένιο που έχει υποστεί θερμική ανόπτηση, αλλά πάλι το σήμα είναι μικρότερο από αυτό του μόλις εναποτιθέμενου υμενίου.

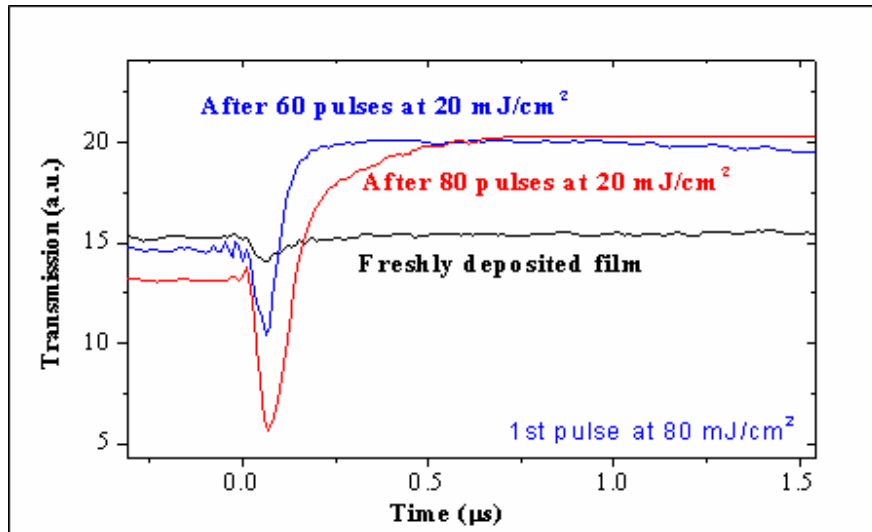
Οπότε, συμπεραίνουμε ότι η θερμική ανόπτηση περιορίζει το σχηματισμό των φυσαλίδων. Συνεπώς, ο εκρηκτικός βρασμός επηρεάζεται από μεταβολές στη δομή.

## ii) Επίδραση της πολυκρυσταλλικότητας

Μέχρι τώρα μιλήσαμε για τη θερμική ανόπτηση και το πώς αυτή επιδρά στο σχηματισμό των φυσαλίδων. Τώρα θα διερευνήσουμε αν η πολυκρυσταλλικότητα αποτρέπει ή ευνοεί το σχηματισμό των φυσαλίδων. Ένα πολυκρυσταλλικό υλικό αποτελείται από πολλούς μικρούς κρυστάλλους οι οποίοι είναι διατεταγμένοι σε διαφορετικές κατευθύνσεις στο χώρο. Ένας κρύσταλλος είναι μια περιοδική διάταξη ατόμων ή μορίων στο χώρο.

Από τη βιβλιογραφία <sup>[19]</sup> είναι γνωστό ότι σε θερμοκρασία  $T \sim 130 - 140$  Kelvin (για το τολουόλιο) ένα υλικό μετατρέπεται σε πολυκρυσταλλικό. Αυτή η θερμοκρασία επιτυγχάνεται μετά από ακτινοβολήση στην περιοχή  $18 - 20 \text{ mJ/cm}^2$ . Σε αυτή την περιοχή έχει αποδειχθεί πειραματικά, ότι το υμένιο μετατρέπεται σε πολυκρυσταλλικό.

Για να διερευνήσουμε αν η πολυκρυσταλλικότητα αποτρέπει ή ευνοεί το σχηματισμό των φυσαλίδων, κάναμε το ακόλουθο πείραμα: εναποθέσαμε τρία υμένια πάνω σε υπόστρωμα το οποίο έχει ψυχθεί με υγρό άζωτο. Το πρώτο υμένιο μόλις είχε εναποτεθεί (freshly deposited), το δεύτερο και τρίτο υμένιο είχαν ακτινοβοληθεί αρχικά στα  $20 \text{ mJ/cm}^2$  (όπου μετατράπηκαν σε πολυκρυσταλλικά υμένια) με διαφορετικό αριθμό παλμών (35 και 60 παλμούς αντίστοιχα). Στη συνέχεια τα ακτινοβολήσαμε με ένα παλμό στα  $80 \text{ mJ/cm}^2$ . Στο Σχήμα 3-16 συγκρίνουμε τα σήματα της διέλευσης (transmission) του HeNe και για τα τρία υμένια μαζί. Σημειώνουμε ότι φτιάξαμε πολυκρυσταλλικά υμένια και με θέρμανση στα  $\sim 140$  Kelvin, αλλά ήταν αδύνατη η καταγραφή σήματος επειδή η σκέδαση της δέσμης του HeNe ήταν πολύ μεγάλη.



Σχήμα 3-16 : Διάγραμμα του σήματος της διέλευσης συναρτήσει του χρόνου. Στο διάγραμμα αυτό γίνεται σύγκριση μεταξύ δύο υμενίων τα οποία έχουν μετατραπεί σε πολυκρυσταλλικά με 35 και 60 παλμούς αντίστοιχα, με ένα μόλις εναποτιθέμενο υμένιο (freshly deposited).

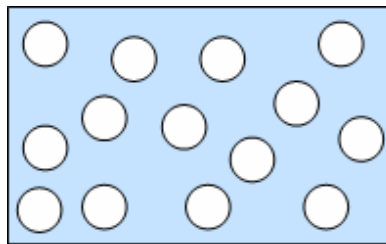
Παρατηρούμε ότι η σκέδαση από φυσαλίδες είναι πολύ μεγαλύτερη στο πολυκρυσταλλικό υμένιο, συγκρινόμενη με αυτή του μόλις εναποτιθέμενου υμενίου. Επιπλέον, ο σχηματισμός/ ανάπτυξη των φυσαλίδων είναι εντονότερος με την αύξηση του βαθμού κρυστάλλωσης. Δηλαδή, με όσο περισσότερους παλμούς γίνει η μετατροπή ενός υμενίου σε πολυκρυσταλλικό, τόσο πιο έντονος είναι ο σχηματισμός των φυσαλίδων. Συνεπώς, συμπεραίνουμε ότι η πολυκρυσταλλικότητα του υμενίου ευνοεί το σχηματισμό των φυσαλίδων.

Με βάση τα πειραματικά μας αποτελέσματα, καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι η θερμική ανόπτηση περιορίζει το σχηματισμό των φυσαλίδων ενώ η πολυκρυσταλλικότητα τον ευνοεί. Στη συνέχεια θα εξετάσουμε ποιοι είναι αυτοί οι πιθανοί παράγοντες που δικαιολογούν την εξάρτηση του εκρηκτικού βρασμού από τη δομή του υμενίου.

### 3.8 Πιθανοί παράγοντες που δικαιολογούν την εξάρτηση του εκρηκτικού βρασμού από τη δομή του υμενίου

Τα μόρια του κάθε υμενίου (freshly deposited, πολυκρυσταλλικό, ανοπτημένο) έχουν διαφορετική διάταξη στο χώρο.

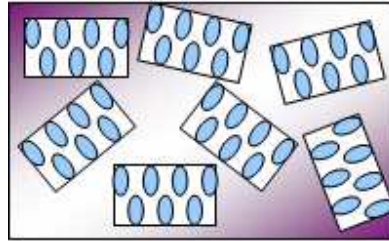
Στα άμορφα υλικά (freshly deposited), τα άτομα δεν έχουν περιοδική διάταξη στο χώρο. Τα freshly deposited υμένια έχουν μεγάλο ελεύθερο όγκο (~10 % του μοριακού όγκου του υγρού)<sup>[16]</sup>, ο οποίος αυξάνει την πιθανότητα να γίνει μετατροπή του υγρού σε αέριο και φυσαλίδες (δηλαδή η αποπροσρόφηση των μορίων στις φυσαλίδες είναι ενεργειακά ευκολότερη) και υπάρχει σχετικά μικρή ενέργεια σύνδεσης. Η μικρή ενέργεια σύνδεσης συντελεί στο να γίνει ευκολότερα η αλλαγή φάσης από το υγρό σε αέριο. Το Σχήμα 3-17 παριστάνει τη δομή ενός μόλις εναποτιθέμενου υμενίου.



Σχήμα 3-17 : Αναπαράσταση της δομής ενός μόλις εναποτιθέμενου γυαλιού. Οι κύκλοι αναπαριστούν τα μόρια της μόλις εναποτιθέμενης ουσίας.

Συνεπώς, συμπεραίνουμε ότι σ' ένα μόλις εναποτιθέμενο υμένιο, ο μεγάλος ελεύθερος όγκος και η σχετικά μικρή ενέργεια σύνδεσης ευνοεί το σχηματισμό των φυσαλίδων.

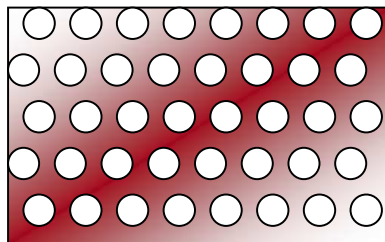
Ένα πολυκρυσταλλικό στερεό αποτελείται από ένα τεράστιο αριθμό μικρών κρυσταλλιτών ή κόκκων με ακανόνιστο σχήμα, ενωμένων μεταξύ τους σ' ένα ενιαίο σώμα. Δηλαδή, ένα πολυκρυσταλλικό υμένιο αποτελείται από πολλούς κρυστάλλους οι οποίοι είναι διατεταγμένοι σε διαφορετικές κατευθύνσεις στο χώρο (έχουν διαφορετικό προσανατολισμό). Αυτό φαίνεται και στο Σχήμα 3-18 που ακολουθεί.



Σχήμα 3-18 : Απεικόνιση της δομής ενός πολυκρυσταλλικού υμενίου.

Όμως, όπως είναι γνωστό, οι ιδιότητες των κρυσταλλικών σωμάτων καθορίζονται από τις ατέλειες στη δομή τους. Συνεπώς, η ύπαρξη ατελειών στα πολυκρυσταλλικά υμενία ευνοεί το σχηματισμό των φυσαλίδων.

Σ' ένα υμένιο που έχει υποστεί θερμική ανόπτηση, τα μόρια που το αποτελούν έχουν μεγάλη ενέργεια σύνδεσης (άρα μεγαλύτερη επιφανειακή τάση  $\sigma$ ) μεταξύ τους, αφού για κάθε μόριο αυξάνεται ο αριθμός των γειτονικών του μορίων (δηλαδή οι αποστάσεις μεταξύ των μορίων είναι μικρότερες). Η δομή ενός θερμικά ανοπτημένου υμενίου παριστάνεται στο ακόλουθο σχήμα.



Σχήμα 3-19 : Απεικόνιση της δομής ενός θερμικά ανοπτημένου υμενίου.

Επειδή ο ρυθμός αποπροσρόφησης προς φυσαλίδες εξαρτάται εκθετικά από την ενέργεια σύνδεσης, οποιαδήποτε μικρή αλλαγή στην ενέργεια σύνδεσης επιφέρει έντονη αλλαγή στο σχηματισμό/ ανάπτυξη των φυσαλίδων.

Συνεπώς, ο σχηματισμός των φυσαλίδων περιορίζεται στα υμενία που έχουν υποστεί θερμική ανόπτηση, λόγω της μεγάλης ενέργειας σύνδεσης.

Συμπεραίνουμε λοιπόν, ότι ο μεγάλος ελεύθερος όγκος μέσα στο μόλις εναποτιθέμενο υμένιο και η ύπαρξη ατελειών στα πολυκρυσταλλικά υμένια ευνοεί το σχηματισμό/ανάπτυξη των φυσαλίδων, ενώ στα υμένια που έχουν υποστεί θερμική ανόπτηση ο σχηματισμός των φυσαλίδων περιορίζεται.

### 3.9 Σημασία της επίδρασης της δομής στο σχηματισμό των φυσαλίδων

Το γεγονός ότι ο εκρηκτικός βρασμός επηρεάζεται από τη δομή του στερεού είναι σημαντικό αφού:

- Αναρρεί την βασική υπόθεση του Classical Nucleation Model, που είναι το βασικό μοντέλο που περιγράφει την κινητική αλλαγών φάσεων. Το κλασσικό αυτό μοντέλο περιγράφει το γεγονός ότι από τη στιγμή που υπάρχει υγρό (λόγω τήξης), θα υπάρξει και σχηματισμός φυσαλίδων, αφού εξάλλου ο χρόνος τήξης είναι της τάξεως των  $\mu\text{s}$  ενώ ο σχηματισμός των φυσαλίδων συμβαίνει πολύ αργότερα, σε χρόνους  $\text{ns}$ . Όμως, από τα πειραματικά μας αποτελέσματα προκύπτει το συμπέρασμα, ότι η ύπαρξη του υγρού δεν εξασφαλίζει την ύπαρξη/ ανάπτυξη φυσαλίδων. Αυτό που προτείνουμε είναι ότι ο σχηματισμός φυσαλίδων στα υγρά που δεν είναι σε θερμοδυναμική ισορροπία, διαφέρει σημαντικά από το σχηματισμό φυσαλίδων στα υγρά που βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία. Επομένως, ο σχηματισμός/ ανάπτυξη των φυσαλίδων επηρεάζεται από τη δομή του στερεού, από το οποίο προήλθε το υγρό στο οποίο θα δημιουργηθούν ή όχι φυσαλίδες. Δηλαδή, η δομή του στερεού καθορίζει σε μεγάλο βαθμό αν θα έχουμε έντονη ή ελάχιστη ανάπτυξη φυσαλίδων (το υγρό έχει “μνήμη” του στερεού από όπου προέρχεται).
- Δείχνει πώς να ελέγξουμε το σχηματισμό των φυσαλίδων σε κλίμακα  $\text{nm}$ . Αυτό είναι σημαντικό, αφού εκτιμάμε ότι οι φυσαλίδες έχουν μέγεθος της τάξης των  $\text{nm}$ . Η φωτοαποδόμηση είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως για την κατασκευή νανοδομών (π.χ. σχηματισμός νανοσωματιδίων κατά τη φωτοαποδόμηση ενός στερεού μέσα σε υγρό).
- Διάφορες εφαρμογές της φωτοαποδόμησης, όπως η τεχνική MALDI και η τεχνική MAPLE, έχουν παρατηρήσει αποκλίσεις στην απόδοση εκτίναξης (μη

επαναληψιμότητα), που τις αποδίδουν σε πολύπλοκους μηχανισμούς, οι οποίοι είναι αμφισβητήσιμοι, π.χ. προβλήματα ιονισμού των βιοπολυμερών. Παρόλ' αυτά, έχουν παρατηρήσει έντονη εξάρτηση του σήματος ιονισμού από τη δομή και συγκεκριμένα το βαθμό κρυσταλλικότητας της μήτρας. Αυτή η μεγάλη εξάρτηση της εκτίναξης του βιοπολυμερούς από τη δομή της μήτρας, υπήρξε ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα στην προσπάθεια ανάπτυξης και βελτιστοποίησης της τεχνικής MALDI. Τα πειραματικά μας αποτελέσματα δικαιολογούν αυτή την εξάρτηση, δείχνοντας ξεκάθαρα ότι ο σχηματισμός/ ανάπτυξη φυσαλίδων που οδηγεί σε εκτίναξη υλικού, επηρεάζεται δραματικά από τη δομή του υλικού.

Συνεπώς, τα αποτελέσματά μας αναδεικνύουν μια πιο θεμελιώδη αιτία που δικαιολογεί τις αποκλίσεις στη διαδικασία εκτίναξης: την **αλλαγή στη δομή**. Η αλλαγή στη δομή είναι ένας καινούριος παράγοντας, ο οποίος δεν έχει ληφθεί υπ' όψιν από τα κλασσικά μοντέλα.





## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Σε αυτό το κεφάλαιο θα ασχοληθούμε με οπτικές τεχνικές για την εξέταση του σχηματισμού των φυσαλίδων και των διαδικασιών που επάγονται από laser κατά την ακτινοβολήση νανοσωματιδίων με υδατικά διαλύματα. Αυτή η εργασία εστιάζεται στις διαδικασίες που επάγονται κατά την ακτινοβολήση πολυμερικών ή μεταλλικών νανοσωματιδίων. Ο κύριος λόγος για την επιλογή των πολυμερικών νανοσωματιδίων, είναι η επίδραση των φωτοχημικών αλλαγών στον εκρηκτικό βρασμό.

Εξετάσαμε διαλύματα νανοσωματιδίων πολυστυρενίου και χρυσού με σκοπό να μελετήσουμε το σχηματισμό ή όχι φυσαλίδων. Μελετήσαμε τις αλλαγές που επάγονται κατά τη μεταβολή διαφόρων παραμέτρων, όπως η πυκνότητα των νανοσωματιδίων. Ελέγξαμε τον τρόπο με τον οποίο μεταβάλλεται το μέγεθος των φυσαλίδων με την εκτενή ακτινοβολήση.

Ο μηχανισμός του σχηματισμού και της ανάπτυξης των φυσαλίδων παραμένει άγνωστος. Πιθανότατα, η παρουσία μικρών ποσοτήτων αερίου στο  $H_2O$  και σε άλλα υγρά, είναι υπεύθυνη για τη χαμηλή ελαστική δύναμη (low tensile strength) που μετριέται σε υγρά κάτω από συνθήκες περιβάλλοντος, πιθανότατα επειδή δρουν ως ετερογενείς πυρήνες για το σχηματισμό φυσαλίδων. Ακόμη, όλες οι αποδείξεις για την υποστήριξη αυτού σχετίζονται με πειράματα / εμπειρία που αποκτήθηκε με την επαγωγή (entailing) μακροσκοπικών φυσαλίδων.

Η χρήση νανοδομών παρέχει μια κατάλληλη προσέγγιση για τη λεπτομερή μελέτη από πολλές πλευρές, της πυρήνωσης και του σχηματισμού των φυσαλίδων. Γι' αυτό το σκοπό εξετάζουμε εδώ το σχηματισμό των φυσαλίδων κατά την ακτινοβολήση μεταλλικών και πολυμερικών νανοδομών / σφαιρών.

Η σύγκριση του σχηματισμού φυσαλίδων κατά την ακτινοβολήση μεταλλικών και πολυμερικών νανοσωματιδίων μπορεί να παρέχει περισσότερες πληροφορίες για το σχηματισμό των φυσαλίδων, όπως η επίδραση της επιφάνειας, του μεγέθους πυρήνωσης κλπ.

Ένας επιπλέον λόγος για το ενδιαφέρον μας κατά την ακτινοβολήση πολυμερικών νανοσωματιδίων, ήταν να εξετάσουμε αν η φωτοαποδόμηση των

νανοσωματιδίων παρουσιάζει κάποιες ιδιαιτερότητες συγκρινόμενη με την φωτοαποδόμηση των συστημάτων μάζας (bulk systems).

Ο δεύτερος σημαντικότερος παράγοντας, είναι ότι η φωτοαποδόμηση / θρυμματισμός (fragmentation) πολυμερικών / οργανικών νανοσωματιδίων εμπεριέχει διαδικασίες (π.χ. φωτοχημικές) που δεν συμβαίνουν σε μεταλλικά νανοσωματίδια.

Σε μια άλλη μελέτη, όπου σωματίδια χρυσού ακτινοβολήθηκαν στα ~ 532 nm, η διάμετρος τους μειώθηκε από 10 nm σε 20 nm. Παράλληλα, το σχήμα των σωματιδίων, αρχικά μη σφαιρικό, έγινε σφαιρικό. Αυτό το φαινόμενο περιορίστηκε κατά την ακτινοβολήση με παλμικό laser και προκλήθηκε από τη θέρμανση των σωματιδίων, μέσα στο πολύ μικρό χρονικό διάστημα της ακτινοβολήσης με το laser.

Μετά από ακτινοβολήση διαλυμάτων PS σε πολύ χαμηλά fluences, στα 248 nm, δεν παρατηρούνται αλλαγές ή χαρακτηριστικά στην χρονικά – αναλυόμενη ανιχνευόμενη δέσμη διέλευσης. Σε υψηλότερα  $F_{LASER}$ , όμως, παρατηρούνται καλά – προσδιορισμένες και ευδιάκριτες αλλαγές σε διαφορετική κλίμακα fluence. Ειδικότερα, στα 20 – 150 mJ/cm<sup>2</sup>, παρατηρείται μια οξεία κορυφή στα ~ 40 – 60 ns. Η ένταση αυτής της κορυφής βρέθηκε να εξαρτάται από το μέγεθος του PS σωματιδίου.

Κατά την ακτινοβολήση σωματιδίων πολυστυρενίου, συγκρινόμενα με μεταλλικές νανοσφαίρες/ σωματίδια, περιμένουμε επιπλέον τις ακόλουθες διαδικασίες / αλλαγές: 1) πάνω από την απορρόφηση (up on absorption), το PS ίσως διαχωρίζεται για να σχηματίσει ασταθή προϊόντα (πιο συγκεκριμένα, βενζόλη (benzene) και/ ή στυρένιο). Σε μεγάλη ποσότητα, αυτά τα προϊόντα είναι υγρά σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά σε μορφή μονομερούς, επειδή δεν είναι διαλυτά στο H<sub>2</sub>O, θα είναι σε αέρια μορφή. 2) Τα αέρια προϊόντων που υπάρχουν μέσα στο υδατικό διάλυμα μπορούν να δράσουν ως πυρήνες φυσαλίδων που ίσως προάγουν την πυρήνωση / ανάπτυξη φυσαλίδων κοντά στο H<sub>2</sub>O που έχει θερμανθεί. 3) συγκρινόμενα με τα μεταλλικά νανοσωματίδια, οι αλλαγές στη σύσταση με διαδοχικούς παλμούς laser, συν το ότι μπορούν να υποστούν θρυμματισμό σε χαμηλότερα fluences, παρουσιάζουν μια εκτίμηση της αναμενόμενης θερμοκρασίας σαν συνάρτηση του μεγέθους. Επίσης, η σκέδαση του φωτός από τα νανοσωματίδια αλλάζει με το μέγεθος.

Για την εξέταση του σχηματισμού των φυσαλίδων, κατά την ακτινοβολήση με UV νανοδομών πολυστυρενίου, το κυριότερο θέμα που μας απασχολεί είναι να

εξετάσουμε πώς οι διαδικασίες που επάγονται από laser, διαφέρουν (τροποποιούνται) καθώς το μέγεθος μειώνεται.

## 4.1 Γενικές γνώσεις για τα νανοσωματίδια

Τα νανοσωματίδια είναι σωματίδια με διαστάσεις  $< 100$  nm. Καθορίζουν τη ζωή μας με τη μορφή συμπλόκων πρωτεϊνών και άλλων συστατικών των κυττάρων, όπως ιοί, κολλοειδή σωματίδια σε πόσιμο νερό, επιφανειακό και θαλασσινό νερό, συσκευασίες ψεκασμού (αεροζόλ), χρησιμοποιούνται σαν χρώματα διασποράς (dispersion colors) και ως κόλλες (adhesives), στη βιομηχανία παίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό χρωστικών και στην παραγωγή καταλυτών. Υπάρχει έντονο επιστημονικό ενδιαφέρον για τα νανοσωματίδια που οφείλεται σε συγκεκριμένες ιδιότητες που βρίσκονται μεταξύ των ιδιοτήτων των μορίων και αυτών των bulk υλικών <sup>[21]</sup>. Τα νανοσυσσωματώματα από ευγενή μέταλλα φανερώνουν ενδιαφέρουσες οπτικές, ηλεκτρονικές και χημικές ιδιότητες, που είναι ανεξάρτητες από το μέγεθος. Τέτοια υλικά (τάξεως nm) έχουν πιθανές εφαρμογές στην ανάπτυξη βιολογικών νανοαισθητήρων και οπτοηλεκτρονικών νανοδιατάξεων <sup>[29]</sup>.

Όταν τα νανοσωματίδια ακτινοβολούνται από στενούς παλμούς, απορροφούν την ακτινοβολία του laser και οι θερμοκρασίες τους αυξάνονται πολύ γρήγορα και ίσως φτάσουν στο κατώφλι σχηματισμού των μικροφουσαλίδων, στο περιβάλλον υγρό μέσο. Αυτό το αποτέλεσμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε θεραπευτικές τεχνικές, όπως η επιλεκτική φωτοθερμόλυση, μέσω επιλεκτικής θερμικής καταστροφής (θανάτου) των καρκινικών κυττάρων, μέσα στα οποία ενσωματώνονται τα απορροφούμενα νανοσωματίδια <sup>[22]</sup>.

Τα νανοσωματίδια χρυσού έχουν μοναδικές ιδιότητες που τα κάνουν πολύ ελκυστικά για διαγνωστικές και θεραπευτικές εφαρμογές. Απορροφούν αποτελεσματικά την ακτινοβολία του laser και μπορούν εύκολα να συνενωθούν με τις επιθυμητές πρωτεΐνες και αντισώματα. Η θέρμανση με laser των νανοσωματιδίων, προσφέρει ένα

σημαντικό πλεονέκτημα: επιλεκτική θέρμανση μόνο των καρκινικών κυττάρων, χωρίς έμμεση καταστροφή των υγιών κυττάρων. Τα αποτελέσματα υπερθέρμανσης που επάγονται από laser γύρω από νανοσωματίδια, ίσως δημιουργήσουν πολλές θεραπευτικές δράσεις μέσω του σχηματισμού μικροφουσαλίδων, που συνοδεύονται από μηχανική τάση και υδροδυναμικές πιέσεις επαγόμενες από laser, που προκύπτουν από την αστραπιαία διαστολή και κατάρρευση των φουσαλίδων. Οι μικροφουσαλίδες που επάγονται από την ακτινοβολία με laser νανοσωματιδίων προσκολλημένων στην κυτταρική μεμβράνη των καρκινικών κυττάρων είναι η κύρια αιτία της καταστροφής και του θανάτου των κυττάρων<sup>[22]</sup>.

Τα νανοσωματίδια χρυσού με διαφορετικές τροποποιήσεις (σφαιρικό, ράβδος, κέλυφος) είναι οι πιο υποσχόμενοι υποψήφιοι για φωτοθερμικούς αισθητήρες, αφού απορροφούν ισχυρά, είναι φωτοσταθερά, μη τοξικά, συνενώνονται εύκολα με αντισώματα ή πρωτεΐνες και έχουν ρυθμιζόμενες οπτικές ιδιότητες. Έχει βρεθεί, ότι η συσσώρευση των νανοσωματιδίων χρυσού σε μια κυτταρική μεμβράνη και ειδικότερα ο σχηματισμός συσσωματωμάτων νανοσωματιδίων χρυσού, οδηγεί σε δραματική αύξηση της αποδοτικότητας του σχηματισμού φουσαλίδων, έχοντας σαν αποτέλεσμα μεγαλύτερη καταστροφή των καρκινικών κυττάρων, σε σχετικά χαμηλές laser fluences των 60 – 80 mJ/cm<sup>2</sup>, το οποίο είναι ασφαλές για τους φυσιολογικούς ιστούς<sup>[23]</sup>.

Ο εκρηκτικός βρασμός έχει μελετηθεί σε πρόσφατα πειράματα με παλμικό laser σε μικροσωματίδια για ιατρικές εφαρμογές, όπως χειρουργική οφθαλμού και φωτοθερμικό θάνατο των κυττάρων και για εφαρμογές στα υλικά, όπως καθαρισμός επιφανειών με steam laser cleaning. Σε αυτά τα πειράματα, το υγρό θερμαίνεται μέσω γρήγορης μεταφοράς θερμότητας από μια στερεή επιφάνεια που ακτινοβολείται με έντονους παλμούς laser<sup>[24]</sup>.

Στο τμήμα βιοτεχνολογίας του Πανεπιστημίου Ράις στο Χιούστον των ΗΠΑ, η ομάδα της Τζένιφερ Γουέστ μελετά τρόπους ραφής των αγγείων και επούλωσης των ιστών, ώστε να μειωθεί ο χρόνος των χειρουργικών επεμβάσεων. Η ομάδα της Γουέστ δημιούργησε μια νανοκόλλα που αποτελείται από σωματίδια χρυσού, τα οποία απορροφούν κάποια μήκη κύματος του φωτός. Αν ενεργοποιηθεί από μια ακτίνα λέιζερ, ενώνει με ακριβή τρόπο ιστούς, όπως γίνεται σήμερα η οξυγονοκόλληση στο σίδηρο.

Η αγγλική εταιρεία QinetiQ Nanomaterials έχει ήδη δημιουργήσει μια μέθοδο για την ενσωμάτωση νανοσωματιδίων αργύρου σε ίνες για διάφορες εφαρμογές, όπως για τον έλεγχο της κακοσμίας των παπουτσιών και των ρούχων, την επένδυση τοίχων και δαπέδων, αλλά κυρίως την παραγωγή πόμολων για πόρτες και αποστειρωμένων υλικών για τα χειρουργεία, ώστε να καταπολεμηθεί η εξάπλωση των ενδονοσοκομειακών λοιμώξεων.

Μια μελέτη που πραγματοποιήθηκε στα Πανεπιστήμια του Τέξας και του Μεξικού, απέδειξε ότι αν αυτά τα «σφαιρίδια» αργύρου επωαστούν σε θερμοκρασία σώματος με τον ιό του AIDS, τον εξολοθρεύουν μέσα σε τρεις ώρες.

Με τη χημειοθεραπεία, το 99% των φαρμάκων που παρέχονται δεν φτάνει στον καρκίνο, ενώ σε αντίθεση οι νανοράβδοι χρυσού μπορούν να εστιάσουν τη θερμότητα στους όγκους <sup>[25]</sup>. Αξίζει να σημειωθεί, ότι ο καρκίνος είναι υπεύθυνος για το 25 % των θανάτων στις αναπτυγμένες χώρες <sup>[30]</sup>.

Χρησιμοποιώντας παλμικό laser (532 nm, 10 ns) σαν πηγή τοπικής θέρμανσης ανιχνεύτηκαν μικροφουσαλίδες σε μέσα που απορροφούν το φως, που προκλήθηκαν τουλάχιστον από δύο μηχανισμούς: θέρμανση του μέσου (πάνω από 300 °C) πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία (hot bubbles) και δράση των αραιωμένων κυμάτων πίεσης (cold bubbles) σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες (30 – 150 °C). Η βιολογική καταστροφή κατά τη διάρκεια της αλληλεπίδρασης laser-ιστού στο επίπεδο του κυττάρου συσχετίζεται με θερμικά φαινόμενα. Ανάμεσα σε αυτά οι φυσαλίδες θεωρούνται ως μία από την πιο γενική αιτία για την καταστροφή του κυττάρου. Οι φυσαλίδες που επάγονται από laser, συνήθως δημιουργούνται λόγω υπερθέρμανσης (hot bubbles) των τοπικά φωτοαπορροφητικών στόχων, πάνω από κρίσιμες θερμοκρασίες (300 °C για το νερό) <sup>[26]</sup>.

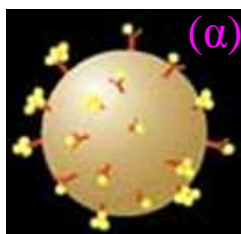
Η επιλεκτική εναπόθεση ενέργειας επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας παλμούς laser, σε ένα μήκος κύματος το οποίο απορροφάται ισχυρά από τα σωματίδια, αλλά όχι από τα κύτταρα και με διάρκεια παλμού που είναι ικανοποιητικά μικρή, για να ελαχιστοποιήσει τη ροή της θερμότητας μακριά από τα σωματίδια που απορροφούν, μια συνθήκη γνωστή ως θερμικός περιορισμός (thermal confinement). Στη δερματολογία, η αφαίρεση με laser των τραυματισμών με χρώματα στο δέρμα (pigmented skin lesions) βασίζεται στην επιλεκτική στόχευση των κυττάρων παραγωγής μελανίνης (melanocytes).

Τα νανοσωματίδια χρυσού έχουν μια ευδιάκριτη κορυφή απορρόφησης κοντά στα 520 nm, όπως περιγράφηκε από το Mie (1908) στη θεωρία του για την απορρόφηση και τη σκέδαση του φωτός από μικρά σωματίδια <sup>[27]</sup>.

Υπάρχουν σημαντικές εφαρμογές του εκρηκτικού βρασμού στη νανοτεχνολογία. Μία από αυτές τις εφαρμογές περιγράφουμε παρακάτω, επειδή θέλουμε να εξηγήσουμε έναν από τους λόγους για τους οποίους ασχοληθήκαμε με νανοσωματίδια.

#### 4.1.1 Επιλεκτική νανοθερμόλυση με laser σε κύτταρα ανθρώπινης λευχαιμίας με μικροφουσαλίδες που παράχθηκαν γύρω από συσσωματώματα με νανοσωματίδια χρυσού.

Χρησιμοποιούνται συσσωματώματα από νανοσωματίδια χρυσού για να δημιουργηθούν μικροφουσαλίδες με σκοπό να σκοτώσουν τα κύτταρα-στόχο. Τα κύτταρα αυτά, είναι κύτταρα ανθρώπινης λευχαιμίας από μυελό των οστών ή αίμα. Η όλη διεργασία γίνεται σε δύο στάδια (Σχήμα 4-1): αρχικά συσσωρεύονται τα νανοσωματίδια γύρω από το καρκινικό κύτταρο και συσσωματώνονται μέσα σε αυτό. Κατά το δεύτερο στάδιο υπάρχει γένεση μικρο- και νανο- φουσαλίδων που επάγονται από το laser γύρω από το συσσωμάτωμα των νανοσωματιδίων. Έτσι, υπάρχει επιλεκτική και άμεση καταστροφή των καρκινικών κυττάρων, χρησιμοποιώντας ένα παλμό laser μήκους κύματος 532 nm σε 0,6 J/cm<sup>2</sup>. Το σημαντικότερο όμως είναι, ότι το ποσοστό των καρκινικών κυττάρων που επιβιώνουν είναι μόνο 0,1 – 1,5 %, ενώ τα φυσιολογικά κύτταρα επιβιώνουν σε ποσοστό ~ 77 – 84 % <sup>[28]</sup>.

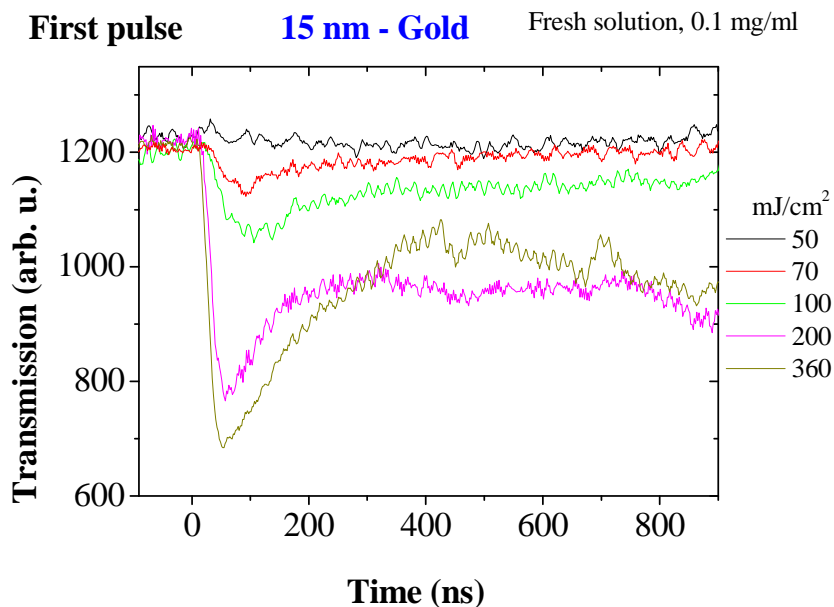


Σχήμα 4-1: Καταστροφή καρκινικών κυττάρων με νανοσωματίδια χρυσού (α) συσσώρευση των νανοσωματιδίων γύρω από το καρκινικό κύτταρο, (β) συσσωμάτωση τους μέσα στο καρκινικό κύτταρο και (γ) σχηματισμός φυσαλίδων με σκοπό τη θανάτωση του κυττάρου.

Γνωρίζοντας αυτές τις εφαρμογές χρησιμοποιήσαμε κι εμείς νανοσωματίδια χρυσού για να εξετάσουμε τη δημιουργία ή όχι φυσαλίδων. Το ίδιο κάναμε και με νανοσωματίδια πολυστυρενίου.

## 4.2 Διαλύματα νανοσωματιδίων χρυσού

Χρησιμοποιώντας διάλυμα νανοσωματιδίων χρυσού πυκνότητας 0,1 mg/ml και ακτινοβολώντας με ένα παλμό σε διάφορες  $F_{LASER}$ , καταγράψαμε σήματα που φαίνονται στο Σχήμα 4-2. Φαίνεται η μεταβολή της έντασης της διερχόμενης δέσμης του HeNe laser ως προς το χρόνο, όπως αυτή ανιχνεύεται από τον φωτοπολλαπλασιαστή. Σε χρόνο  $t = 0$  (που καθορίζεται από φωτοδιόδο), γίνεται η ακτινοβολήση με τον UV παλμό.

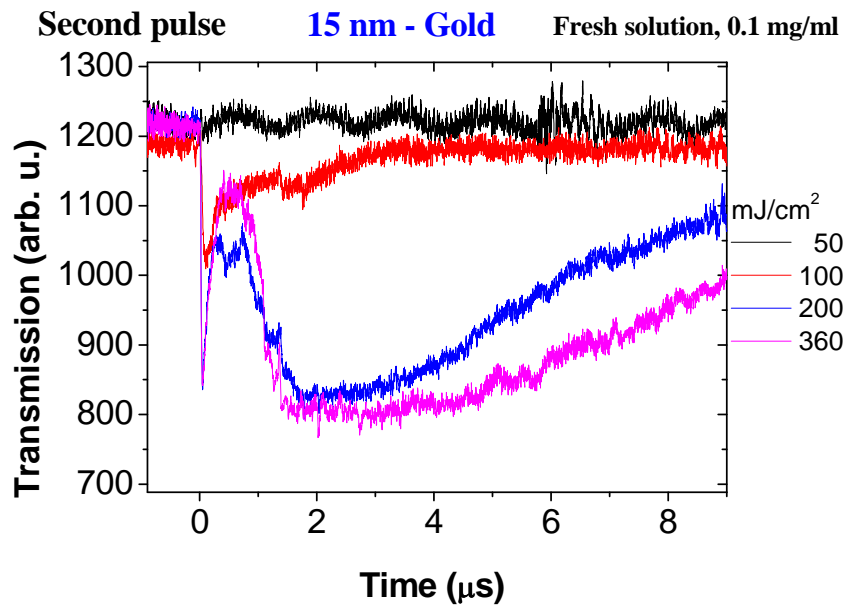


Σχήμα 4-2: Η ένταση της διερχόμενης δέσμης από το υδατικό διάλυμα νανοσωματιδίων Au, για διαφορετικά  $F_{LASER}$ , που καταγράφονται κατά την ακτινοβολήση με τον πρώτο παλμό.

Παρατηρούμε, ότι για fluence  $> 70 \text{ mJ/cm}^2$ , αρχίζει να μειώνεται η ένταση της διερχόμενης δέσμης, σχηματίζοντας μια οξεία κορυφή. Η μείωση της διαπερατότητας παρατηρείται σε χρόνους  $\sim 60 - 100 \text{ nsec}$  μετά τον παλμό. Όσο αυξάνεται η πυκνότητα ενέργειας του laser τόσο η κορυφή αυτή είναι πιο έντονη.

Σε  $\sim 70 \text{ mJ/cm}^2$  συμβαίνει μια οξεία μείωση της έντασης της διερχόμενης δέσμης (σε  $\sim 92 \text{ ns}$ ), η οποία είναι πιο έντονη καθώς αυξάνεται η πυκνότητα ενέργειας του laser. Σε  $F_{\text{LASER}} > 200 \text{ mJ/cm}^2$ , η μέγιστη μείωση της διερχόμενης δέσμης παρατηρείται σε  $\sim 55 \text{ ns}$ .

Όσο μεγαλύτερη η  $F_{\text{LASER}}$ , τόσο περισσότερος χρόνος (από 1 μέχρι μερικά  $\mu\text{s}$ ) χρειάζεται για να αποκτήσει η ένταση του laser ξανά την αρχική της (αυτή που είχε πριν την ακτινοβολήση) τιμή (Σχήμα 4-3). Το πλάτος της μείωσης αυξάνεται με την  $F_{\text{LASER}}$ .



Σχήμα 4-3: Τα σήματα της έντασης της διερχόμενης δέσμης που καταγράφονται μετά την ακτινοβολήση υδατικών διαλυμάτων Au 15 nm.

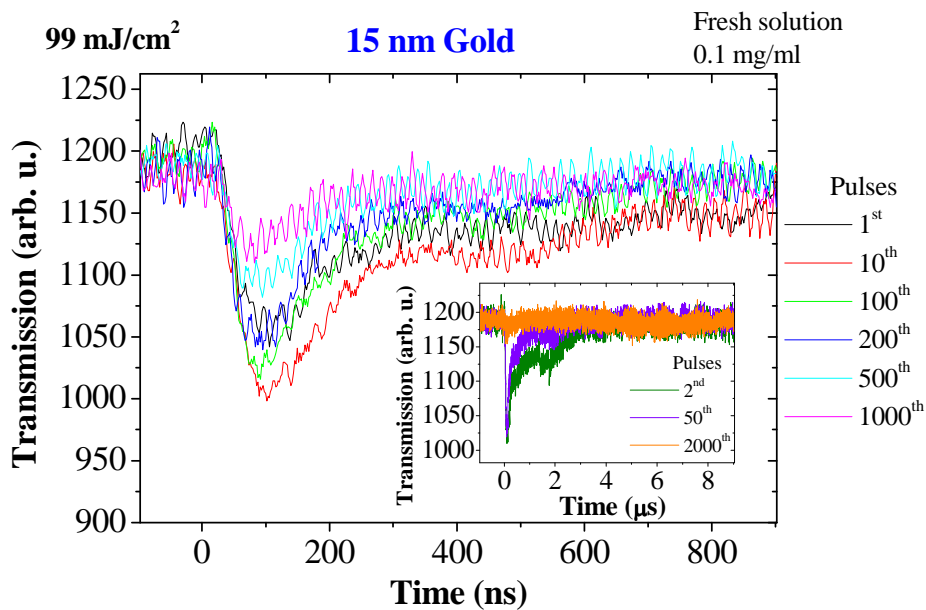


Σε  $F_{\text{LASER}} \geq 70 \text{ mJ/cm}^2$  ο χρόνος για τη μέγιστη μείωση μειώνεται με τον αριθμό των παλμών.



Σχήμα 4-4: Το διάλυμα νανοδοσφαιριδίων Au 15nm που χρησιμοποιήσαμε.

Επίσης, παρατηρούμε ότι η ένταση της διερχόμενης δέσμης, αυξάνεται μετά την ακτινοβόληση διαλυμάτων Au 15nm με διαδοχικούς παλμούς στα  $\sim 100 \text{ mJ/cm}^2$ .



Σχήμα 4-5: Τα σήματα της έντασης της διερχόμενης δέσμης που καταγράφονται μετά την ακτινοβόληση υδατικών διαλυμάτων Au 15nm με διαδοχικούς παλμούς στα  $\sim 100 \text{ mJ/cm}^2$ .

Συνεπώς, παρατηρήσαμε ότι υπάρχει ομοιότητα των σημάτων με τα αντίστοιχα των κρυογονικών υμενίων. Αυτό είναι μια πειραματική ένδειξη για το σχηματισμό φουσαλίδων.

### 4.3 Διαλύματα νανοσωματιδίων πολυστυρενίου

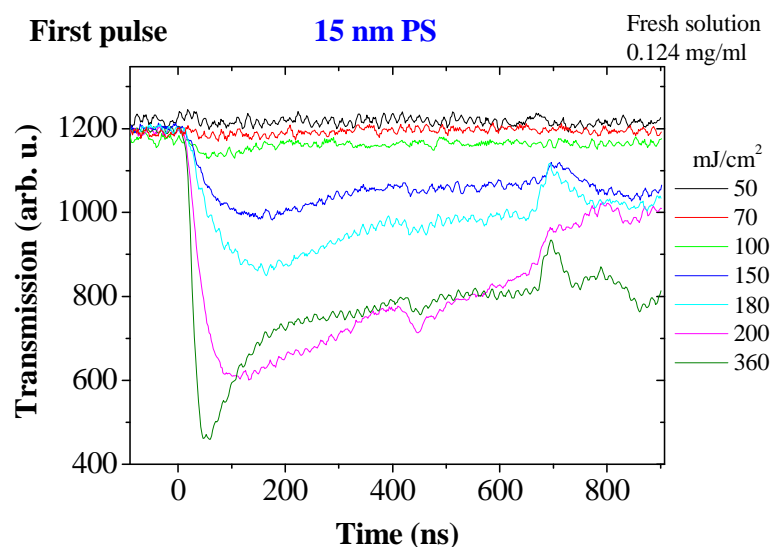
Χρησιμοποιώντας διάλυμα νανοσωματιδίων πολυστυρενίου πυκνότητας 0,124 mg/ml και ακτινοβολώντας με ένα παλμό σε διάφορες  $F_{LASER}$ , πήραμε το παρακάτω διάγραμμα. Το διάλυμα των 15 nm PS είναι διαφανές στο ορατό.

Σε  $F_{LASER} < 100 \text{ mJ/cm}^2$ , δεν παρατηρείται καμία αλλαγή στην ένταση της διερχόμενης δέσμης, μετά από ακτινοβολήση με ένα παλμό σε υδατικό διάλυμα νανοσωματιδίων πολυστυρενίου διαμέτρου 15 nm (Σχήμα 4-6).

Στα  $\sim 100 \text{ mJ/cm}^2$  παρατηρείται μια οξεία μείωση της έντασης της διερχόμενης δέσμης (σε  $\sim 70 \text{ ns}$ ), που είναι πιο έντονη με την αυξανόμενη  $F_{LASER}$ . Επιπλέον, αυξάνει ο ρυθμός της έντασης της μείωσης με τη fluence.

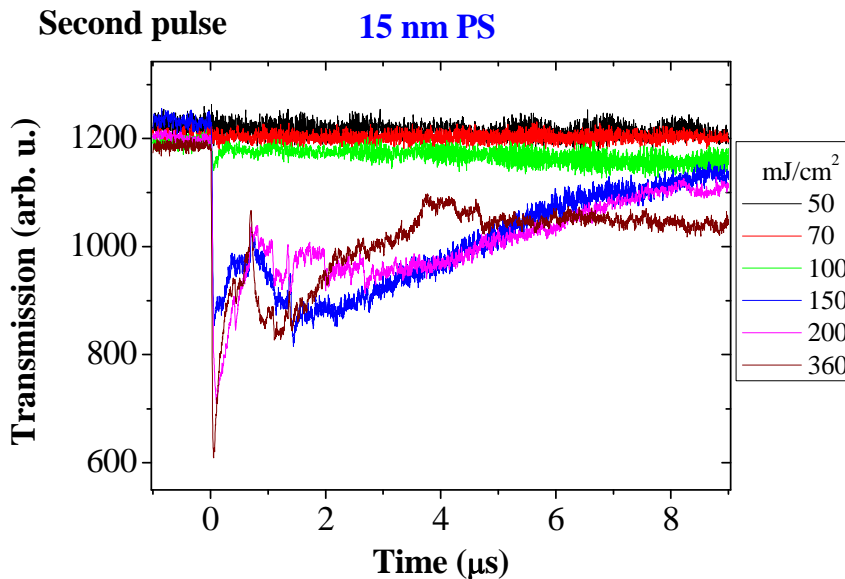
Στην περιοχή  $\sim 150 - 200 \text{ mJ/cm}^2$ , η μέγιστη μείωση της έντασης παρατηρείται στα  $\sim 120 - 150 \text{ ns}$ , αλλά το εύρος της κορυφής είναι μεγαλύτερο, αφού η σκέδαση διαρκεί για εκατοντάδες ns.

Στα  $\sim 360 \text{ mJ/cm}^2$  η κορυφή γίνεται έντονη ξανά (μέγιστη μείωση σε  $\sim 50 \text{ ns}$ ) και η αρχική τιμή της έντασης αποκτάται εκατοντάδες ns αργότερα.



Σχήμα 4-6: Τα σήματα της έντασης της διερχόμενης δέσμης που καταγράφονται μετά την ακτινοβολήση του διαλύματος με τον πρώτο παλμό.

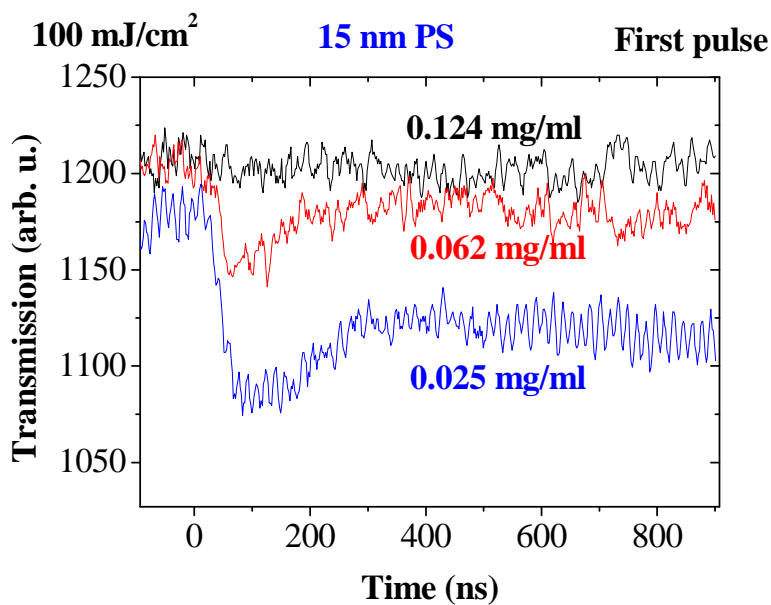
Σε  $F_{\text{LASER}} > 120 \text{ mJ/cm}^2$ , παρουσιάζεται μια δεύτερη μείωση της έντασης της διερχόμενης δέσμης σε  $\sim 1 - 1,5 \mu\text{s}$ . Σε όλες τις περιπτώσεις, η ανιχνευόμενη δέσμη διέλευσης από το ακτινοβολημένο διάλυμα φτάνει στην αρχική της τιμή (πριν την ακτινοβολήση). Αυτό πιθανόν να συμβαίνει, επειδή ακτινοβολείται μόνο ένα μικρό τμήμα του διαλύματος και όχι όλος ο όγκος, έτσι ώστε ο χρόνος στον οποίο αποκτάται η αρχική τιμή της διέλευσης, ίσως δείχνει το χρόνο χαλάρωσης (relaxation time) του διαλύματος. Σε  $F_{\text{LASER}} > 120 \text{ mJ/cm}^2$  η ένταση της διερχόμενης δέσμης επιστρέφει σχεδόν στην αρχική της τιμή σε κλίμακα μερικών εκατοντάδων ns, ενώ σε μεγαλύτερες fluences αυτός ο χρόνος είναι της κλίμακας των  $\mu\text{s}$  και αυξάνει με τη fluence.



Σχήμα 4-7: Τα σήματα της έντασης της διερχόμενης δέσμης που καταγράφονται μετά την ακτινοβολήση του διαλύματος με το δεύτερο παλμό.

Μια άλλη ενδιαφέρουσα παρατήρηση είναι ότι το σήμα των φυσαλίδων που καταγράφεται μετά την ακτινοβολήση με ένα παλμό, γίνεται πιο έντονο καθώς μειώνεται η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων στο διάλυμα (Σχήμα 4-8). Αυτό σημαίνει ότι οι φυσαλίδες δεν σχηματίζονται στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων, επειδή σε αυτή την περίπτωση αναμένουμε το σήμα των φυσαλίδων να αυξάνεται, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση. Επιπλέον, όσο χαμηλότερη είναι η συγκέντρωση στο διάλυμα, τόσο

υπάρχει περισσότερος ελεύθερος χώρος ανάμεσα στα νανοσωματίδια, έτσι ώστε να σχηματιστούν και να αναπτυχθούν φυσαλίδες. Από την άλλη πλευρά, υποθέτοντας ότι ο σχηματισμός φωτοπροϊόντων συμβαίνει στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων, τότε η υψηλότερη συγκέντρωση των νανοσωματιδίων στο διάλυμα έχει σαν αποτέλεσμα πιο έντονο σχηματισμό φωτοπροϊόντων, που δεν φαίνεται να προωθεί το σχηματισμό και ανάπτυξη των φυσαλίδων. Επιπλέον, είναι πιθανότερο ο σχηματισμός των φυσαλίδων να παρατηρείται στο διαλύτη (νερό) και εξαρτάται από τη θερμοκρασία του διαλύτη. Αν η μεταφορά θερμότητας από το νανοσωματίδιο στο διαλύτη μειώνεται για κάποιο λόγο (π.χ. σχηματισμός φωτοπροϊόντων), τότε η θερμοκρασία του διαλύτη μειώνεται και σαν αποτέλεσμα, η ανάπτυξη και ο σχηματισμός των φυσαλίδων γίνεται λιγότερο έντονη.



Σχήμα 4-8: Τα σήματα της έντασης της διερχόμενης δέσμης που καταγράφονται μετά την ακτινοβολία του διαλύματος με ένα παλμό στα 15 nm νανοσωματιδίων PS σε υδατικό διάλυμα, για διαφορετικές πυκνότητες.

Επομένως και στα διαλύματα πολυστυρενίου υπάρχει ένδειξη για το σχηματισμό φυσαλίδων.

Συνεπώς, είναι δυνατή η χρονική παρακολούθηση του σχηματισμού των φυσαλίδων, κατά την ακτινοβόληση νανοσωματιδίων, με μεγάλη χρονική διακριτική ικανότητα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Εξετάσαμε τις μορφολογικές αλλαγές που υφίστανται τα κρυογονικά υμένια όταν ακτινοβολούνται με UV παλμούς laser και την εξάρτηση του εκρηκτικού βρασμού από τη δομή του στερεού.

Για το σκοπό αυτό μελετήσαμε κρυογονικά υμένια, τα οποία είναι απλά μοριακά στερεά που δημιουργούνται μετά από εναπόθεση ατμών απλών οργανικών ενώσεων, σε χαμηλής θερμοκρασίας υπόστρωμα.

Συγκεκριμένα, μελετήσαμε τις αλλαγές που επάγονται κατά την ακτινοβολήση κρυογονικών υμενίων τολουολίου, επειδή το τολουόλιο σχηματίζει γυαλί οπτικά διαφανές στο ορατό, που επιτρέπει την οπτική εξέταση. Παρατηρήσαμε ότι σε χαμηλές fluences υπάρχει σχηματισμός πολυκρυσταλλικού στερεού, σε υψηλότερες τα υμένια υφίστανται θερμική ανόπτηση, ενώ για περιοχές πάνω από το κατώφλι φωτοαποδόμησης έχουμε εκτίναξη υλικού.

Επίσης, εξετάσαμε χρονικά τις μορφολογικές αλλαγές των υμενίων και παρατηρήσαμε μείωση της έντασης της ανακλώμενης/ διερχόμενης δέσμης στα ~ 60 – 200 ns μετά τον παλμό. Επιπλέον, είδαμε παράλληλη αύξηση του σκεδαζόμενου φωτός. Όλα αυτά μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι σχηματίζονται σκεδαστές κατά την ακτινοβολήση με ns laser.

Επίσης, είδαμε ότι το μέγεθος/ αριθμός, ο χρόνος ζωής και ο ρυθμός σχηματισμού των φυσαλίδων αυξάνει με την αύξηση της  $F_{LASER}$ .

Γνωρίζοντας ότι ο εκρηκτικός βρασμός είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός κατά την ακτινοβολήση με ns παλμούς και ακτινοβολώντας σε περιοχές πάνω από το κατώφλι με ένα παλμό, παρατηρήσαμε εκτίναξη του υπερκείμενου υλικού. Άρα, η φωτοαποδόμηση είναι συμβατή με τον εκρηκτικό βρασμό.

Επιπλέον, εξετάσαμε αν υπάρχει κάποια αλλαγή στο σήμα της σκέδασης, όταν ακτινοβολούμε με περισσότερους παλμούς, πάνω και κάτω από το κατώφλι φωτοαποδόμησης. Παρατηρήσαμε ότι πάνω από το κατώφλι υπάρχει σήμα σκέδασης από φυσαλίδες και στους επόμενους παλμούς, ενώ κάτω από το κατώφλι αυξάνεται η ανακλαστικότητα μετά τον πρώτο παλμό, χωρίς όμως να παρατηρείται σήμα ενδεικτικό του σχηματισμού φυσαλίδων. Επομένως, η ανάπτυξη των φυσαλίδων κάτω από το

κατώφλι φωτοαποδόμησης, επηρεάζεται από τις αλλαγές που επέρχονται λόγω της προηγούμενης ακτινοβόλησης.

Εξετάσαμε, επίσης, την επίδραση της θερμικής ανόπτωσης, όπου έχουμε αλλαγή της δομής του υμενίου με θερμικό τρόπο (θέρμανση μέσω αντίστασης). Ακτινοβολώντας υπό τις ίδιες συνθήκες ακτινοβόλησης, ένα θερμικά ανοπτημένο υμένιο και ένα μόλις εναποτιθέμενο υμένιο, παρατηρήσαμε αύξηση της ανακλαστικότητας για το θερμικά ανοπτημένο υμένιο. Όμως, δεν παρατηρήσαμε σχηματισμό φυσαλίδων, παρά μόνο σε εντάσεις υψηλότερες του κατώφλιου. Επομένως, η θερμική ανόπτωση περιορίζει το σχηματισμό φυσαλίδων. Άρα ο εκρηκτικός βρασμός επηρεάζεται από μεταβολές στη δομή.

Ακτινοβολώντας τρία υμένια (ένα μόλις εναποτιθέμενο υμένιο, ένα μόλις εναποτιθέμενο που έχει μετατραπεί σε πολυκρυσταλλικό με 60 και ένα άλλο με 80 παλμούς), υπό τις ίδιες συνθήκες ακτινοβόλησης, παρατηρήσαμε ότι η σκέδαση από φυσαλίδες είναι πολύ μεγαλύτερη στο πολυκρυσταλλικό, συγκρινόμενη με αυτή του μόλις εναποτιθέμενου υμενίου. Επίσης, παρατηρήσαμε ότι ο σχηματισμός των φυσαλίδων είναι εντονότερος με την αύξηση του βαθμού κρυσταλλοποίησης. Ο βαθμός κρυσταλλοποίησης είναι ο αριθμός των παλμών με τον οποίο μετατράπηκε το μόλις εναποτιθέμενο υμένιο σε πολυκρυσταλλικό. Άρα, η πολυκρυσταλλικότητα του υμενίου ευνοεί το σχηματισμό των φυσαλίδων.

Συνεπώς, παρατηρήσαμε διαφορετικές μορφολογικές αλλαγές κατά την ακτινοβόληση των κρυογονικών μοριακών υμενίων, όπως σχηματισμό πολυκρυσταλλικού στερεού, θερμική ανόπτωση/ τήξη και εκρηκτικό βρασμό. Επιπλέον, ο εκρηκτικός βρασμός εξαρτάται από τη δομή του υμενίου. Αυτό είναι σημαντικό αφού έτσι αναιρείται η βασική υπόθεση του κλασσικού μοντέλου που περιγράφει την κινητική αλλαγών φάσεων, αφού σύμφωνα με τα πειραματικά μας αποτελέσματα, ο σχηματισμός/ ανάπτυξη των φυσαλίδων επηρεάζεται από τη δομή του στερεού, από το οποίο προήλθε το υγρό στο οποίο θα δημιουργηθούν ή όχι φυσαλίδες. Επίσης, είναι σημαντική η εξάρτηση του εκρηκτικού βρασμού από τη δομή, αφού σύμφωνα με τις τεχνικές MALDI και MAPLE υπάρχει έντονη εξάρτηση του σήματος ιονισμού από τη δομή της μήτρας. Αυτή η εξάρτηση δικαιολογείται από τα πειραματικά μας αποτελέσματα, αφού δείχνεται

ξεκάθαρα ότι ο σχηματισμός/ ανάπτυξη φυσαλίδων που οδηγεί σε εκτίναξη υλικού, επηρεάζεται δραματικά από τη δομή του υλικού.

Από πειράματα που έγιναν με διαλύματα νανοσωματιδίων πολυστυρενίου και χρυσού, παρατηρήσαμε ότι είναι δυνατή η χρονική παρακολούθηση της δυναμικής του σχηματισμού των φυσαλίδων, κατά την ακτινοβόληση νανοσωματιδίων με μεγάλη χρονική διακριτική ικανότητα.





## Βιβλιογραφία - Παραπομπές

1. R. Srinivasan and B. Braren, Chem.Rev.1989, 89, 1303-1316
2. Ανδρέου Ευφροσύνη, Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, “Μελέτη φωτοχημικών διεργασιών κατά τη nanosecond φωτοαποδόμηση doped πολυμερών με φασματοσκοπία φθορισμού”, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης (2001)
3. Σελίμης Αλέξανδρος, Μεταπτυχιακή Εργασία, “Η εξέταση της επίδρασης του μοριακού βάρους στη UV φωτοαποδόμηση PMMA”, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Κρήτης (2006)
4. Μιχαλάκου Αμαλία, Μεταπτυχιακή Διατριβή, “Χαρακτηρισμός διαδικασιών κατά την ακτινοβόληση μοριακών υποστρωμάτων με UV παλμούς Laser”, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Κρήτης (2003)
5. Κοκκινάκη Όλγα, Μεταπτυχιακή Διατριβή, “Οπτική εξέταση μορφολογικών αλλαγών κατά την UV ακτινοβόληση Van der Waals υμενίων”, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Κρήτης (2004)
6. S. Georgiou and A. Koubenakis, Chem.Rev. 103, 349 (2003)
7. A. Koubenakis, PhD thesis, “UV laser ablation of molecular cryogenic films”, University of Crete (2002)
8. Εισαγωγή στη Φυσική των Ημιαγωγών, Π.Τζανετάκης, 1998
9. Φυσικοχημεία Τόμος I, Atkins P.W., Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης
10. NIST Chemistry Webbook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)
11. F. Hillenkamp, M. Karas, International Journal of Mass Spectrometry, 200, 71, (2000)
12. K. Tanaka, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida, T. Yoshida, 1987. In Proc. 2<sup>nd</sup> Japan China Joint Symp., Mass Spectrometry, p. 185, Osaka
13. A. Miotello, R. Kelly, Appl.Phys.A 69, S67-S73 (1999)
14. E. N. Οικονόμου, Ασκήσεις Στατιστικής Φυσικής και Θερμοδυναμικής, 1<sup>η</sup> έκδοση, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης (1995)
15. Metastable liquids: Concepts and Principles, Debenedetti P., Princeton University Press: Princeton, NJ 1996
16. K. Ishii, H. Nakayama, T. Okamura, M. Yamamoto, T. Hosokawa, J. Phys. Chem. B, 107, 876-881 (2003)
17. O. Kokkinaki, S. Georgiou, Dig. J of Nanomat. and Biostruct. vol. 2, No. 2, 221-241, (2007)
18. C. Alba, L. E. Busse, D. J. List, C. A. Angell, J. Chem. Phys., 92, 617-624 (1990)
19. M. Hatase, M. Hanaya, T. Hikima, M. Oguni, J. Non-Cryst. Sol. 307-310, p 257-263 (2002)
20. M. D. Ediger, C. A. Angell, S.R. Nagel, J. Phys. Chem., 100, 13200-13212, (1996)
21. D. Horn, J. Rieger, Angew. Chem. Int. Ed., 40, 4330 – 4361, (2001)
22. V. P. Zharov, R. R. Letfullin, E. N. Galitovskaya, J. Phys. D: Appl. Phys., 38, 2571 – 2581, (2001)
23. R. R. Letfullin, C. Joenathan, T. F. George, V. P. Zharov, Nanomedicine, 1(4), 473 – 480, (2006)

24. V. Kotaidis, C. Dahmen, G.v. Plessen, F. Springer, A. Plech, *J. Chem. Phys.*, 124, 184702 (2006)
25. MIT Tech Talk, vol. 53, no. 24, pg 4, (2009)
26. D. O. Lapotko, E. Lukianova, *Int. J. Heat Mass. Transf.*, 48, 227 – 234, (2005)
27. C. M. Pitsillides, E. K. Joe, X. Wei, R. R. Anderson, C. P. Lin, *Biophys. J.*, 84, 4023 – 4032, (2003)
28. D. O. Lapotko, E. Lukianova, A. A. Oraevsky, *Lasers in Surg. and Medic.* 38, 631-642, (2006)
29. P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B*, 106, 7729 – 7744 (2002)
30. P.K. Jain, I. H. El – Sayed, M. A. El – Sayed, *Nanotoday*, vol. 2, no. 1, (2007)

