

Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Μικροηλεκτρονικής - Οπτοηλεκτρονικής

Μεταπτυχιακή Διατριβή

**ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ
ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ
ΜΕ UV ΠΑΛΜΟΥΣ LASER**

ΜΙΧΑΛΑΚΟΥ ΑΜΑΛΙΑ

Επιβλέπων Ερευνητής: Δρ. Σ. Γεωργίου

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2003

Στους γονείς μου

Οι ευχαριστίες που γράφονται στην αρχή κάθε μεταπτυχιακής διατριβής δεν είναι τυπικά καθιερωμένες, αλλά αποτελούν μια αναγνώριση της προσπάθειας που έκαναν κάποια συγκεκριμένα άτομα όλο αυτό τον καιρό.

Καταρχήν, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Κ. Φωτάκη, ο οποίος μου έδωσε την ευκαιρία να γνωρίσω από κοντά τα εργαστήρια των laser. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω βαθύτατα τον επιβλέποντα ερευνητή, Δρ. Σάββα Γεωργίου, ο οποίος καθ' όλη την διάρκεια της διατριβής μου, μου έδειξε εμπιστοσύνη, ήταν πάντα δίπλα μου για να με βοηθήσει σε οποιαδήποτε δυσκολία και να μου δώσει θάρρος όταν τα πράγματα δεν πήγαιναν και τόσο καλά. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κ. Τζανετάκη και κ. Αναστασιάδη που δέχτηκαν μαζί με τον Δρ. Γεωργίου να συμμετέχουν στην τριμελή επιτροπή του μεταπτυχιακού μου διπλώματος.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα εκείνα τα άτομα τα οποία συνέβαλλαν στην προσπάθεια που έκανα για να τελειώσω το μεταπτυχιακό. Τον Γιάννη Λαμπράκη που μου έμαθε όλα τα μυστικά του συστήματος, χωρίς την βοήθειά του, δεν θα μπορούσα να αντεπεξέλθω, τον Αντώνη Κουμπενάκη για τις γνώσεις του, τον Αποστόλη Εγγλέζη για την βοήθεια του με το laser, την παρέα του meeting room για τις καταπληκτικές στιγμές που ζήσαμε στο ΙΤΕ, η οποία περιλαμβάνει την Αντωνία Μπονάρου, Μαρία Σπυριδάκη, Γιάννη Μπούνο, Κλειώ Λακιωτάκη, Βασιλεία Ζορμπά, Μαρία Μασαούτη. Φυσικά αναφέρω ξεχωριστά την Όλγα Κοκκινάκη, με την οποία είχα μια εξαιρετική συνεργασία σε όλη την διάρκεια του εργαστηρίου.

Ευχαριστώ επίσης την Αθηνά Μαστρογιαννίδου, την Μαρία Καλύβα και τον Παντελή Μυγιάκη για όλα τα κρασιά που ήπιαμε.

Θα ήθελα επιπλέον να ευχαριστήσω τους παλιούς φίλους που μου έδωσαν δύναμη να συνεχίσω: την Ειρήνη Κεσκίνη, τον Περικλή Γαβαλά, τον Σπύρο Μουρμούρη, τον Στράτο Καπάκο και την Γιάννα Σταματάκη με την οποία μαζί ξεκινήσαμε αυτό το project πριν πολύ καιρό.

Τελειώνοντας, θα ήθελα να τονίσω πως τίποτα δεν θα μπορούσα να καταφέρω εάν δεν είχα την αμέριστη συμπαράσταση και στήριξη των δικών μου ανθρώπων, της οικογένειάς μου και του Βασίλη, οι οποίοι με ώθησαν στο να ακολουθήσω το μεταπτυχιακό αυτό, παρ' όλες τις δύσκολες στιγμές που περάσαμε. Χωρίς την βοήθειά τους, και ειδικά του πατέρα μου, δεν θα τα έβγαζα πέρα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1 – Εισαγωγή	1
1.1 Η τεχνική MALDI.....	2
1.2 Φωτοαποδόμηση μοριακών υποστρωμάτων – Τα Van der Waals υμένια.....	4
1.2.1 Προβλήματα στην μελέτη των μηχανισμών ablation.....	4
1.2.2 Πλεονεκτήματα της μελέτης των Van der Waals υμενίων.....	6
1.3 Βασικά χαρακτηριστικά της αποδόμησης.....	7
1.4 Προτεινόμενοι μηχανισμοί φωτοαποδόμησης.....	9
1.4.1 Φωτοθερμικός μηχανισμός	9
1.4.2 Φωτομηχανικός μηχανισμός.....	10
1.4.3 Φωτοχημικός μηχανισμός.....	11
1.4.4 Explosive boiling (εκρηκτικός βρασμός).....	12
1.5 Προηγούμενες μελέτες φωτοαποδόμησης Van der Waals υμενίων.....	14
1.6 Σκοπός – Σύνοψη της παρούσας διατριβής.....	17
Κεφάλαιο 2 – Πειραματικές διατάξεις και τεχνικές	19
2.1 Οπτική εξέταση κρυογονικών υμενίων.....	19
2.1.1 Σύστημα εισαγωγής (inlet system).....	20
2.1.2 Θάλαμος εναπόθεσης.....	21
2.2 Μελέτη κινητικών κατανομών των αποπροσροφούμενων σωματιδίων.....	24
2.3 Πειραματικές τεχνικές.....	27
2.3.1 Προσδιορισμός του χρόνου πτήσης μορίων στον φασματογράφο μάζας.....	28
Κεφάλαιο 3 – Κινητικές κατανομές αποπροσροφούμενων σωματιδίων	30
3.1 Κρούσεις μετά την αποπροσρόφηση των σωματιδίων.....	31
3.1.1 Μοντέλο υπερηχητικής εκτόνωσης (supersonic expansion model).....	31
3.1.2 Σχηματισμός περιοχής Knudsen.....	33

3.1.3 Μοντέλα που λαμβάνουν υπόψη διαδικασίες πριν την αποπροσρόφιση.....	34
3.2 Αποτελέσματα.....	34
3.2.1 Καθαρά συστήματα (neat systems).....	35
3.2.2 Μείγματα.....	39
(α) $(\text{CH}_3)_2/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	39
(β) $\text{C}_{10}\text{H}_{22}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	41
3.3 Ανάλυση αποτελεσμάτων.....	41
3.3.1 Πάνω από το κατώφλι αποδόμησης.....	41
3.3.2 Χαρακτηριστικά των κινητικών κατανομών των προσμίξεων.....	43
3.3.3 Κάτω από το κατώφλι – Καθαρά συστήματα.....	47
Κεφάλαιο 4 – Οπτική παρατήρηση του explosive boiling.....	49
4.1 Αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων.....	50
4.1.1 Χρονική εξέλιξη των αλλαγών.....	52
4.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων.....	59
4.3 Εξάρτηση σημάτων από διαδοχικούς παλμούς.....	64
Κεφάλαιο 5 – Θεωρητικός υπολογισμός του explosive boiling.....	67
5.1 Φασικά διαγράμματα – Βασικές έννοιες θερμοδυναμικής.....	67
5.2 Ομογενής πυρήνωση.....	70
5.2.1 Μαθηματική περιγραφή.....	71
5.3 Αποτελέσματα θεωρητικών υπολογισμών.....	73
5.3.2 Αποτελέσματα υπολογισμών.....	75
Κεφάλαιο 6 – Συμπεράσματα.....	81
Παράρτημα.....	83
Βιβλιογραφία – Παραπομπές.....	88

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Με τον όρο φωτοαποδόμηση (ablation) χαρακτηρίζεται η απομάκρυνση (εκτίναξη) μακροσκοπικής ποσότητας υλικού κατά την ακτινοβολήση στερεών και υγρών με παλμούς laser υψηλής έντασης (απομάκρυνση υλικού που αντιστοιχεί σε nm έως και μm)¹.

Η φωτοαποδόμηση έχει ένα πολύ μεγάλο εύρος εφαρμογών τόσο στην βιομηχανία, στην βιολογία, ιατρική κτλ. Οι εφαρμογές του ablation έχουν περιγραφεί με λεπτομέρεια στην βιβλιογραφία, οπότε δεν παρατίθενται εδώ περαιτέρω λεπτομέρειες (εκτός από την τεχνική MALDI στην παράγραφο 1.1). Επιγραμματικά, οι εφαρμογές του ablation είναι:

- Βιομηχανικές τεχνικές, όπως συγκολλίσεις και διάνοιξη οπών μεγέθους έως και nm^{2-5}
- Κατεργασία υλικών για εναπόθεση λεπτών υμενίων (Pulsed Laser Deposition – PLD)⁶⁻⁷
- Βιοϊατρικές, όπως εγχειρήσεις με laser (ablation σε βιολογικούς ιστούς, όγκους και οδοντικό υλικό) με σημαντικότερες τις επεμβάσεις στο μάτι⁸
- Καθαρισμός με laser (ανεπιθύμητα σωματίδια από ημιαγωγούς κατά το στάδιο παρασκευής, καθαρισμός έργων τέχνης κτλ.)⁹⁻¹²
- Μελέτη βιομορίων στην αναλυτική χημεία (MALDI)^{13,14}
- Κατασκευή νανοδομών οι οποίες έχουν οδηγήσει σε μικρότερες και ασύγκριτα ταχύτερες μικροηλεκτρονικές διατάξεις¹⁵.

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 την διαμόρφωση του υποστρώματος, απομακρύνοντας μη επιθυμητό υλικό. Σε κάθε περίπτωση, η φωτοαποδόμηση παρουσιάζει το πλεονέκτημα της μικρομετρικής ακρίβειας στο αφαιρούμενο βάθος με σχετικά μικρή θερμική ή άλλη καταστροφή (degradation) στο εκτινασσόμενο ή στο εναπομένον 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 κτλ.

Παρόλο που οι εφαρμογές του ablation είναι ευρέως διαδεδομένες, διάφορα ερωτήματα που αφορούν το laser ablation παραμένουν άγνωστα. Αν και στην περίπτωση μετάλλων και ημιαγωγών, οι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης με ns παλμούς έχουν εν γένει διευκρινιστεί, δεν ισχύει το ίδιο και για την περίπτωση των μοριακών υποστρωμάτων (MALDI, πολυμερή, ιστοί κτλ). Για τα υλικά αυτά, όπως περιγράφεται περαιτέρω, **ακόμη και οι βασικοί μηχανισμοί που ευθύνονται για την εκτίναξη του υλικού με ns παλμούς παραμένουν αμφίβολοι**, ενώ συγχρόνως η πολυπλοκότητά τους καθιστά την πειραματική εξέταση εξαιρετικά δύσκολη. Οι κυριότεροι λόγοι για την δυσκολία προσδιορισμού των μηχανισμών στην περίπτωση των μοριακών υποστρωμάτων αναφέρεται στην επόμενη παράγραφο. Γι' αυτό το σκοπό, στην παρούσα μελέτη, χρησιμοποιούνται τα λεγόμενα *κρυογονικά ή van der Waals υμένια*, υμένια δηλαδή που σχηματίζονται κατά τη συμπύκνωση ατμών χημικών ενώσεων σε ψυχρό υπόστρωμα (θερμοκρασία υγρού N₂). Τα υμένια αυτά, όπως αναφέρεται παρακάτω, έχουν πολλές ομοιότητες με τα MALDI υποστρώματα και αποτελούν ένα πρότυπο σύστημα-μοντέλο, με πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλα συστήματα, για τη μελέτη του φαινομένου.

Πέρα από τις σημαντικές εφαρμογές του, η κατανόηση των μηχανισμών της φωτοαποδόμησης είναι πολύ σημαντική και από επιστημονικής πλευράς. Όπως θα φανεί και στην μελέτη αυτή, είναι η θερμοδυναμική, η φωτοφυσική και η φωτοχημεία γιατί το UV ablation εμπεριέχει συγχρόνως υψηλές θερμοκρασίες, την δημιουργία μεγάλου αριθμού διεγερμένων ηλεκτρονικών καταστάσεων, την δημιουργία μεγάλων πιέσεων κτλ. Όλες οι φυσικές διεργασίες που γίνονται υπό αυτές τις συνθήκες διαφέρουν πολύ από την καθιερωμένη φωτοφυσική, οπότε η μελέτη του ablation μπορεί να δώσει πληροφορίες για τέτοιες ακραίες καταστάσεις.

Για να κατανοήσουμε ακριβέστερα τα βασικότερα ερωτήματα που προκύπτουν κατά το ablation θα παρουσιαστεί μια συγκεκριμένη εφαρμογή του - η τεχνική MALDI.

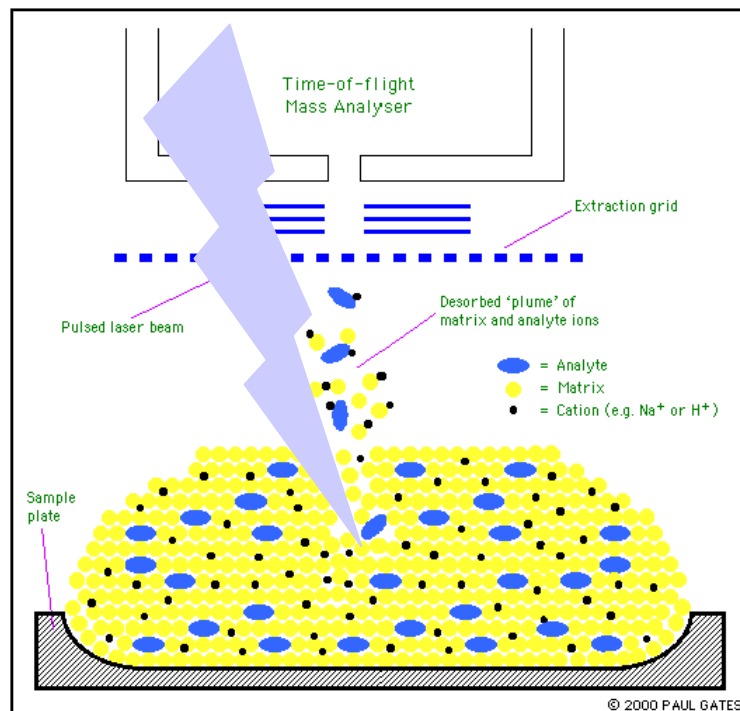
1.1 Η Τεχνική MALDI

Η τεχνική MALDI (matrix-assisted laser desorption/ionization) αποτελεί μια από τις σπουδαιότερες αναλυτικές τεχνικές της Χημείας. Σ' αυτήν την τεχνική, UV παλμοί laser χρησιμοποιούνται για την εκτίναξη από την συμπυκνωμένη στην αέρια φάση μακρομορίων και βιοπολυμερών, όπως πρωτεΐνες και αμινοξέα, μέσα από μήτρες¹⁶. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι τα μακρομόρια έρχονται στην αέρια φάση **με μικρή έως ελάχιστη καταστροφή**.

Συνοπτικά, η τεχνική MALDI συνίσταται στην διάλυση του προς εξέταση δείγματος (όπως ένζυμα, πρωτεΐνες, τμήματα DNA) το οποίο δεν απορροφά στο μήκος κύματος της ακτινοβολίας σε διάλυμα κατάλληλης οργανικής ουσίας (DHB-dihydroxybenzoic acid) που όμως απορροφά. Κατά την ακτινοβόληση του μίγματος, μόρια της διαλυμένης ουσίας εξέρχονται στην αέρια κατάσταση με ελάχιστη διάσπαση. Στην συνέχεια, επέρχεται ο ιονισμός των εκτινασσόμενων μορίων, για να γίνει εφικτή η ανίχνευση τους και γίνεται με δυο τρόπους: είτε με ταυτόχρονη αποπροσρόφηση και ιονισμό από τον αρχικό προσπίπτον παλμό του laser, είτε 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.

Οι βασικότερες εφαρμογές της τεχνικής MALDI είναι η ανίχνευση μεταλλικών στοιχείων και μικρών οργανικών μορίων σε βιολογικά δείγματα, η φασματοσκοπική ανίχνευση σημαντικών βιολογικών συστημάτων όπως το DNA και RNA καθώς και η ανάλυση διαλυτών χημικών πολυμερών.

Ωστόσο, παρά τις σπουδαίες εφαρμογές της τεχνικής, ο μηχανισμός της δεν είναι ακόμη αρκετά κατανοητός, με αποτέλεσμα να χρησιμοποιείται εμπειρικά. Η επιλογή της μήτρας του εξεταζόμενου συστήματος γίνεται σύμφωνα με τα παρακάτω κριτήρια:



Σχήμα 1.1 Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής MALDI

- Να απορροφά την ακτινοβολία. Η απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας του laser από τα μόρια που τη συνιστούν έχει σαν αποτέλεσμα την ταχεία εναπόθεση ενός μεγάλου ποσού ενέργειας μέσα στο σύστημα μήτρα-αναλύτη. Αυτό οδηγεί σε μια “εκρηκτική διάσπαση” (disintegration) ενός μικρού όγκου του συστήματος αυτού και στην απελευθέρωση, στην αέρια φάση, μορίων αναλύτη (αλλά και της στερεάς μήτρας), με μικρή μόνο εσωτερική διέγερση.
- Να απομονώνει τα μόρια του αναλύτη. Ο πολύ μεγαλύτερος όγκος και μάζα των μορίων της μήτρας έχει σαν αποτέλεσμα το διαχωρισμό του κάθε μορίου του αναλύτη από τα υπόλοιπα, ελαττώνοντας μ’ αυτό τον τρόπο τις ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους, και διευκολύνοντας την αποπροσρόφηση μεμονωμένων μορίων αντί συσσωματωμάτων.
- Να συμμετέχει στον ιονισμό των μορίων του αναλύτη. Τα ιόντα που παράγονται κατά τη διαδικασία της MALDI είναι, γενικά, περισσότερο “ημι-μοριακά” ιόντα, παρά ρίζες κατιόντων (radical cations). Αυτά τα ημι-μοριακά ιόντα είναι κατιονισμένα σωμάτια, όπως πρωτονιομένα ($M-H^+$) ή αλκαλιωμένα (π.χ. $M-Na^+$) μοριακά ιόντα (protonated or alkalinated molecular ions). Πολύ λίγα πράγματα είναι γνωστά γι’ αυτά. Προς το παρόν, θεωρείται ότι η μήτρα παίζει ενεργό ρόλο στην πρωτονίωση (protonation), μέσω φωτοδιέγερσης ή φωτοϊονισμού των μορίων της μήτρας, που ακολουθείται από μεταφορά πρωτονίων στα μόρια του αναλύτη. Όσο για τα αλκαλιωμένα ιόντα, αυτά, πιθανόν να είναι παράγωγα αντιδράσεων ιόντων-μορίων στην αέρια φάση.

Είναι προφανές ότι το βασικότερο ερώτημα που τίθεται στην τεχνική MALDI είναι, το πως, **μία ιδιαίτερα ευαίσθητη ένωση, καταφέρνει να εξαχθεί στην αέρια κατάσταση χωρίς διάσπαση.** Διάφοροι μηχανισμοί έχουν προταθεί για να εξηγήσουν το χαρακτηριστικό αυτό. Αυτό έχει και πρακτική σημασία, μια και θα καθιστούσε ευκολότερη και καλύτερα ελεγχόμενη τη συστηματική εφαρμογή της τεχνικής MALDI και του φαινομένου της φωτοαποδόμησης γενικότερα.

1.2 Φωτοαποδόμηση Μοριακών Υποστρωμάτων – Τα Van der Waals Υμένια

1.2.1 Προβλήματα στη Μελέτη των Μηχανισμών Ablation

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η κατανόηση των μηχανισμών της εκρηκτικής αποδόμησης με UV ακτινοβολία είναι σημαντικής, ή και καθοριστικής σημασίας για τη βελτιστοποίηση των υπαρχόντων εφαρμογών ή και την ανάπτυξη νέων. Όμως, λόγω της πολυπλοκότητας του ίδιου του φαινομένου, υπάρχουν, όσον αφορά τον καθορισμό των μηχανισμών φωτοαποδόμησης, πολλές αμφισβητήσεις και διαφωνίες. Οι κυριότεροι δυσκολίες που παρουσιάζουν αυτές οι μελέτες των μηχανισμών προκύπτουν και από την πολυπλοκότητα των υποστρωμάτων, και από την πολυπλοκότητα των ίδιων των διαδικασιών καθώς και από την ποσότητα του εκτινασσόμενου υλικού.

Όσον αφορά τα υποστρώματα, η δομή των ενώσεων που χρησιμοποιούνται ως μήτρες στο MALDI είναι ιδιαίτερα πολύπλοκη από χημικής πλευράς. Ως εκ τούτου, είναι δύσκολο να γίνει λεπτομερής παρακολούθηση και πιστοποίηση των χημικών αλλαγών που επιφέρει η UV αποδόμηση. Ακόμη και αν προσδιοριστούν ορισμένα προϊόντα, δεν είναι σίγουρο ότι έχουν προσδιοριστεί στο σύνολό τους και όλες οι πιθανές φωτοχημικές αλλαγές. Επίσης, η φωτοχημεία/φυσική των πολυμερών δεν είναι μελετημένη σε μεγάλο βαθμό. Επομένως, δεν υπάρχει αρκετή πληροφορία για την ανάλυση των παρατηρούμενων αλλαγών και, κυρίως, για τους μηχανισμούς διάχυσης της ενέργειας. Τέλος, η εκρηκτική αποδόμηση πολυμερών απαιτεί ακτινοβολία σε σχετικά υψηλές εντάσεις laser. Σαν αποτέλεσμα τούτου, έχουμε την πιθανότητα πολυφωτονικών διεργασιών ή άλλα φαινόμενα κορεσμού της απορρόφησης κ.λ.π., τα οποία δυσκολεύουν περαιτέρω την κατανόηση των μηχανισμών.

Οι δυσκολίες που προκύπτουν από τις διαδικασίες εκτίναξης είναι οι εξής: λόγω των χρησιμοποιούμενων υψηλών εντάσεων laser, η απορρόφηση φωτός είναι μη-γραμμική, οπότε, υπάρχει δυσκολία επακριβούς προσδιορισμού της ενέργειας που απορροφάται από το υμένιο και έχει ως αποτέλεσμα την εκτίναξη. Επίσης, γίνονται παράλληλα με όλες τις υπόλοιπες διαδικασίες και φωτοχημικές αλλαγές (π.χ. θραύση), οπότε είναι δύσκολο να διαχωρισθεί η συνεισφορά και η σημασία τους από αυτή των υπόλοιπων φαινομένων. Τέλος, οι τεχνικές εξέτασης του υλικού που απομένει στο υπόστρωμα επηρεάζονται από την αλλοιωμένη μορφολογία της ακτινοβολημένης περιοχής, οπότε τα φασματοσκοπικά σήματα επηρεάζονται.

Τέλος, η εξέταση του εκτινασσόμενου υλικού εισάγει δύο επιπλέον βασικά προβλήματα: η ποσότητα υλικού που εκτινάσσεται κατά τη διάρκεια του παλμού απορροφά επιπλέον φωτόνια στην αέρια φάση, οπότε μπορούν τα μόρια αυτά να υποστούν περαιτέρω διασπάσεις κλπ., και επιπλέον λόγω της μεγάλης ποσότητας της τα μόρια υφίστανται πολυάριθμες συγκρούσεις, οι οποίες διαφοροποιούν σημαντικά τις κινητικές κατανομές τους από αυτές που είχαν αρχικά. Και για τους δύο αυτούς λόγους, γίνεται

φανερό ότι η συσχέτιση των κινητικών κατανομών των αποπροσροφούντων σωματίων με τις διεργασίες που έγιναν στα υμένια, κατά την ακτινοβολήση, είναι εξαιρετικά δύσκολη.

1.2.2 Πλεονεκτήματα της Μελέτης των van der Waals Υμενίων

Είναι προφανές από τα προηγούμενα ότι η λεπτομερειακή εξέταση των διαφόρων αυτών πιθανών μηχανισμών απαιτεί τη χρήση όσο το δυνατόν απλούστερων συστημάτων/στερεών. Τα απλούστερα από αυτά θα ήταν στερεά πολύ απλών ενώσεων. Όμως, τέτοιες ενώσεις, όπως το NO, το βενζόλιο κλπ., είναι, συνήθως, αέρια ή υπό υγρή μορφή, σε συνθήκες περιβάλλοντος. Για το λόγο αυτό, στρεφόμαστε στη χρήση των van der Waals υμενίων, δηλαδή υμενίων που σχηματίζονται από τη συμπύκνωση αερίων ή ατμών ενώσεων σε υπόστρωμα το οποίο έχει ψυχθεί σε χαμηλή θερμοκρασία (υγρού N₂, 77 K). Τα van der Waals υμένια παρέχουν τα εξής πλεονεκτήματα για τη μελέτη των μηχανισμών αποπροσρόφησης και ειδικά του ablation γιατί:

- α) Οι εξασκόμενες μεταξύ των μορίων δυνάμεις είναι πολύ ασθενείς, του van der Waals, διπόλου-διπόλου τύπου. Αυτό συνεπάγεται ότι η δομή των ενσωματωμένων μορίων διαφοροποιείται ελάχιστα από εκείνη που έχουν στην αέρια κατάσταση. Αυτό προσφέρει το σημαντικό πλεονέκτημα ότι η επίδραση της στερεάς κατάστασης επί της φωτοφυσικής των μορίων μπορεί να εξεταστεί και να συσχετιστεί άμεσα με τις μελέτες στην αέρια κατάσταση.
- β) οι ενώσεις που συνιστούν τα υμένια είναι σχετικά απλές και με επίσης σχετικά απλή φωτοφυσική/χημεία. Μπορούμε, μάλιστα, να βρούμε ενώσεις που δεν παρουσιάζουν σημαντική φωτοδιάσπαση ή αντιδραστικότητα και, κατ' αυτό τον τρόπο, να διαχωρίσουμε τις φωτοχημικές διεργασίες που γίνονται κατά το ablation από άλλους μηχανισμούς.
- γ) μπορούμε να φτιάξουμε υμένια διαφόρων ουσιών ή μιγμάτων και σε όποια συγκέντρωση ουσιών επιθυμούμε. Έτσι, μπορούμε να αλλάζουμε κατά συστηματικό τρόπο συγκεκριμένες ιδιότητες των υμενίων, για να εξετάσουμε την επίδραση αυτών των ιδιοτήτων του στερεού στο μηχανισμό αποπροσρόφησης και στη φωτοφυσική των ενσωματωμένων ενώσεων.
- δ) η δομή των υμενίων μπορεί να ποικίλει από άμορφη έως ημικρυσταλλική, είτε από τις συνθήκες εναπόθεσης, είτε από θερμική ανόπτηση (thermal annealing). Αυτό δίνει την δυνατότητα μελέτης της επίδρασης της δομής στους μηχανισμούς φωτοαποδόμησης καθώς και την κατασκευή υμενίων με καλές οπτικές ιδιότητες για τα πειράματα οπτικής παρακολούθησης της φωτοαποδόμησης.

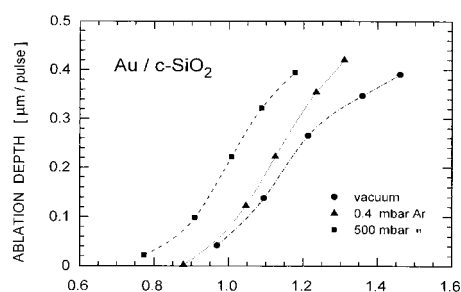
δ) τέλος, η μελέτη των κρυογονικών υμενίων σχετίζεται άμεσα με την τεχνική MALDI. Λόγω της ομοιότητας που παρουσιάζουν, ως προς τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες, με τις μήτρες που χρησιμοποιούνται στην τεχνική αυτή, τα κρυογονικά υμένια παρέχουν τη δυνατότητα εξέτασης των μηχανισμών της. Πράγματι, μελέτες έχουν δείξει ότι το ablation των κρυογονικών υμενίων παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με την τεχνική MALDI.

Οπότε, τα van der Waals υμένια αποτελούν ιδανικά συστήματα για τη μελέτη των μηχανισμών αλληλεπίδρασης φωτός-στερεάς κατάστασης.

1.3 Βασικά χαρακτηριστικά της φωτοαποδόμησης

Όπως ήδη αναφέρθηκε παραπάνω, το κυριότερο ερώτημα είναι το πως κατά την φωτοαποδόμηση φωτοευαίσθητης ένωσης καταφέρνει να εξαχθεί στην αέρια φάση χωρίς διάσπαση. Έως τώρα έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες ώστε να κατανοηθούν οι διαδικασίες οι οποίες ευθύνονται για αυτό και έχουν προκύψει κάποια βασικά περιγραφικά χαρακτηριστικά του φαινομένου.

- Η διαδικασία της φωτοαποδόμησης χαρακτηρίζεται από ένα συγκεκριμένο “κατώφλι” έντασης laser. Σε εντάσεις κάτω από αυτό, παρατηρείται αφαίρεση απειρολάχιστου πάχους υλικού (< 0.05 μm ανά παλμό). Όταν όμως αυτό ξεπεραστεί, το βάθος αφαίρεσης (etch depth) ανά παλμό αυξάνεται έντονα με την ένταση του laser.
- Το κατώφλι αυτό εξαρτάται κυρίως από τη δομή του υλικού-στόχου και το συντελεστή απορρόφησής του στα μήκη κύματος ακτινοβολήσης.
- Όταν η ένταση του laser F , είναι μόλις πάνω από το κατώφλι,



Σχήμα 1.2 Εξάρτηση βάθους υλικού (μm) που αφαιρείται ανά παλμό, κατά την ακτινοβολήση υμενίου Au πάνω σε υπόστρωμα από κρύσταλλο quartz σαν συνάρτηση της έντασης ενός KrF-

το βάθος αφαίρεσης d , ανά παλμό, μεταβάλλεται λογαριθμικά με αυτή

$$d \propto \ln \left(\frac{F}{F_{th}} \right) \quad (1.1)$$

όπου F_{th} είναι η ένταση-κατώφλι. Με την αύξηση της έντασης, η σχέση αυτή μεταβάλλεται, από λογαριθμική, σε σχεδόν γραμμική:

$$d \propto (F - F_0) \quad (1.2)$$

όπου F_0 είναι μια χαρακτηριστική ένταση laser συνήθως μεγαλύτερη από το κατώφλι. Μια χαρακτηριστική καμπύλη εξάρτησης του βάθους του αποτυπώματος από την ένταση του laser δίνεται στο Σχ. 1.2. **Πάντως, το επακριβές σχήμα της εξάρτησης διαφοροποιείται αρκετά από υλικό σε υλικό και ανάλογα με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται. Επιπλέον, υπάρχουν και διάφορες πειραματικές παράμετροι (όπως ο αριθμός παλμών) που επηρεάζουν το σχήμα της εξάρτησης.**

- Το φαινόμενο του UV ablation όταν πραγματοποιείται στον αέρα συνοδεύεται και από ένα ακουστικό
- Κατά την εκρηκτική αποδόμηση σχηματίζεται πληθώρα φωτοπροϊόντων, η φύση και η ποσότητα των οποίων είναι σε άμεση εξάρτηση με το υλικό, το μήκος κύματος και την ένταση ακτινοβολίας.
- Μια τυπική θερμοκρασία που επιτυγχάνεται κατά τη διάρκεια της φωτοαποδόμησης σε συστήματα όπως τα πολυμερή είναι περίπου 800 °C. Η θερμοκρασία αυτή παρατηρείται να αυξάνεται με την ένταση ακτινοβολίας. Γενικά, η αναπτυσσόμενη θερμοκρασία διαφέρει σε άλλα συστήματα (π.χ. MALDI μήτρες, υγρά).
- Οι τυπικές ταχύτητες των προϊόντων του UV laser ablation κυμαίνονται από 10³ m/s μέχρι 10⁴ m/s. Ενώ η ποσότητα του υλικού που αφαιρείται είναι σε άμεση εξάρτηση με την προσπίπτουσα ένταση ακτινοβολίας, η κατανομή των ταχυτήτων εξαρτάται ελάχιστα από αυτή την παράμετρο. Επίσης, είναι κυρίως κάθετη προς την επιφάνεια του ακτινοβολούμενου υποστρώματος.

- Η ταχύτετη έναρξη της διαδικασίας εκτίναξης του υλικού, σε συνδυασμό με την πολύ μεγάλη ταχύτητα εκτίναξης, οδηγεί στο σχηματισμό ενός διαστελλόμενου αερίου όγκου (plume) από προϊόντα του ablation κατά τη διάρκεια του παλμού laser.

1.4 Προτεινόμενοι Μηχανισμοί Φωτοαποδόμησης

Παρόλο που τα προηγούμενα χαρακτηριστικά της φωτοαποδόμησης είναι κοινά για όλα τα συστήματα που έχουν μελετηθεί, υπάρχουν σημαντικές άλλες διαφοροποιήσεις ανάλογα με την φύση του υποστρώματος (π.χ. χωρική σύσταση, κρυσταλλική δομή) οπότε ο ακριβής μηχανισμός ακόμη παραμένει αντικείμενο εντατικής έρευνας και επιστημονικής διαμάχης. Με βάση τις μέχρι τώρα θεωρητικές και πειραματικές μελέτες, έχουν προταθεί διάφοροι πιθανοί μηχανισμοί οι οποίοι και θα παρουσιαστούν στην συνέχεια.

1.4.1 Φωτοθερμικός

Στον φωτοθερμικό μηχανισμό, η ηλεκτρονική και/ή η δονητική ενέργεια των μορίων θεωρείται ότι μετατρέπεται γρήγορα (psec) σε θερμική ενέργεια στην συμπηκνωμένη φάση. Η βασική ιδέα είναι αρκετά απλή, θεωρώντας ότι η θερμοκρασία στο στερεό αυξάνει σύμφωνα με τον τύπο

$$\Delta T = \frac{a F_{LASER}}{\rho C_p} \quad (1.3)$$

όπου a (cm^{-1}), C_p (J/mol K), ρ (mol/cm^3) είναι ο συντελεστή απορρόφησης, η θερμοχωρητικότητα και η πυκνότητα των μορίων αντίστοιχα και F_{laser} (mJ/cm^2) η πυκνότητα ενέργειας. Ο αριθμητής του κλάσματος του παραπάνω τύπου εκφράζει την ενέργεια που απορροφάται από το σύστημα ανά μονάδα όγκου του στόχου οπότε αναμένεται μια αύξηση στο σήμα αποπροσρόφησης η οποία θα προκύπτει από την εξίσωση των Clausius-Clapeyron. Σύμφωνα με αυτή, ο ρυθμός αποπροσρόφησης είναι

$$-\frac{dN}{dt} = A \cdot e^{-\frac{E_{des}}{R(T_0 + B F_{LASER})}} \quad (1.4)$$

και αποτελεί μια συνάρτηση ως προς το F_{laser} , οπότε δεν υπάρχει κατώφλι στο ablation. Ο θερμικός μηχανισμός μπορεί και εξηγεί αρκετά ικανοποιητικά αρκετά χαρακτηριστικά του ablation όπως:

- την εκθετική, περίπου, αύξηση του σήματος (ποσού υλικού που απομακρύνεται) σαν συνάρτηση της έντασης του laser. Η εκθετική αυτή αύξηση θεωρείται, εν γένει, μια από τις σημαντικότερες ενδείξεις υπέρ του θερμικού μηχανισμού.

- τη γενική παρατήρηση ότι, εν γένει, υποστρώματα με μικρή ενέργεια συνοχής (cohesive energy) έχουν μικρότερο κατώφλι αποδόμησης (όταν γίνεται διόρθωση για διαφορές στο συντελεστή απορρόφησης)
- Παρατήρηση ανομοιομορφίας της περιοχής που ακτινοβολήθηκε η οποία πολλές φορές μοιάζει με λιωμένη. Η παρατήρηση λιωμένης περιοχής είναι συνηθισμένη για υποστρώματα που απορροφούν μέτρια στο μήκος κύματος της ακτινοβολίας, αλλά όχι για την περίπτωση αυτών που απορροφούν ισχυρά. Επίσης, πολλές φορές έχει παρατηρηθεί σχηματισμός φυσαλίδων και άλλων ελαττωμάτων (defects) στο υλικό, τα οποία επηρεάζουν την μορφή του υποστρώματος. Οπότε οι μορφολογικές αλλαγές είναι ένδειξη ενός θερμικού μηχανισμού, αλλά συγχρόνως επηρεάζονται από τις οπτικές και άλλες ιδιότητες των υλικών οπότε δεν μπορούν να θεωρηθούν ως απόδειξη.

Από την άλλη πλευρά όμως, ο θερμικός μηχανισμός δεν μπορεί να εξηγήσει τα πιο βασικά χαρακτηριστικά του ablation, όπως για παράδειγμα **πως είναι δυνατόν στην τεχνική MALDI να παρατηρείται εκτίναξη πρωτεϊνών τη στιγμή που πρόκειται για μόρια με ελάχιστη ή και μηδενική τάση ατμών. Και, πολύ περισσότερο, πως είναι δυνατόν τέτοιες, εξαιρετικά ευαίσθητες θερμικά, πρωτεΐνες, να εκτινάσσονται χωρίς καταστροφή.** Για παράδειγμα, η θερμική αποπροσρόφηση ενώσεων τέτοιου μεγέθους και αλληλεπίδρασης, θα αποκτούσε θερμοκρασίες περίπου 800 – 1000 °C, είναι όμως φανερό ότι σε τέτοιες θερμοκρασίες, σε πρωτεΐνες αποκλείεται να διατηρούν την δομή τους.

1.4.2 Φωτομηχανικός μηχανισμός

Σε πολλές περιπτώσεις, έχει παρατηρηθεί μαζική εκτίναξη υλικού σε ενέργειες πολύ χαμηλότερες από αυτές που απαιτούνται για εξαέρωση (vaporization). (π.χ. σε υγρά, πολυμερή, βιολογικούς ιστούς κ.ά.)

Ως πιθανή εξήγηση έχει προταθεί ο φωτομηχανικός μηχανισμός ο οποίος προκαλείται από τάσεις (stresses) λόγω ακτινοβόλησης της περιοχής από laser. Η ταχύτατη και μεγάλη αύξηση της θερμοκρασίας του υλικού, σαν συνέπεια της ακτινοβόλησης, συνεπάγεται πολύ γρήγορη διαστολή της περιοχής οπότε το γύρω 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 τάσεων αυτών γίνεται σημαντικό όταν η χρονική διάρκεια του προσπίπτοντος παλμού τ_p είναι μικρότερη από τον χαρακτηριστικό χρόνο

μηχανικής ισορροπίας του απορροφούντος όγκου τ_s οπότε η θέρμανση του συστήματος γίνεται σχεδόν υπό σταθερό όγκο με αποτέλεσμα την ανάπτυξη υψηλής θερμοελαστικής πίεσης. Συνήθως αυτή η κατάσταση ορίζεται σαν stress confinement και μπορεί να εκφραζεται από τη σχέση^{17,18}

$$\tau_p \leq \tau_s \sim L_p / v_s \quad (1.5)$$

όπου v_s είναι η ταχύτητα του ήχου στο ακτινοβολούμενο υλικό και L_p το βάθος εισχώρησης της ακτινοβολίας laser σε αυτό. Το αρχικό κύμα πίεσης ανακλάται στην πάνω επιφάνεια του υλικού και γίνεται εντατό με αποτέλεσμα την μηχανική διάσπαση του υλικού στην ακτινοβολημένη περιοχή και την εκτίναξη μεγάλων κομματιών, οπότε στο stress confinement δημιουργούνται μεγαλύτερα και περισσότερα cluster από ότι στο thermal confinement.

1.4.3 Φωτοχημικός μηχανισμός

Σύμφωνα με τον φωτοχημικό μηχανισμό, η φωτοαποδόμηση σχετίζεται με την διάσπαση των χημικών δεσμών και τον σχηματισμό φωτοπροϊόντων. Κατά μια απλή εκδοχή στον φωτοχημικό μηχανισμό θεωρείται ότι η εκτίναξη του υλικού από τα μοριακά συστήματα συμβαίνει όταν ο αριθμός των διασπώμενων δεσμών ξεπερνά μια κρίσιμη τιμή

$$N_D(z) = \eta \times \frac{\sigma N F_{LASER}(z)}{h\nu} \geq N_D^{cr} \quad (1.6)$$

όπου η είναι η κβαντική απόδοση της διάσπασης και N η ολική πυκνότητα των κέντρων απορρόφησης. Παρόλα αυτά δεν υπάρχει κάποιο ξεκάθαρο κριτήριο για τον καθορισμό των διασπώμενων δεσμών.

Μια παραλλαγή του φωτοχημικού μηχανισμού είναι ότι τα θραύσματα που ελευθερώνονται κατά τη φωτόλυση σχηματίζουν αέρια προϊόντα (π.χ. CO₂, CH₄ κ.λ.π) με απόσπαση H, O ή άλλων μικρών ομάδων από τα γειτονικά μόρια του υλικού. Σε αυτή την περίπτωση, η εκτίναξη του υλικού αποδίδεται στις δυνάμεις που εξασκούν τα αέρια αυτά στο υπερκείμενο υλικό, καθώς διαστέλλονται.

Ο φωτοχημικός μηχανισμός έχει, βασικά, προταθεί για να εξηγήσει την παρατήρηση ότι, σε αριθμό συστημάτων (οργανικά υγρά και πολυμερή) δεν υπάρχει ένδειξη λωσίματος ή άλλων μορφολογικών αλλαγών, καθώς επίσης, το κατώφλι αποδόμησης δε συμβαδίζει με άλλες θερμοδυναμικές ιδιότητες των ενώσεων αυτών.

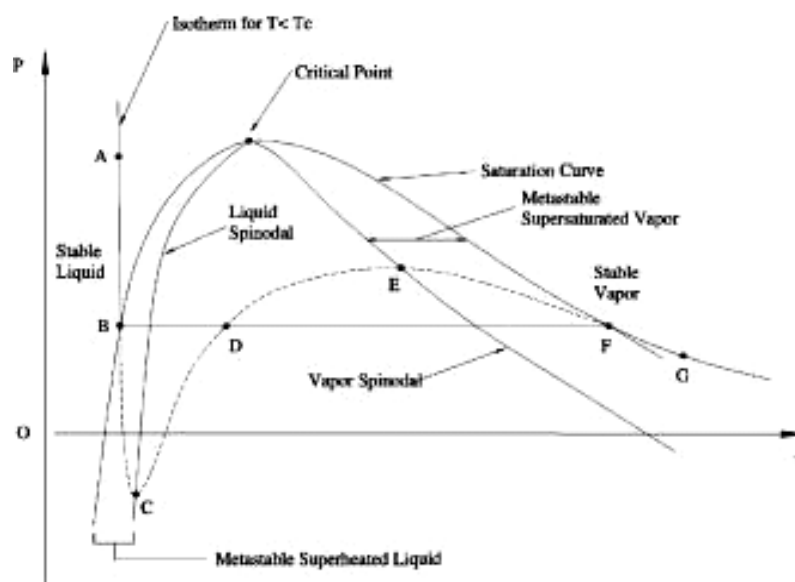
Η ερώτηση της ισχύος ή όχι του φωτοχημικού μηχανισμού έχει εξετασθεί εκτενώς στην περίπτωση των πολυμερών, αλλά μέχρι στιγμής δεν υπάρχει σαφής ένδειξη υπέρ αυτού, ακόμη και σε αυτά τα υποστρώματα.

1.4.4 Explosive boiling (εκρηκτικός βρασμός)

Έχει προταθεί ότι τα χαρακτηριστικά της φωτοαποδόμησης μπορούν να αντιστοιχούν σε μια αλλαγή φάσης εκτός ισορροπίας, η οποία ονομάζεται explosive boiling - εκρηκτικός βρασμός. Σε αυτή την περίπτωση, εισάγεται άλλο ένα κριτήριο που μπορεί να καθορίσει ότι η εκτίναξη του υλικού γίνεται λόγω θερμικής αποπροσρόφησης ή λόγω της φωτοαποδόμησης, δηλαδή ο ρυθμός σχηματισμού ομογενών φυσαλίδων ανταγωνίζεται τον ρυθμό εξαέρωσης (evaporative cooling).

Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με την θερμοδυναμική Gibbs υπάρχουν δυο όρια για την συμπυκνωμένη φάση: η binodal γραμμή η οποία είναι η καμπύλη ισορροπίας (P,T) για το υγρό και το αέριο, και η spinodal γραμμή η οποία είναι το σύνορο της θερμοδυναμικής σταθερότητας της υγρής φάσης. Η spinodal καμπύλη καθορίζεται από το

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (1.7)$$



Σχήμα 1.3 Spinodal καμπύλες και μετασταθείς περιοχές σε ένα P-V διάγραμμα.

Μεταξύ αυτών των συνοριακών συνθηκών υπάρχει μια περιοχή μετασταθούς (υπέρθερμου) υγρού. Στην spinodal καμπύλη, η υγρή φάση δεν είναι σταθερή και το

σύστημα “αυθόρμητα” διασπάται σε αέρια και υγρή φάση, δηλαδή μόρια αερίου και σταγονίδια.

Επίσης, η μετασταθής κατάσταση μπορεί να εκφραστεί και με όρους φράγματος δυναμικού για τον σχηματισμό φυσαλίδων, οι οποίες είναι απαραίτητες για τον βρασμό. Ο σχηματισμός τους οδηγεί το σύστημα σε αύξηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs. Μια δεδομένη μετασταθής κατάσταση στο σημείο (P_0, T) μπορεί να επιτευχθεί αυξάνοντας την θερμοκρασία πάνω από την θερμοκρασία βρασμού, οπότε σε αυτή την περίπτωση, η αλλαγή της ενέργειας Gibbs θα είναι

$$\Delta G_k = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\rho_v \Delta H_{vap} \beta)^2} \quad (1.8)$$

όπου ρ_v είναι η πυκνότητα του κορεσμένου αερίου, ΔH_{vap} είναι η αλλαγή της ενθαλπίας στο σημείο (P_0, T_0) και $\beta = (T - T_0)/T_0$ είναι η σχετική υπερθέρμανση του συστήματος. Θεωρώντας στάσιμη κατάσταση, ο ρυθμός σχηματισμού φυσαλίδων είναι

$$J = J_o \exp(-\Delta G_k / k_B T) \quad (1.9)$$

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα προηγούμενα, για την περίπτωση της φωτοαποδόμησης, παρατηρείται ότι για μικρούς ρυθμούς θέρμανσης, δεν συμβαίνει σημαντική υπερθέρμανση του υλικού, αφού πρακτικά όλη η θερμική ενέργεια καταναλώνεται για τον σχηματισμό φυσαλίδων (συνήθως βρασμός). Αντίθετα, για μεγάλους ρυθμούς θέρμανσης, παρόμοιους με αυτούς που επιτυγχάνονται χρησιμοποιώντας laser, ο χρόνος που απαιτείται για τον σχηματισμό και την διάχυση των φυσαλίδων είναι πολύ μεγαλύτερος, 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 “εκρηκτικής” εξάτμισης (phase explosion) σε υψηλές ενέργειες. Αυτή η “εκρηκτική εξάτμιση” έχει σαν αποτέλεσμα την αυθόρμητη διάσπαση του εκτινασόμενου plume σε ένα σύστημα δύο φάσεων, το οποίο αποτελείται από μόρια αερίου και υγρά σταγονίδια. Πιο αναλυτικά η θεωρία του explosive boiling αναφέρεται στο κεφάλαιο 3.

1.5 Προηγούμενες Μελέτες Φωτοαποδόμησης van der Waals Υμενίων

Στα μέσα της δεκαετίας του '80, υπήρξε έντονο ενδιαφέρον για τη χρήση τεχνικών μοριακής δυναμικής σε συνδιασμό με τεχνικές φασματοσκοπίας μάζας για την εξέταση της

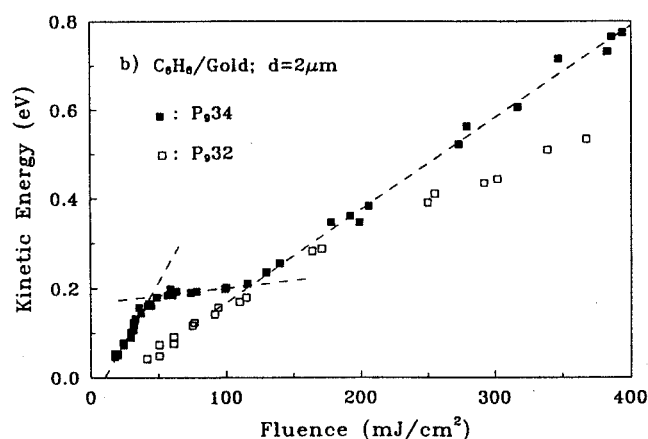
φωτοφυσικής και της φωτοχημείας μορίων προσροφημένων σε επιφάνειες και για το πως αυτή διαφοροποιείται από την αντίστοιχη στην αέρια φάση, όπου και είχε εξετασθεί εκτενώς με ανάλογες τεχνικές. Στο πλαίσιο αυτό^{19,20}, καθορίστηκε ότι σε χαμηλές εντάσεις laser αποπροσροφούνται μόνο θραύσματα (φωτοπροϊόντα) και διεγερμένα μόρια, οπότε υπάρχει μοριακή επιλεκτικότητα κατά την διαδικασία της αποπροσρόφησης, δηλαδή αποπροσροφώνται μόνο τα επιφανειακά διεγερμένα μόρια. Για παράδειγμα, σε μίγμα CH₂I₂ και NH₃ και για χαμηλές εντάσεις laser (το οποίο δεν απορροφά στο μήκος κύματος της ακτινοβολίας) αποπροσροφώνται μόνο θραύσματα CH₂I και I και σχεδόν καθόλου NH₃. Επιπροσθέτως, οι κινητικές κατανομές των αποπροσροφώντων σωματιδίων είναι ανεξάρτητες από την ένταση του laser (F_{laser}) ενώ η ένταση του σήματος αποπροσρόφησης έχει γραμμική εξάρτηση από το F_{laser} . Αυτή η κατανομή αποδίδεται σε μοριακή αποπροσρόφηση, δηλαδή οφείλεται σε απωστικές δυνάμεις που αναπτύσσονται ανάμεσα στην φωτοδιεγερμένη κατάσταση και σε γειτονικά μόρια.

Σε υψηλότερες εντάσεις laser, παρατηρείται μεγαλύτερη αποπροσρόφηση των πατρικών μορίων και το φαινόμενο αυτό ονομάστηκε «εκρηκτική αποπροσρόφηση». Σ' αυτή τη περίπτωση δεν παρατηρείται μοριακή επιλεκτικότητα, σε αντίθεση με τις χαμηλότερες εντάσεις laser, οι κινητικές κατανομές των αποπροσροφούμενων σωματιδίων είναι πολύ μεγαλύτερες και μάλιστα αυτές οι κατανομές δεν μπορούν να περιγραφούν από την κατανομή Maxwell. Οι Domen, Chuang ήταν οι πρώτοι που ανέφεραν ότι η φωτοαποδόμηση πολυμερών θυμίζει «εκρηκτική αποπροσρόφηση» και μάλιστα πρότειναν ότι πρέπει να είναι θερμικής φύσεως. Σε μελέτες που πραγματοποίησε ο Sibener²¹ πάνω σε κρυογενή υμένα NO παρατηρήθηκε ότι σε υψηλές εντάσεις οι κινητικές κατανομές των αποπροσροφώντων σωματιδίων να γίνονται πιο γρήγορες και στενές. Η αλλαγή αυτή αποδόθηκε στο γεγονός ότι, σε αυτές τις εντάσεις εκτινάσσεται μεγάλη ποσότητα υλικού με αποτέλεσμα να σχηματίζεται υπερηχητική δέσμη. Καμιά άλλη μηχανιστική σημασία δε δόθηκε σε αυτή την αλλαγή. Εκ των υστέρων, όπως δείχνεται περαιτέρω, στη πραγματικότητα, η αλλαγή αυτή είναι χαρακτηριστική του ablation.

Σε μελέτες της ομάδας του Leone²²⁻²⁵, μελετήθηκαν τα χαρακτηριστικά των κινητικών κατανομών καθώς και οι κατανομές της εσωτερικής ενέργειας των μορίων που αποπροσροφήθηκαν κατά την ακτινοβόληση κρυογενών υμενίων. Παρατηρήθηκε ότι κατά την φωτοαποδόμηση διαφόρων στερεών, τα μόρια που εκτινάχθηκαν ήταν κινητικά γρήγορα, αλλά δονητικά και περιστροφικά αργά. Οπότε κατά την φωτοαποδόμηση η εκτίναξη των μορίων έχει τα χαρακτηριστικά μιας υπερηχητικής δέσμης, όπου λόγω του μεγάλου αριθμού των κρούσεων ανάμεσα στα εκτινασσόμενα μόρια, ενέργεια μεταφέρεται από τους εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας στους κινητικούς.

Η ίδια ομάδα, στη μελέτη των Cl_2/Xe υμενίων²⁶⁻²⁹, έδειξε ότι τα συστατικά ενός μίγματος παρουσιάζουν διαφορές στις κινητικές τους ενέργειες. Οι διαφορές αυτές βρέθηκαν να εξαρτώνται από τη συγκέντρωση των υμενίων στις δύο ενώσεις. Περιέργως, στην εργασία αυτή, ο Leone προτείνει ένα συνδυασμό μηχανισμών: ότι δηλ., οι κινητικές κατανομές, να μεν καθορίζονται από υπερηχητική εκτόνωση (supersonic expansion), αλλά επηρεάζονται και από την αρχική κατανομή των μορίων στο υμένιο.

Κατά την μελέτη της φωτοαποδόμησης film C_6H_6 από IR ακτινοβολία που έγινε από τους Braun, Hess³⁰, παρατηρήθηκε ότι η πιο πιθανή κινητική ενέργεια των αποπροσοφώντων σωματιδίων δεν αυξάνεται μονοτονικά με την ένταση του laser, αλλά παρουσιάζει μια εξάρτηση που αντιστοιχεί σε αλλαγή φάσης. Η ένταση του laser, F_{laser} , στην οποία παρουσιάζεται το χαρακτηριστικό πλατώ αντιστοιχεί σε θερμοκρασίες του film οι οποίες αντιστοιχούν στο σημείο τήξης του υλικού, οπότε για την περίπτωση της IR φωτοαποδόμησης φαίνεται πως ισχύει ένας θερμικός μηχανισμός.

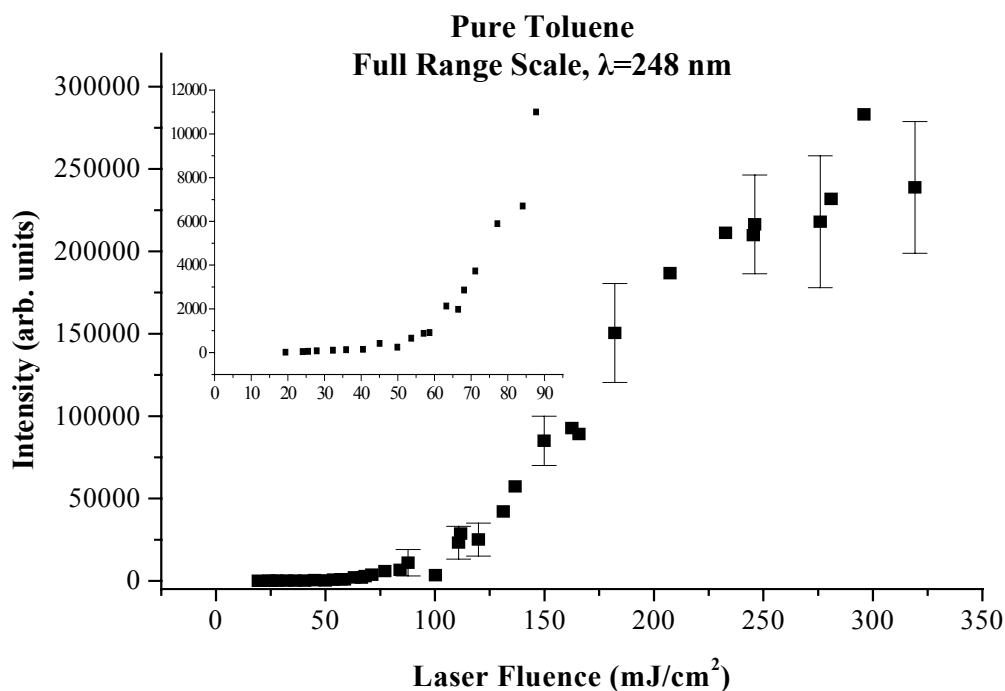


Σχήμα 1.4 Διάγραμμα κινητικής ενέργειας των αποπροσοφώντων σωματιδίων συναρτήσει της έντασης του laser (Braun, Hess)

Παρόλα αυτά, το συμπέρασμα αυτό είναι αρκετά αμφισβητήσιμο, αφού δεν είναι απαραίτητο να ισχύει μια αντιστοιχία μεταξύ ενός διαγράμματος $E_{\text{TRANS}}-F_L$ με ένα θερμοδυναμικό διάγραμμα (P,T). Επίσης, δεν έχει καθοριστεί ποιο το κατώφλι φωτοαποδόμησης για το συγκεκριμένο σύστημα, οπότε δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ του κατώφλιου αποδόμησης με το πλατώ που παρουσιάζεται στο παραπάνω διάγραμμα.

Σε προηγούμενες μελέτες³²⁻³⁷ που έγιναν από την ομάδα μέσα στην οποία πραγματοποιήθηκε η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή, κατά την μελέτη μιγμάτων μήτρας (toluene) με προσμίξεις διαφορετικών πτητικοτήτων, έγιναν πολύ σημαντικές παρατηρήσεις.

Καταρχήν, έγινε εφικτός ο καθορισμός του κατώφλιου αποδόμησης για την περίπτωση υμενίων τολουολίου. Συνήθως, το κατώφλι αποδόμησης οριζόταν μέσω της εξάρτησης της έντασης αποπροσρόφησης από την ένταση του laser, ένα κριτήριο αρκετά υποκειμενικό, εαν ληφθεί υπόψη το παρακάτω διάγραμμα, όπου μπορεί να κανείς να θεωρήσει ως κατώφλι και τα 40-50 mJ/cm^2 , όπου φαίνεται μια εκθετική αύξηση του σήματος, αλλά και τα 90-100 mJ/cm^2 , αφού πάλι παρατηρείται μεγάλη αλλαγή στην αποπροσρόφηση.



Σχήμα 1.5 Εξάρτηση της έντασης αποπροσρόφησης από την ένταση του laser κατά τη φωτοαποδόμηση υμενίων καθαρού τολουολίου

Από μελέτες με προσμίξεις διαφόρων πτητικοτήτων που δεν απορροφούν στα 248 nm (οπότε η αποπροσρόφηση τους είναι ενδεικτική του τρόπου κατανομής της ενέργειας στο υμένιο) έγινε εφικτός ο διαχωρισμός των μηχανισμών πάνω και κάτω από το κατώφλι αποδόμησης, οπότε έγινε εφικτός και ο καθορισμός του ίδιου του κατώφλιου. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι κάτω από το κατώφλι κυριαρχεί ένας θερμικός μηχανισμός, αφού παρατηρείται αποπροσρόφηση μόνο πτητικών προσμίξεων. Επιπλέον παρατηρήθηκε τήξη του υμενίου κατά την διάρκεια της ακτινοβολήσης. Αντίθετα, πάνω από το κατώφλι ο μηχανισμός εκτίναξης διαφοροποιείται αφού εκτινάσσονται ακόμη και οι μη πτητικές ουσίες, ενώ παράλληλα μελετώντας την επίδραση των παλμών, αποδεικνύεται πως είναι ένα φαινόμενο μη επιλεκτικής εκτίναξης. Πιο συγκεκριμένα, για ενέργειες πάνω

από το κατώφλι, φαίνεται πως η φωτοαποδόμηση οφείλεται σε phase-explosion (εκρηκτική εξαέρωση) λόγω υπερθέρμανσης του συστήματος σε θερμοκρασίες κοντά στη γραμμή spinodal decomposition. Η υπόθεση αυτή επεξηγεί επίσης την παρατήρηση ότι το κατώφλι αποδόμησης αυξάνεται με αυξανόμενη ενέργεια σύνδεσης (cohesive energy) του συστήματος

1.6 Σκοπός – Σύνοψη της παρούσας διατριβής

Ο βασικός σκοπός της μεταπτυχιακής αυτής διατριβής είναι η περαιτέρω μελέτη των μηχανισμών της φωτοαποδόμησης πάνω και κάτω από το κατώφλι. Έως τώρα έχει καθιερωθεί από τις προηγούμενες μελέτες ότι κάτω από το κατώφλι η αποπροσρόφηση γίνεται μέσω θερμικού μηχανισμού, ενώ πάνω από το κατώφλι η εκτίναξη του υλικού οφείλεται στο explosive boiling (εκρηκτικός βρασμός).

Σ' αυτήν την διατριβή, θα μελετηθούν πειραματικά οι κινητικές κατανομές των σωματιδίων που εκτινάσσονται από το υμένιο καθώς αυτό ακτινοβολείται, με σκοπό να εξεταστεί το αν ισχύουν οι δυο προτεινόμενοι μηχανισμοί για τις αντίστοιχες εντάσεις laser. Οι κινητικές κατανομές, παρόλο που μεταβάλλονται από τις πολυάριθμες κρούσεις μεταξύ των σωματιδίων, περιέχουν πολλές πληροφορίες για τον μηχανισμό εκτίναξης των σωματιδίων, οπότε αποτελούν ένα βασικό πειραματικό αποτέλεσμα από το οποίο μπορεί να προκύψουν ενδιαφέροντα συμπεράσματα, που προκαλούν την εκτίναξη του υλικού.

Στην συνέχεια, θα χρησιμοποιηθούν οπτικές τεχνικές για να εξεταστεί και πειραματικά η ύπαρξη των φυσαλίδων, οι οποίες είναι υπεύθυνες για την εκτίναξη του υλικού. Αυτό θα γίνει με την οπτική παρατήρηση των κρυογονικών υμενίων του τολουολίου, καταγράφοντας τις μορφολογικές αλλαγές του υμενίου κατά την ακτινοβόλησή του με παλμούς UV, μέσω της ανάκλασης και διέλευσης δέσμης laser η οποία προσπίπτει συνεχώς πάνω στο υμένιο.

Τέλος, με βάση τα δεδομένα που υπάρχουν στο υπό εξέταση σύστημα, θα γίνει μια εκτίμηση του κατά πόσο τελικά ισχύει η θεωρία του εκρηκτικού βρασμού, όπως αυτή έχει προκύψει από μελέτες των Skripov, Debenedetti κτλ. Στο συγκεκριμένο πρόβλημα του ablation. Για να επιτευχθεί αυτό, είναι απαραίτητος ο θεωρητικός υπολογισμός των διαφόρων παραμέτρων οι οποίες σχετίζονται με τον σχηματισμό ομογενών φυσαλίδων κρίσιμης ακτίνας (R_c).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

Η παρούσα μελέτη αφορά την εξέταση του ablation πάνω σε κρυογονικά υμένια, η οποία περιλαμβάνει και πειράματα φασματοσκοπίας μάζας αλλά και πειράματα οπτικής εξέτασης. Πιο αναλυτικά, οι πειραματικές διατάξεις παρουσιάζονται παρακάτω και για τις δυο κατηγορίες πειραμάτων.

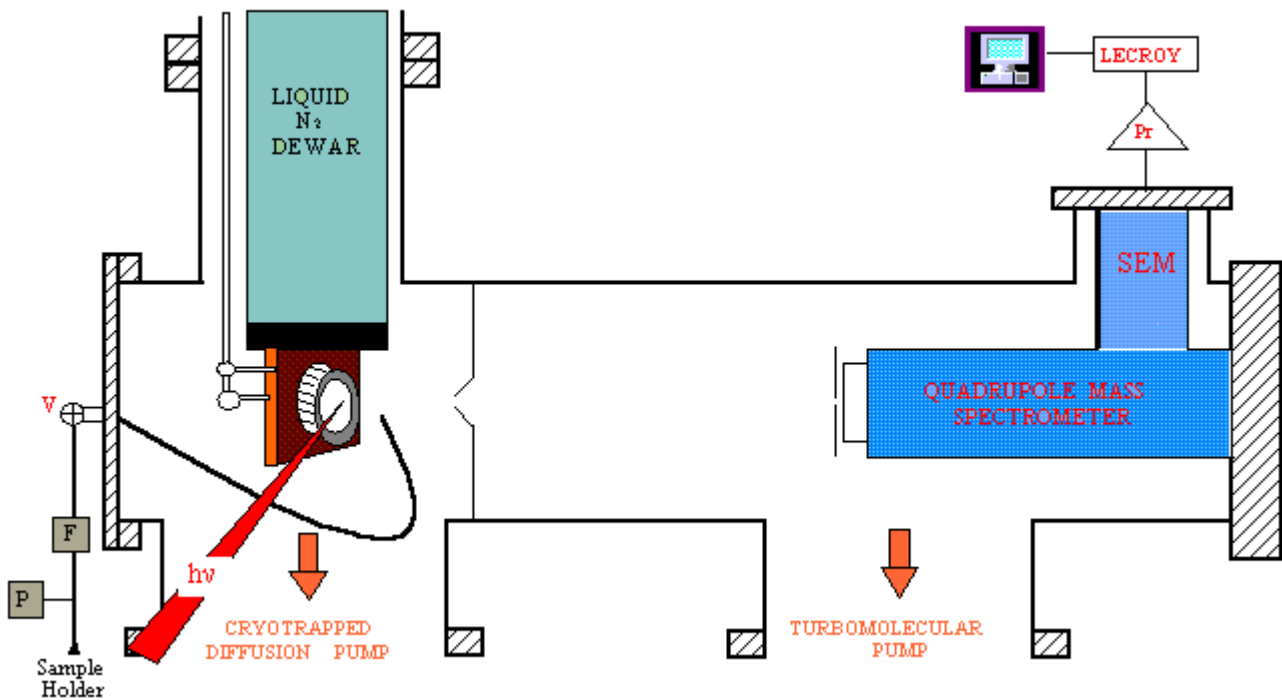
2.1 Οπτική Εξέταση Κρυογονικών Υμενίων

Η πειραματική διάταξη μέσα στην οποία δημιουργούνται τα υμένια van der Waals απεικονίζεται στο σχήμα 2.1 και αποτελείται από δυο μέρη: το σύστημα εισαγωγής της ουσίας (inlet system) και το θάλαμο εναπόθεσης.

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.

Το inlet system, αντλείται μέσω μικρής turbo αντλίας υποστηριζόμενης επίσης από μια μηχανική και βρίσκεται σε κενό της τάξης των $2 \cdot 10^{-6}$ mbar ή και μικρότερο. Λόγω αυτής της διαφοράς πίεσης με το κελί εναπόθεσης, επιτυγχάνεται η εισαγωγή της ουσίας στο κελί (με βάση το πολύ απλό μοντέλο της ροής μεταξύ δύο συγκοινωνούντων δοχείων με αέριο πιέσεων P_1, P_2 ($P_1 > P_2$)).

Τα παραπάνω αποτελούν μια γενική παρουσίαση της πειραματικής διάταξης. Ακολουθεί μια λεπτομερής αναφορά σε κάθε τμήμα του συστήματος.



Σχήμα 2.1 Η κύρια πειραματική διάταξη. Διακρίνονται (από αριστερά προς τα δεξιά) 1) το σύστημα εισαγωγής των ουσιών (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, H/Y). Η δέσμη του excimer laser προσπίπτει στο στόχο κάθετα προς το επίπεδο της σελίδας.

2.1.1 Σύστημα Εισαγωγής (Inlet System)

Στην είσοδο του θαλάμου εναπόθεσης είναι προσαρτημένο το σύστημα εισαγωγής της ουσίας (ή ουσιών για την περίπτωση μιγμάτων). Το σύστημα διαθέτει τρεις υποδοχές, στις οποίες προσαρμόζονται το φιαλίδιο με την ουσία (ή το δοχείο ανάμιξης στην περίπτωση μίγματος) και βαλβίδα η οποία συνδέει το σύστημα αυτό 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 φυλλάσσεται η ουσία, η πίεση πάνω από αυτήν, κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης, είναι η τάση των ατμών της, σε θερμοκρασία δωματίου. Ο ρυθμός ροής των ατμών της ουσίας προς το θάλαμο εναπόθεσης ρυθμίζεται και ελέγχεται

από μια ευαίσθητη βαλβίδα, η οποία αποτελεί μέρος του συστήματος εισαγωγής. Η επικοινωνία του τελευταίου με το θάλαμο εναπόθεσης, γίνεται με μία ατσάλινη capillary, μέσω της οποίας πραγματοποιείται η εισαγωγή του αερίου.

Για την παρασκευή μιγμάτων διαφόρων ουσιών είναι συνδεδεμένο με το inlet system δοχείο υπό συνθήκες κενού ($\sim 10^{-6}$ mbar) όπου και γίνεται η ανάμιξη. Οι σχετικές πιέσεις των ουσιών που εισάγονται στο δοχείο (που καθορίζουν και την αναλογία τους στο υμένιο) καθώς και η συνολική παρακολουθούνται με ψηφιακό μετρητή baratron.

Όλες οι ουσίες που χρησιμοποιούνται είναι εξαιρετικής καθαρότητας (Aldrich, 99.5%). Επιπλέον όμως, κάθε φορά που νέα ποσότητα ουσίας τοποθετείται στο γυάλινο φιαλίδιο και μετά στην αντίστοιχη υποδοχή του inlet system, αντλείται πρώτα καλά ο χώρος του inlet μέχρι μια πίεση της τάξης των 10^{-5} mbar, στη συνέχεια το μίγμα αέρα και ατμών ουσίας στο χώρο πάνω από την επιφάνεια του υγρού στο φιαλίδιο και, τέλος, με ειδική διαδικασία αντλούνται και ποσότητες αέρα, υγρασίας ή οποιασδήποτε άλλης πρόσμιξης που τυχόν έχουν διαλυθεί στην ουσία κατά το γέμισμα του φιαλιδίου.

2.1.2 Θάλαμος Εναπόθεσης

Ο θάλαμος εναπόθεσης είναι ο χώρος όπου σχηματίζεται το υμένιο και λαμβάνει χώρα η διαδικασία της φωτοαποπροσρόφησης. Ο χώρος αυτός αντλείται, όπως προαναφέρθηκε, από μία αντλία διαχύσεως (diffusion pump). Η επιλογή του τύπου αυτού αντλίας για το συγκεκριμένο χώρο έγινε βάσει της απαίτησης για, όσο το δυνατόν, μεγαλύτερη ταχύτητα άντλησης και, επιπλέον, ανθεκτικότητα σε διάβρωση από ουσίες, οπότε η χρήση π.χ. μιας turbo δεν ενδύκνεται. Από την άλλη βέβαια, με τη χρήση αντλίας διαχύσεως υπάρχει το πρόβλημα της αυξημένης πιθανότητας μόλυνσης του συστήματος από “back-streaming” λαδιών. Έτσι, για την προστασία του θαλάμου εναπόθεσης από τα λάδια, υπάρχει κρυοπαγίδα υγρού αζώτου ακριβώς πάνω από την αντλία διαχύσεως. Πέρα όμως απ’αυτό, μια τέτοια παγίδα παίζει και βοηθητικό ρόλο στην άντληση του συστήματος.

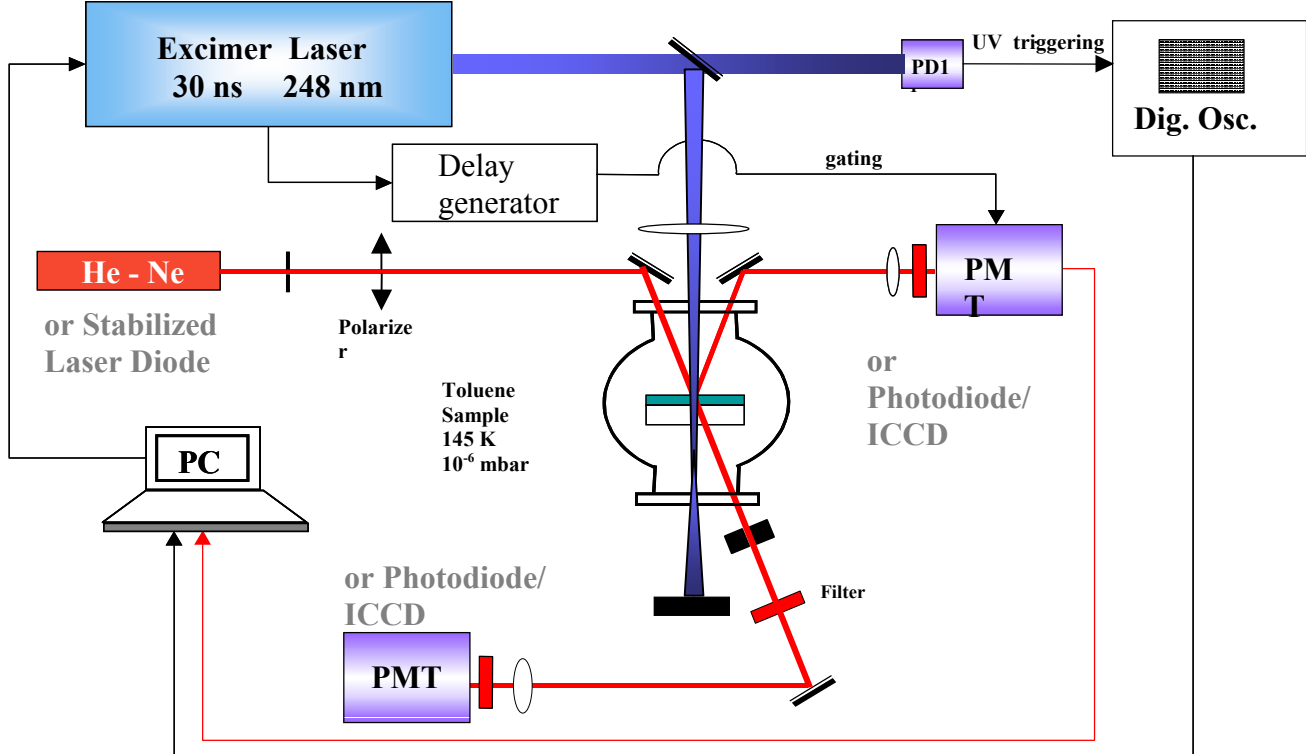
Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.1, στο πάνω μέρος του θαλάμου εναπόθεσης και αντιδιαμετρικά της διαχύσεως υπάρχει μία ακόμα κρυοπαγίδα μέσω της οποίας ψύχεται η suprasil επιφάνεια εναπόθεσης. Η τελευταία στηρίζεται πάνω σε χάλκινο πλαίσιο προσαρτημένο στο κάτω μέρος της κρυοπαγίδας. Το πλαίσιο αυτό αποτελείται από δύο πλακίδια, ανάμεσα, στα οποία τοποθετείται η suprasil επιφάνεια, με προσθήκη ινδίου στα ενδιάμεσα κενά. Το ίνδιο, ένα εξαιρετικά εύκαμπτο μέταλλο και πολύ καλός αγωγός της

θερμότητας, λειώνεται και προσαρμόζεται προσεκτικά, περιφερειακά, στο διάκενο μεταξύ του suprasil παραθύρου και των δύο πλακιδίων, αφήνοντας ακάλυπτο το υπόλοιπο κεντρικό κομμάτι του παραθύρου όπου γίνεται η εναπόθεση. Έτσι επιτυγχάνεται η βέλτιστη δυνατή επαφή του χαλκού με το υπόστρωμα η οποία είναι αναγκαία ώστε να επιτευχθεί αποδοτική ψύξη του τελευταίου σε θερμοκρασία πλησίον αυτής του υγρού N₂. Όσο πιο ομοιόμορφη είναι η ψύξη του παραθύρου (κάτι που είναι αδύνατο χωρίς την προσθήκη του ινδίου λόγω της κακής θερμικής αγωγιμότητας του γυαλιού), τόσο πιο ομοιόμορφα γίνεται η εναπόθεση (συμπύκνωση) των ατμών της εισαγόμενης ουσίας και, επομένως, τόσο καλύτερο (μορφολογικά) το υμένιο που πρόκειται να ακτινοβοληθεί.

Η διοχέτευση των -προς εναπόθεση- ατμών της ουσίας, γίνεται όπως έχουμε προαναφέρει, διαμέσου ατσάλινης capillary (εσωτερική διάμετρος 1 mm), τοποθετημένης σε απόσταση 2-2.5 cm από το κέντρο της suprasil επιφάνειας εναπόθεσης. Το ένα άκρο της βελόνας συνδέεται με το inlet system, ενώ το άλλο “βλέπει” την επιφάνεια εναπόθεσης, υπό, προσεκτικά επιλεγμένη, γωνία. Με το σωληνάκι λοιπόν επιτυγχάνουμε ελεγχόμενη και κατευθυνόμενη ροή και εναπόθεση ουσίας, σε πιέσεις από 2×10^{-5} έως 6×10^{-5} mbar, στη μία μόνο πλευρά του παραθύρου (αυτή που ακτινοβολείται).

Έχει παρατηρηθεί ότι η πίεση στην οποία γίνεται η εναπόθεση, επηρεάζει την μορφολογία του υμενίου. Όσο πιο ομοιόμορφα έχει ψυχθεί το υπόστρωμα, τόσο λιγότερες έχει ανωμαλίες (που φυσικά επηρεάζουν τη σκέδαση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, και επομένως το ποσοστό που απορροφάται), και το πάχος του υμενίου είναι περίπου το ίδιο από σημείο σε σημείο. Στα τωρινά πειράματα η πίεση ήταν πάντα σταθερή στα 4×10^{-5} mbar, καθ'όλη τη διάρκεια της κάθε εναπόθεσης, και για διάφορα χρονικά διαστήματα, ανάλογα με το επιθυμητό πάχος για κάθε πείραμα.

Μια κάτοψη της συνολικής, συμπεριλαμβανομένων και των οπτικών που χρησιμοποιήθηκαν, πειραματικής διάταξης φαίνεται στο σχήμα 2.2



Σχήμα 2.2 Πειραματική διάταξη κατά την οπτική εξέταση των κρυογονικών υμενίων

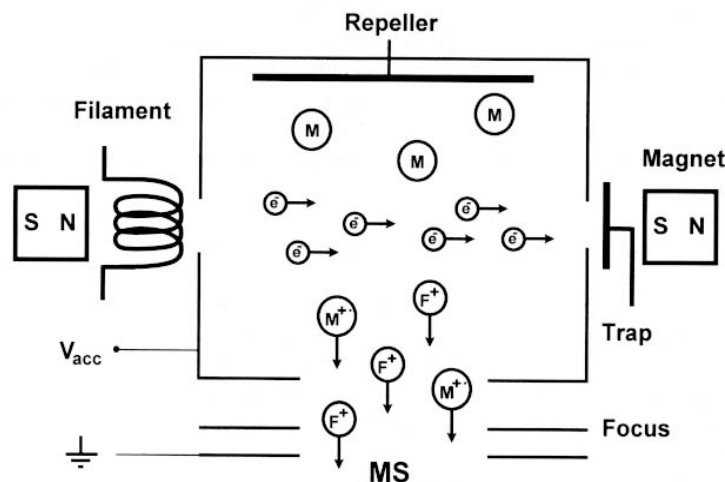
Η δέσμη του laser (Lambda Physik Compex 110 KrF excimer laser, 248 nm, pulse width 30 ns) προσπίπτει στο υμένιο κάθετα και προκαλεί μορφολογικές αλλαγές. Προηγουμένως έχει φιλτραριστεί με την βοήθεια μιας ίριδας το κεντρικό πιο ομοιογενές κομμάτι της δέσμης, το οποίο στην συνέχεια εστιάζεται στον κατάλληλο βαθμό πριν προσπέσει στο υμένιο από ένα quartz συγκεντρωτικό φακό (focal length 40 cm). Η ένταση ανά μονάδα επιφάνειας της ακτινοβολήσης αυξομειωνόταν είτε μεταβάλλοντας από την μονάδα ελέγχου το δυναμικό εκκένωσης στο εσωτερικό του laser, είτε με την χρήση φίλτρων και beam attenuators στην πορεία της δέσμης. Για την μέτρησή της χρησιμοποιήθηκε joulemeter (Molektron JPL 4050). Κατά μέσο όρο, οι διακυμάνσεις της έντασης από παλμό σε παλμό ήταν 5%.

Συγχρόνως, με την βοήθεια ενός He-Ne laser το οποίο προσπίπτει υπό γωνία στο υμένιο, παρακολουθούνται οι μορφολογικές αλλαγές του υμενίου καταγράφοντας την ανάκλαση (reflection) και την διέλευση (transmission) της δέσμης. Η δέσμη του He-Ne περνά από ίριδα και πολωτή ώστε και για αυτό το laser να λαμβάνεται υπόψη μόνο το πιο ομοιογενές κομμάτι της ακτινοβολίας, καθώς επίσης και η πόλωση να είναι σταθερή. Η ανίχνευση των reflection, transmission έγιναν με φωτοπολλαπλασιαστή PMT (Hamamatsu R5108) ή ICCD κάμερα ή φωτοδίοδο. Τέλος, τα σήματα ενισχύονται από ενισχυτή TENNELEC, καταγράφονται από παλμογράφο Le Croy 9310A στα 400 MHz λειτουργίας,

και αποθηκεύονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι κατά την 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 πολύ μικρά, να μην επικαλύπτονταν από τον UV παλμό.

2.2 Μελέτη Κινητικών Κατανομών των Αποπροσροφούμενων Σωματιδίων

Για την μελέτη των κινητικών κατανομών των αποπροσροφούμενων σωματιδίων χρησιμοποιήθηκε φασματογράφος μάζας τύπου τετραπόλου για την καταγραφή των φασμάτων TOF³⁸. Για την λειτουργία του φασματογράφου απαιτούνται συνθήκες υψηλού έως υπερυψηλού κενού, οπότε ο θάλαμος ανίχνευσης που τον περιέχει αντλείται από μια Turbomolecular οπότε επιτυγχάνεται κενό μικρότερο από $4 \cdot 10^{-8}$ mbar. Ο θάλαμος ανίχνευσης συγκοινωνεί με τον θάλαμο εναπόθεσης μέσω μικρής οπής διαμέτρου 2.8 mm (σχήμα 2.1). Τα σωματάρια που αποπροσροφώνται κατά την ακτινοβολήση του κρυογονικού υμενίου εισέρχονται στο κελί του φασματογράφου και αφού διανύσουν μια απόσταση 28 cm από την επιφάνεια εναπόθεσης συναντούν την πηγή ιόντων (ion source) όπου πραγματοποιείται ο ιονισμός τους, ώστε να γίνει δυνατή η ανίχνευσή τους. Η πηγή ιόντων, αποτελεί ένα από τα τρία μέρη του ανιχνευτικού συστήματος, ενώ ακολουθούν το φίλτρο μάζας που επιλέγει τα ιόντα και ο ανιχνευτής ιόντων.



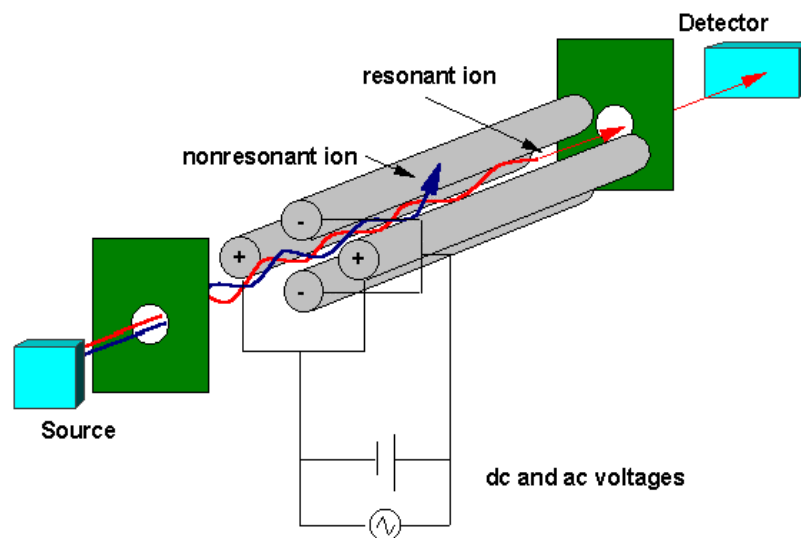
Σχήμα 2.3 Σχηματική αναπαράσταση της πηγής ιόντων

Στο πείραμα χρησιμοποιήθηκε πηγή ιονισμού με electron impact, η οποία έχει την ικανότητα ιονισμού ενός εξαιρετικά μεγάλου φάσματος θραυσμάτων. Ο ιονισμός

πραγματοποιείται με το βομβαρδισμό των ουδετέρων θραυσμάτων με ηλεκτρόνια (e^- -impact energy 70 eV), ενώ το παραγόμενο θετικό ιοντικό ρεύμα μπορεί να εκφραστεί ως $i_+ = -n P_i i_-$ όπου i_- το ρεύμα των e^- που εκπέμπονται, προκειμένου να προκληθεί ο ιονισμός της δέσμης ουδετέρων, n η ένταση της δέσμης και P_i η πιθανότητα ιονισμού. Από δύο νήματα (filaments) που υπάρχουν στην είσοδο του τετραπόλου εκπέμπονται θερμιονικά e^- προς το κέντρο της πηγής, απ' όπου περνά η δέσμη των ουδετέρων (Σχ. 2.3). Αφού δημιουργηθούν τα ιόντα, κατάλληλα δυναμικά που εφαρμόζονται στα τοιχώματα της πηγής τα συλλέγουν, τα εστιάζουν και τέλος τα ωθούν μέσα στο φίλτρο μάζας.

Το φίλτρο μάζας, το οποίο συλλέγει τα ιόντα που φθάνουν από την ion source, αποτελείται από τέσσερις παράλληλες αγωγίμες κυλινδρικές ράβδους στις οποίες εφαρμόζεται, ταυτόχρονα, μια σταθερή και μια εναλλασόμενη τάση (Σχ. 2.4). Το αποτέλεσμα της επίδρασης αυτού του συνδυασμού δυναμικών ($U+V\cos\omega t$), είναι η ανεμπόδιση διέλευση μόνο των ιόντων με συγκεκριμένο λόγο m/q κάθε φορά, όπου m η μάζα και q το φορτίο τους. Τα ιόντα αυτά, μπορούν να ακολουθήσουν σταθερές τροχιές και να περάσουν μέσα από το φίλτρο μόνο αν οι αποκλίσεις τους από τον άξονα που περνά από το κέντρο της ion source και του φίλτρου είναι ικανοποιητικά μικρές, ώστε να αποφεύγονται οι συγκρούσεις με τις ράβδους.

Η ικανότητα διέλευσης της ιοντικής δέσμης με συγκεκριμένο m/q μέσα από το φίλτρο, εξαρτάται από τα εφαρμοζόμενα πεδία, το λόγο U/V , ο οποίος καθορίζει την διακριτική ικανότητα και διατηρείται σταθερός κατά την διάρκεια της σάρωσης και την συχνότητα $\omega=2\pi\nu$. Στην περίπτωση που η ω είναι σταθερή, τα διερχόμενα ιόντα είναι ανάλογα του V .

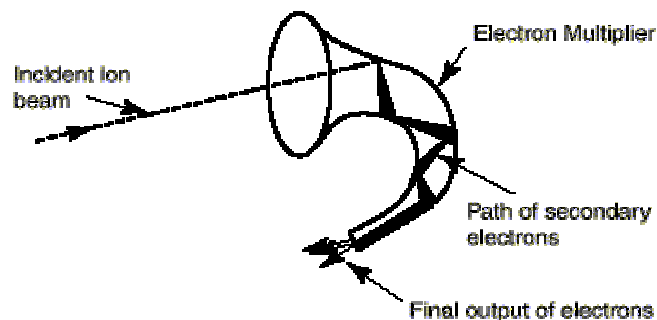


Σχήμα 2.4 Σχηματικό διάγραμμα ενός τετραπολικού φασματογράφου μάζας

Η διάταξη που αναφέρθηκε παραπάνω, δηλαδή το φίλτρο μάζας με την ενσωματωμένη σε αυτό ion source, αποτελεί τον τετραπολικό φασματογράφο μάζας (quadrupole mass spectrometer). Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο QMG 412 της εταιρείας Balzers. Είναι, δε, τοποθετημένος μέσα στο θάλαμο έτσι ώστε να "βλέπει" την ακτινοβολούμενη περιοχή υπό στερεά γωνία $\sim 3 \times 10^{-4}$ str.

Αμέσως μετά τη διαδικασία ιονισμού και επιλογής, τα ιόντα-θραύσματα εξέρχονται από το τετράπολο σε διαφορετική, από την αρχική, κατεύθυνση, αφού υπόκεινται στην επίδραση ενός "ion-deflection" δυναμικού. Αυτό προκαλεί απόκλιση τους από την ευθύγραμμη πορεία τους και, επιταχύνοντάς τα, τα κατευθύνει προς τον ανιχνευτή ιόντων τύπου channeltron. Ο ανιχνευτής αυτός είναι κάθετος προς τον άξονα του τετράπολου, ώστε να αποφευχθεί ο θόρυβος που μπορεί να οφείλεται σε σκεδαζόμενο φως και σωματίδια.

Ο ανιχνευτής channeltron (Galileo CEM 4821G) που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από έναν σωλήνα ελικοειδούς μορφής, κατασκευασμένο από, ειδικού τύπου, γυαλί. Μεταξύ των δύο άκρων του εφαρμόζεται πολύ υψηλό δυναμικό. Η αρχή λειτουργίας του βασίζεται στην εξής διαδικασία (Σχ. 2.5): Όταν ένα ενεργητικό ηλεκτρόνιο ή ιόν προσπέσει πάνω στην εσωτερική επιφάνεια της συσκευής, τότε προκαλείται εκπομπή ενός (τουλάχιστον) δευτερογενούς e^- . Μέσω του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου, αυτό το δευτερογενές e^- επιταχύνεται και συγκρούεται πάλι με την εσωτερική επιφάνεια, προκαλώντας έτσι την εκπομπή και άλλων e^- . Το τελικό αποτέλεσμα είναι μια αύξηση του ιοντικού ρεύματος κατά ένα παράγοντα $\sim 10^5$. Η τιμή αυτή εξαρτάται από το δυναμικό που εφαρμόζεται στο



Σχήμα 2.5 Σχηματική αναπαράσταση ενός τυπικού ανιχνευτή channeltron (αρχή λειτουργίας)

channeltron (1-3 KV), το οποίο και ρυθμίζεται από το τροφοδοτικό του φασματογράφου. Από το ίδιο τροφοδοτικό, φυσικά, γίνεται η επιλογή της κλίμακας σάρωσης των μαζών, με

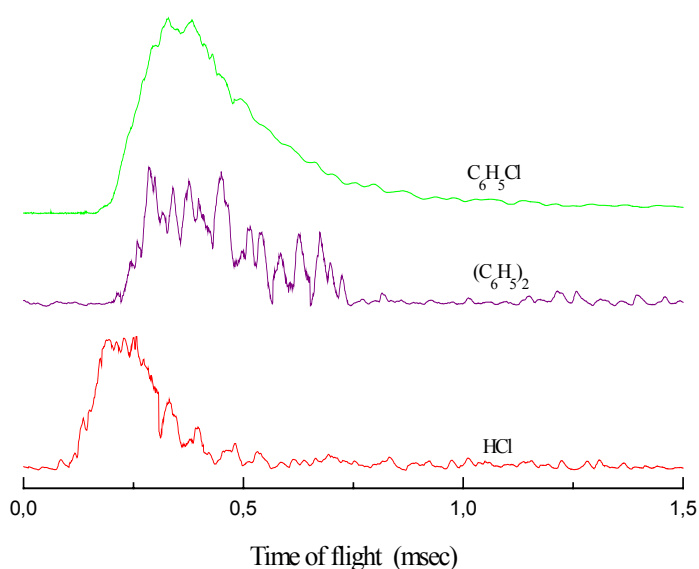
μέγιστο πλάτος φάσματος 300 amu. Επιπλέον, παρέχεται η δυνατότητα καθορισμού της αρχικής και τελικής μάζας της σάρωσης, καθώς επίσης και της ταχύτητάς της.

Τόσο ο ανιχνευτής, όσο και ο φασματογράφος βρίσκονται σε συνθήκες υπερυψηλού κενού (UHV), τουλάχιστον της τάξης των 2×10^{-8} mbar, που εξασφαλίζεται με turbo αντλία (Leybold).

Ένας προενισχυτής (Keithley, $t_{\text{rise}}=10$ μs), συνδέεται με τον ανιχνευτή channeltron και ενισχύει τα σήματα που λαμβάνει από αυτόν. Η γρήγορη ανάδραση του προενισχυτή εξασφαλίζει ότι η ενίσχυση του σήματος γίνεται χωρίς αλλοίωση του σχήματος των TOF φασμάτων (με τα πιο γρήγορα σωμάτια εμφανιζόμενα σε $\sim 100\text{-}200$ μsec). Ακολούθως, τα ενισχυμένα, πλέον, σήματα εμφανίζονται σε παλμογράφο Lecroy LC9400 και, στη συνέχεια, στέλνονται στον υπολογιστή όπου γίνεται η αποθήκευση, ανάλυση και επεξεργασία τους.

2.3 Πειραματικές Τεχνικές

Για την μελέτη των κινητικών κατανομών απαιτείται η ανάλυση των φασμάτων TOF τα οποία είναι διαγράμματα της έντασης του σήματος σαν συνάρτηση του χρόνου από την στιγμή της ακτινοβολήσης. Χαρακτηριστικά δείγματα των σημάτων που καταγράφονται από την ακτινοβολήση των υμενίων παρουσιάζεται στο σχήμα 2.6



Σχήμα 2.6 Τυπικά διαγράμματα χρόνου πτήσης που λαμβάνονται στο φασματογράφο μάζας. Τα συγκεκριμένα φάσματα αντιστοιχούν σε μόρια $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (πατρικό) και θραύσματά του, όταν υμενία της ένωσης αυτής ακτινοβολούνται στα 248 nm.

Στο διάγραμμα αυτό, ο x-άξονας είναι ο χρόνος, ενώ ο y-άξονας η ένταση του σήματος. Επομένως, το φάσμα μας λέει, σε κάθε στιγμή t πόσα ιόντα καταγράφονται στο φασμ/φο μάζας (μια και το σήμα είναι ανάλογο του αριθμού των ιόντων που σχηματίζονται στην πηγή του φασμ/φου). Είναι γνωστό ότι η πιθανότητα ιονισμού των ουδετέρων είναι αντιστρόφως ανάλογη της ταχύτητάς τους. Έτσι, για να μετατραπεί το φάσμα, από φάσμα ιόντων σε φάσμα ουδετέρων, πρέπει να πολλαπλασιαστεί σε κάθε σημείο του με τον παράγοντα v (ή l/t). Κατ' αυτό τον τρόπο, προκύπτει το φάσμα που αποδίδει ουδέτερα μόρια, τα οποία φθάνουν στην πηγή ιόντων (ανά μονάδα χρόνου), σε χρόνο $t=l/v$ από την στιγμή που ακτινοβολήθηκε το υμένιο. Ο προσδιορισμός της κατανομής των ταχυτήτων αποτελεί την πληρέστερη πληροφορία που μπορεί να αποκτηθεί για ένα συγκεκριμένο είδος αποπροσοφούμενων σωματιδίων, με τη πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε.

2.3.1 Προσδιορισμός του Χρόνου Πτήσης Μορίων στο Φασματογράφο Μάζας

Όπως έχει αναφερθεί, τα φάσματα που καταγράφουμε δίνουν το χρόνο στον οποίο σήμα εμφανίζεται στον ανιχνευτή του φασματογράφου (σε σχέση με την στιγμή ακτινοβολήσης του υμενίου). Επομένως, όταν κάποιο σήμα καταγράφεται τη χρονική στιγμή t , αυτός ο χρόνος περιλαμβάνει το χρόνο ελεύθερης πτήσης του σωματίου από το υμένιο μέχρι την ion source, συν το χρόνο πτήσης μέσα στον φασματογράφο. Επειδή, όμως η κίνηση στο φασματογράφο είναι εξαναγκασμένη, για την ανάλυση των φασμάτων πρέπει να είναι γνωστός ο χρόνος πτήσης των σωματίων μέσα σε αυτόν. Συγκεκριμένα, από την στιγμή που θα ιονισθούν τα σωματάρια στην ion source αρχίζουν να εξασκούνται σ' αυτά δυνάμεις που καθορίζουν την κίνησή τους μέσα στον φασματογράφο. Επομένως, η κίνησή τους δεν είναι πια ελεύθερη, αλλά εξαναγκασμένη. Δεν μπορεί λοιπόν να περιγραφεί από μια σχέση του τύπου $v = l/t$ και ακόμη και η μαθηματική της περιγραφή είναι δύσκολη. Επομένως, ο πιο σίγουρος τρόπος είναι ο προσδιορισμός αυτού του χρόνου πειραματικά. Κατόπιν, αφαιρείται από τους χρόνους των φασμάτων οπότε παίρνουμε το σήμα συναρτήσεως του $t_{ολικού} - t_{πτήσης}$ που είναι ακριβώς ο χρόνος που χρειάζεται το σωματάρια για να διανύσει τα 28cm απόστασης από την επιφάνεια του υμενίου ως την ion source.

Για να προσδιοριστεί ο χρόνος πτήσης στο φασμ/φο μάζας καταγράψαμε το σήμα πολυφωτονικού ιονισμού (από διάφορες ουσίες) όταν η δέσμη του laser εστιάζεται στην πηγή ιόντων. Κατ' αυτό τον τρόπο, τα ιόντα δημιουργούνται μέσα στη διάρκεια του παλμού και κατόπιν κινούνται, ως συνήθως, μέσα στον φασματογράφο και ανιχνεύονται. Το σήμα που καταγράφεται είναι περίπου μια συμμετρική καμπύλη και ο χρόνος όπου

εμφανίζεται το μέγιστο της καμπύλης αυτής, μας δίνει το χρόνο πτήσης των σωματίων μέσα στο τετράπολο. Αυτό έγινε για μια σειρά από διαφορετικές ουσίες (έτσι ώστε να προσδιοριστεί η πλήρης εξάρτηση του χρόνου πτήσης από μάζα, τόσο στην κλίμακα μαζών 0-100 amu όσο και στην κλίμακα 0-300 amu). Θα πρέπει να τονισθεί ότι κατά τη μέτρηση, το e-impact ήταν ανοικτό. Ο λόγος γι' αυτό, είναι ότι τα δυναμικά του mass spec εξαρτώνται το ένα από το άλλο, οπότε διαφορετικά δυναμικά εξασκούνται αν το νήμα είναι ανοικτό, απ' ότι όταν είναι κλειστό.

Με βάση λοιπόν τα πειραματικά στοιχεία που προσδιορίστηκαν, καθώς και την καλύτερη γραμμική προσαρμογή (best linear fit), προκύπτει ότι στην κλίμακα 0-100 amu, ο χρόνος πτήσης στο φασματογράφο (για τα συγκεκριμένα δυναμικά) ήταν

$$t = 9.88 + 2.735 \sqrt{m} \quad (2.1)$$

και στην περίπτωση του 0-300 amu, ο χρόνος αυτός δίνεται από τον τύπο

$$t = 12.433 + 2.746 \sqrt{m} \quad (2.2)$$

Εν γένει, θεωρείται ότι ο χρόνος πτήσης σε τετραπολικό φασματογράφο μάζας, δίνεται από τον τύπο :

$$t = \alpha \sqrt{m} \quad (2.3)$$

Η διαφοροποίηση που υπάρχει οφείλεται σε ηλεκτρονικές καθυστερήσεις και, επιπλέον, στο χρόνο παραμονής των ιόντων στην ion source.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο

ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΚΑΤΑΝΟΜΕΣ ΑΠΟΠΡΟΣΡΟΦΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Όπως έχει αναφερθεί στην εισαγωγή, η μελέτη των κινητικών κατανομών των αποπροσροφώμενων σωματιδίων είναι καθοριστικής σημασίας για την κατανόηση των μηχανισμών. Επίσης, η μελέτη των κινητικών κατανομών έχει σημασία για τις εφαρμογές της φωτοαποδόμησης, καθώς οι ταχύτητες των σωματιδίων που εκτινάσσονται επηρεάζουν πολύ την ποιότητα της δομής και τις ιδιότητες των film που αναπτύσσονται με τεχνικές εναπόθεσης από laser (laser ablation deposition), ενώ στην φασματοσκοπία μάζας επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά των φασμάτων που καταγράφονται (πχ. το resolution των κορυφών κτλ) καθώς οι κατανομές αυτές είναι τα κύρια πειραματικά αποτελέσματα που προκύπτουν από τις φασματοσκοπικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την μελέτη του φαινομένου. Υπάρχει επίσης η πιθανότητα ότι η μεταφορά ενέργειας μεταξύ των διαφόρων βαθμών ελευθερίας που συμβαίνει με τις κρούσεις στο plume να είναι καθοριστικής σημασίας για το μειωμένο ποσοστό θερμικής καταστροφής (decomposition) των βιοπολυμερών στην τεχνική MALDI.

Όμως η επεξήγηση των κινητικών κατανομών των αποπροσροφούμενων σωματιδίων κατά την φωτοαποδόμηση παρουσιάζει ιδιαίτερες δυσκολίες. Αυτό φαίνεται και από τις αντίθετες απόψεις που επικρατούν στην βιβλιογραφία. Άλλοι αποδίδουν τα χαρακτηριστικά των κινητικών κατανομών των αποπροσροφούμενων σωματιδίων αποκλειστικά στις διαδικασίες που συμβαίνουν στο film πριν την εκτίναξη του υλικού. Άλλοι όμως πλέον αποδίδουν τις παρατηρούμενες κινητικές κατανομές των αποπροσροφούμενων σωματιδίων στις διαδικασίες που συμβαίνουν στο plume. Λόγω της μεγάλης ποσότητας του υλικού που εκτινάσσεται, γίνονται μεταξύ των μορίων πολλές κρούσεις οπότε οι αρχικές κινητικές κατανομές μεταβάλλονται. Έτσι οι κινητικές κατανομές θα είναι ουσιαστικά ένας συνδυασμός των αρχικών και της δυναμικής του plume.

Τα υμένια van der Waals αποτελούν ιδανικά συστήματα για αυτή τη μελέτη, αφού έχουν μικρή ενέργεια συνοχής και η εκτίναξη των σωματιδίων γίνεται σε σχετικά μικρές εντάσεις laser όπου αποφεύγεται σχηματισμός πλάσματος. Αντίθετα, στα συνήθη

συστήματα (βιοπολυμερικές μήτρες, πολυμερή) η ανάλυση των κινητικών κατανομών εμποδίζεται από τον σχηματισμό πλάσματος.

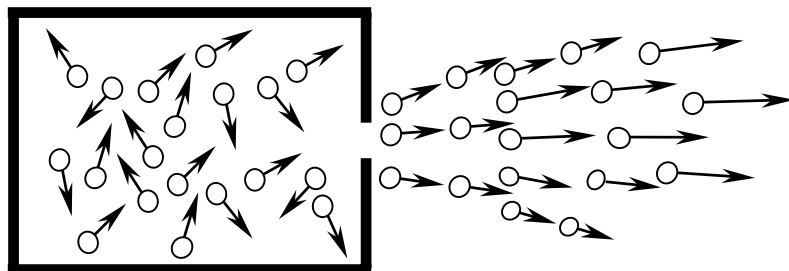
3.1 Κρούσεις μετά την Αποπροσρόφηση των σωματιδίων

Έχουν δημοσιευθεί πάρα πολλές θεωρητικές μελέτες, προσομοιώσεις και αναλυτικά μοντέλα, οι οποίες προσπαθούν να περιγράψουν με ικανοποιητικό τρόπο τις κρούσεις που υφίστανται τα σωματίδια μετά την εκτίναξή τους από το υλικό.

Ακόμη και στην περίπτωση όπου οι κινητικές κατανομές των αποπροσροφούμενων σωματιδίων μπορούν να αποδοθούν αποκλειστικά στην επίδραση του plume, υπάρχουν δυο βασικές κατηγορίες μοντέλων για την περιγραφή της επίδρασης των αποπροσροφούμενων σωματιδίων στις κινητικές κατανομές τους: σε αυτές που υποστηρίζουν το μοντέλο της υπερηχητικής εκτόνωσης (supersonic expansion model) και σε αυτές που υποστηρίζουν τον σχηματισμό της περιοχής Knudsen. Και τα δυο παρουσιάζονται παρακάτω. Η βασική «παράμετρος» που διαφοροποιεί αυτά τα δυο μοντέλα έγκειται στον αριθμό/ποσότητα των αποπροσροφούμενων σωματιδίων που με την σειρά του καθορίζει τον αριθμό των κρούσεων που υφίστανται τα σωματίδια στο plume.

3.1.1 Μοντέλο υπερηχητικής εκτόνωσης (supersonic expansion model)

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι κινητικές κατανομές κατά την φωτοαποδόμηση περιγράφονται από αθροίσματα κατανομών «μετατοπισμένων» Boltzmann. Όμως δημιουργείται το ερώτημα που αφορά την φυσική σημασία των παραμέτρων T , u_{drift} . Οι μεγάλες κινητικές ενέργειες και η χαμηλή ενέργεια των εσωτερικών βαθμών ελευθερίας που υπολογίζονται από τα φάσματα TOF, υποδεικνύουν μια υπερηχητική δέσμη όπου η τυχαία θερμική ενέργεια των αποπροσροφόντων μετατρέπεται σε κατευθυντική κινητική ενέργεια^{23,38}. Σχηματικά, η υπερηχητική εκτόνωση παρουσιάζεται ως εξής:



Σχήμα 3.1 Σχηματική αναπαράσταση της υπερηχητικής εκτόνωσης

Μια χαρακτηριστική ποσότητα της υπερηχητικής εκτόνωσης είναι ο αριθμός Mach³⁹ M , ο οποίος ορίζεται ως ο λόγος της ταχύτητας u των σωματιδίων προς την ταχύτητα του ήχου στο κενό c , $c = (\gamma kT/m)^{1/2}$. Το τετράγωνο του αριθμού Mach, M^2 , εκφράζει την ποσότητα που έχει κατευθυντική κίνηση προς τα εμπρός σε σχέση με την θερμική ενέργεια που απομένει στην μοριακή δέσμη³⁹.

Έχει παρουσιαστεί ένα μεγάλο πλήθος προσομοιώσεων Monte Carlo και υδροδυναμικής, που επιβεβαιώνουν ότι η αποπροσρόφηση μορίων από laser προσομοιάζει αδιαβατική εκτόνωση⁴¹⁻⁴⁵. Όμως άλλοι θεωρούν ότι η πυκνότητα του υλικού που εκτινάσσεται είναι ο καθοριστικός παράγοντας των κινητικών κατανομών⁴³, ενώ άλλοι θεωρούν την μικρή χρονική διάρκεια της εκτίναξης^{41,42}.

Στις προηγούμενες μελέτες θεωρείται ότι τα αποπροσροφώντα σωματάρια εκτινάσσονται από την επιφάνεια έχοντας ήδη μια θερμική κατανομή ταχυτήτων (Maxwell). Όμως, από τις προηγούμενες μελέτες σε αυτά τα συστήματα έχει ξεκαθαριστεί ότι η φωτοαποδόμηση δεν είναι θερμικής φύσεως, αλλά η εκτίναξη του υλικού γίνεται υπό μορφή cluster ή μονομερών από υπέρθερμο υγρό. Η ομάδα του Chen⁴⁶ έχει θεωρήσει ότι η παρατεταμένη εξάτμιση υλικού από μια επιφάνεια μπορεί να θεωρηθεί ως μια συνεχής πηγή που παρέχει αδιάκοπα ενέργεια και μάζα στο plume, οπότε η ασταθής εκτόνωση μετατρέπεται σε μη αδιαβατική. Αυτή η επιπρόσθετη συνεισφορά εισήχθηκε στο αναλυτικό πρόβλημα προσθέτοντας μια συνεχή πηγή ενέργειας και μάζας στις υδροδυναμικές εξισώσεις του συστήματος

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho V) = 0 \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial E}{\partial t} + (V \cdot \nabla)E + \frac{P}{\rho} (\nabla \cdot V) = \nabla \Phi \quad (3.2)$$

όπου ρ είναι η πυκνότητα του υλικού, V είναι το διάνυσμα της ταχύτητας, P είναι η πίεση, E είναι η ενέργεια και Φ η θερμότητα του αερίου που χάνεται στο περιβάλλον, η οποία θεωρείται μηδέν στην αδιαβατική εκτόνωση.

Αποδεικνύεται ότι η συνεχής αύξηση της εντροπίας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των κινητικών ενεργειών κατά 2 ή 3 φορές περισσότερο από ότι αναμενόταν από τα προηγούμενα μοντέλα. Επίσης, η επιτάχυνση των σωματιδίων από την δυναμική πηγή σε διεύθυνση κάθετη σε σχέση με την επιφάνεια μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα μια ακόμη πιο κατευθυντική πορεία προς τα εμπρός της εκτόνωσης του plume.

3.1.2. Σχηματισμός περιοχής Knudsen

Άλλες προσεγγίσεις θεωρούν ότι κατά την ακτινοβολήση ενός στερεού στόχου με UV παλμούς μέτριας ενέργειας ο αριθμός των αποπροσκοφούμενων σωματιδίων να μην είναι αρκετός ώστε να οδηγήσει σε διαταραχή των κινητικών κατανομών και ταχυτήτων, αλλά από την άλλη δεν είναι τόσο μεγάλος που να δικαιολογεί την ανάπτυξη της υπερηχητικής εκτόνωσης. Στην περίπτωση έλλειψης συγκρούσεων, οι ταχύτητες των σωματιδίων θα περιγράφονται από μια κατανομή Maxwell η οποία θα περιλαμβάνει μόνο θετικές ταχύτητες κάθετες ως προς τον στόχο⁴⁷. Επιπλέον, η επιφανειακή θερμοκρασία του T_s και η ενέργεια του (που καθορίζεται από το μέγιστο του TOF φάσματος) συνδέονται με την σχέση

$$kT_s = \frac{E}{2} \quad (3.3)$$

Εάν όμως ο αριθμός των σωματιδίων που αποπροσκοφούνται είναι μεγάλος (π.χ. εκτίναξη περίπου 10^{14} μόρια/cm²), κοντά στην επιφάνεια αυτά υφίστανται κρούσεις μεταξύ τους, οι οποίες οδηγούν σε μια μετατοπισμένη κατανομή των ταχυτήτων τους, οι οποίες προσεγγίζονται από μια full-range κατανομή Maxwell στο σύστημα συντεταγμένων του κέντρου μάζας του συστήματος όλων των σωματιδίων. Έτσι το εκθετικό

$$\exp(-mu_x^2 / 2kT_s), u_x \geq 0 \quad (3.4)$$

$$\text{αλλάζει σε } \exp(-m(u_x - u_K)^2 / 2kT_K), -\infty \leq u_x < \infty \quad (3.5)$$

όπου u_x είναι η ταχύτητα στον x άξονα (όπως φαίνεται από την επιφάνεια του στόχου), u_K είναι η ταχύτητα του κέντρου μάζας, η οποία είναι παρόμοια με την ταχύτητα του ήχου και T_K είναι περίπου ίση με το 70% της T_s για τα μονοατομικά άτομα. Η συνάρτηση της κατανομής αυτής παρουσιάζει ένα έντονο μέγιστο προς την κάθετη ως προς τον στόχο κατεύθυνση και αλλάζει σε σχέση με την κατεύθυνση ως $\cos^4\theta$ ⁴⁶. Με τον όρο Knudsen layer περιγράφεται η περιοχή λίγων μέσων ελεύθερων διαδρομών (περίπου 5) από την επιφάνεια του στόχου μέσα στην οποία συμβαίνει η αλλαγή της κατανομής των ταχυτήτων των σωματιδίων από (3.4) σε (3.5). Αποδεικνύεται ότι όταν ισχύει η εξίσωση 3.5 για το εκθετικό, η σχέση μεταξύ T και E αντικαθίσταται από την $kT=E/n$, όπου n είναι μια τιμή που κυμαίνεται από 2.52 για τα μονοατομικά σωματίδια έως 3.28 για τα πολυατομικά με πολλούς βαθμούς ελευθερίας. Η τελευταία σχέση δείχνει το πόσο σημαντικό είναι να λαμβάνεται υπόψη η δημιουργία της περιοχής Knudsen.

Για ακόμη μεγαλύτερο αριθμό αποπροσροφούμενων σωματιδίων, η περιοχή Knudsen λειτουργεί σαν το σημείο με την μικρότερη διάμετρο ενός ακροφύσιου. Αφού γίνονται περαιτέρω κρούσεις, καταλήγει σε αδιαβατική εκτόνωση η οποία περιγράφεται από μια σχέση σαν την (3.4) με την διαφορά ότι η u_k είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα του ήχου και η θερμοκρασία είναι μικρότερη από την T_k .

3.1.3. Μοντέλα που λαμβάνουν υπόψη διαδικασίες πριν την αποπροσρόφηση

Οι Garrison και Vertes, υποδεικνύουν ότι η ταχύτητα των εκτινασόμενων σωματιδίων σχετίζεται με το αρχικό τους βάθος μέσα στο υλικό. Τα επιφανειακά μόρια εκτινάσσονται με μεγαλύτερες ταχύτητες επειδή πιέζονται από τα υποκείμενα στρώματα του υλικού. Η αξονική κατανομή των ταχυτήτων μπορεί να περιγραφεί από τροποποιημένες Maxwell – Boltzmann κατανομές με ένα εύρος ταχυτήτων, ενώ η ακτινική κατανομή μπορεί να περιγραφεί από μια απλή κατανομή Maxwell – Boltzmann ίδιας θερμοκρασίας. Το βασικό πλεονέκτημα της προσέγγισης αυτής είναι ότι σε αντίθεση με άλλα μοντέλα, οι διαφορές μεταξύ των ακτινικών και των αξονικών κατανομών μπορούν να περιγραφούν με μια κοινή θερμοκρασία (ενώ αντίθετα στα άλλα μοντέλα, υποθέτουν μια θερμοκρασία T_z για την περιγραφή της κατανομής κατά τον άξονα z κάθετα στην επιφάνεια και μια άλλη θερμοκρασία T_{xy} για την κατανομή στους άξονες xy). Με βάση αυτό το σκεπτικό, αναμένουμε ότι τα αποτελέσματα των κινητικών κατανομών μπορούν να υποδείξουν ότι στις ταχύτητες των εκτινασόμενων σωματιδίων υπάρχει και συνεισφορά στην ταχύτητα από τον μηχανισμό του explosive boiling.

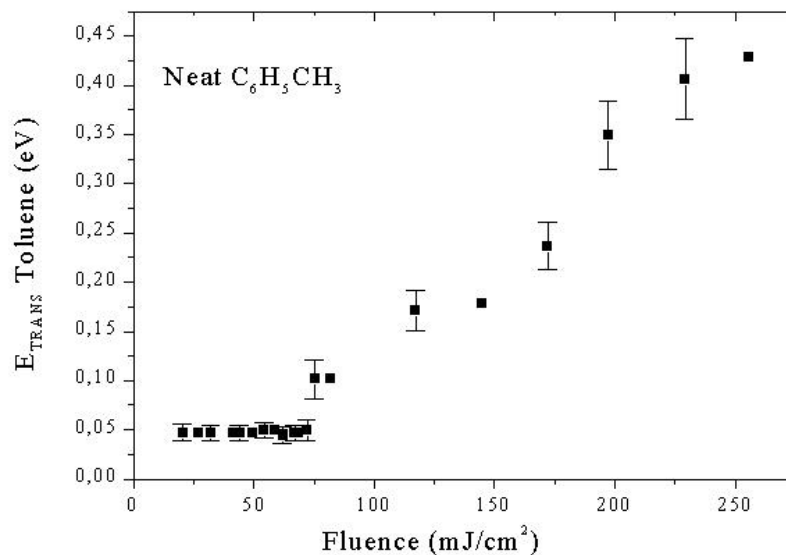
3.2 Αποτελέσματα

Κατά τις προηγούμενες μελέτες των μηχανισμών εκτίναξης των van der Waals films έγιναν αρκετές παρατηρήσεις σε σχέση με τις κινητικές κατανομές των αποπροσροφούμενων σωματιδίων. Κατά την φωτοαποδόμηση στα 248 nm στερεών⁴⁸ (αποτελούμενων από τολουόλιο, χλωροβενζόλιο, ιωδομεθάνιο, βενζόλιο), παρατηρήθηκε ότι κοντά στο κατώφλι αυξάνεται απότομα η πιο πιθανή ενέργεια (E_{TRANSmp}) των αποπροσροφώντων σωματιδίων, καθώς επίσης παρατηρήθηκε και εντελώς διαφορετική εξάρτησή της από την ένταση του laser πάνω και κάτω από το κατώφλι. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η σύγκριση των κινητικών κατανομών των μειγμάτων με προσμίξεις

διαφορετικών αποδόσεων αποπροσρόφησης προσομοιώνει πειραματικά τις κρούσεις στην αέρια φάση όταν ο μηχανισμός αποπροσρόφησης είναι γνωστός. Τα αποτελέσματα δείχνουν πως τα υπάρχοντα μοντέλα δεν περιγράφουν συστηματικά (ικανοποιητικά) όλα τα χαρακτηριστικά των κατανομών των σωματιδίων που αποπροσροφώνται.

3.2.1. Καθαρά συστήματα (neat systems)

Η εικόνα 3.2 παρουσιάζει την πιο πιθανή κινητική ενέργεια των αποπροσροφόντων, E_{TRANS} , ως συνάρτηση της έντασης του laser κατά την ακτινοβολήση στα 248 nm film $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$. Φαίνεται καθαρά ότι υπάρχουν δυο διαφορετικές περιοχές με εντελώς διαφορετικές εξαρτήσεις της E_{TRANS} σε σχέση με την F_{laser} . Η αλλαγή από την μια περιοχή στην άλλη είναι απότομη και γίνεται κοντά στο κατώφλι φωτοαποδόμησης όπως αυτό καθορίζεται από την εξάρτηση του σήματος αποπροσρόφησης από το F_{laser} . Ειδικά κάτω από το κατώφλι, παρατηρείται ότι η E_{TRANS} παραμένει σχεδόν σταθερή, ενώ αντίθετα, πάνω από το κατώφλι η E_{TRANS} αυξάνει καθώς αυξάνει η ένταση του laser.



Σχήμα 3.2 Εξάρτηση των πιο πιθανών κινητικών ενεργειών συναρτήσει της έντασης του laser για το τολουόλιο

Στον πίνακα 3.1 φαίνεται για όλα τα συστήματα που έχουν εξεταστεί η ένταση του laser στην οποία παρουσιάζεται η απότομη αλλαγή (αύξηση) των τιμών των ταχυτήτων (Δu) καθώς και η διαφορά των πιο πιθανών κινητικών ενεργειών, ΔE_{TRANS} . **Η παρατήρηση της απότομης αλλαγής σε όλα τα εξεταζόμενα συστήματα στο κατώφλι δείχνει ότι αυτό είναι ένα γενικό χαρακτηριστικό της διαδικασίας της φωτοαποδόμησης.** Επίσης, κατά την εξέταση του φωτοαδρανούς $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ η ύπαρξη της αλλαγής αυτής δείχνει ότι οφείλεται σε φωτοφυσικές διεργασίες και όχι σε φωτοχημικές.

Πίνακας 3-1 Η αλλαγή της ταχύτητας

Σύστημα	Ένταση απότομης αύξησης (mJ/cm^2)	ΔE_{TRANS} (%)	E_{TRANS} (Κάτω από το κατώφλι) (eV)	E_{TRANS} (Πάνω από το κατώφλι) (eV)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	85	50	0.05	0.1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	50	55	0.1	0.2
CH_3I	20	30	0.046	0.066

Κατά την διάρκεια της παρούσας διατριβής πραγματοποιήθηκαν προσαρμογές των φασμάτων TOF που καταγράφηκαν από τον τετραπολικό φασματογράφο μάζας, για την περίπτωση του καθαρού τολουολίου καθώς και των μιγμάτων τολουολίου/αιθέρα, τολουολίου/δεκανίου σε κατανομές Boltzmann. Η κατανομή Boltzmann ως γνωστόν είναι:

$$f = n \left(\frac{m}{2\kappa T} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-mv^2}{2\kappa T} \right) v^2 \sin\theta \, d\varphi \, d\theta \, dv \quad (3.6)$$

(v : απόλυτη τιμή της ταχύτητας)

Στην περίπτωση της επιφάνειας μας ενδιαφέρει ο ρυθμός με το οποίο αποπροσροφούνται μόρια από αυτήν. Άρα, η κατάλληλη συνάρτηση πρέπει να διαφοροποιηθεί ως εξής :

$$\text{flux: } f = n \left(\frac{m}{2\kappa T} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-mv^2}{2\kappa T} \right) v^3 \sin\theta \, d\varphi \, d\theta \, dv \quad (3.7)$$

Ο λόγος για την ύπαρξη του επιπλέον ν που εμφανίζεται, είναι ότι ενδιαφερόμαστε τώρα για το ρυθμό και όχι για την πυκνότητα σωματίων. Ο ρυθμός δε, με τον οποίο περνούν σωματία από μια επιφάνεια εξαρτάται από το ν καθότι σωματία με μεγάλο ν διέρχονται από την επιφάνεια πιο γρήγορα και σε μεγαλύτερο ρυθμό από ότι σωματία με μικρό ν .

Ούτε αυτός όμως, είναι ο τελικός τύπος, μια και, για να ανιχνευτεί ένα μόριο από το φασματογράφο μάζας πρέπει να ιονισθεί. Όμως, η πιθανότητα ιονισμού ενός μορίου είναι αντιστρόφως ανάλογη της ταχύτητας του. Μόρια που κινούνται γρήγορα δεν παραμένουν μεγάλο διάστημα στην πηγή ιόντων και, επομένως, δεν ιονίζονται τόσο αποδοτικά όσο μόρια που έχουν μικρή ταχύτητα. Μ' άλλα λόγια, ανάμεσα στο φάσμα που καταγράφουμε και στο πραγματικό φάσμα ροής των ουδετέρων ισχύει η σχέση :

$$F_{\text{ιοντικό}} = \frac{F_{\text{πραγματικό}}}{\nu} \quad (3.8)$$

Έτσι, σαν τελικό αποτέλεσμα, τα φάσματα που καταγράφονται μπορούν να αναλυθούν σε άθροισμα Boltzmann:

$$\text{Φάσμα} = \frac{1}{t^4} \sum_i A_i \frac{e^{-m(\nu-\nu_{0,i})^2}}{2\kappa\Gamma} \quad (3.9)$$

όπου στο A_i έχουν ενσωματωθεί όλες οι παράμετροι που εμφανίζονται στους τύπους.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, δεν υπάρχει κάποιος λόγος για τον οποίο η κατανομή να είναι Boltzmann μορφής. Επιπλέον, το fitting μια καμπύλης σε δύο ή παραπάνω Boltzmann είναι υποκειμενικό. Αφ' ενός μεν, ακόμη και όταν επιτυγχάνεται πολύ καλό fitting, δεν υπάρχει καμμία εξασφάλιση ότι ένα καλύτερο ή ένα διαφορετικό fitting (με διαφορετικές παραμέτρους) δεν είναι εφικτό. Ακόμα πιο σημαντικό, είναι το πρόβλημα ότι, συνήθως, τα φάσματα υποφέρουν από θόρυβο. Και πράγματι, οι μαθηματικές μέθοδοι ανάλυσης είναι εξαιρετικά ευαίσθητες στο θόρυβο, έτσι ώστε το fitting που επιτυγχάνεται να μην είναι καθόλου αξιόπιστο.

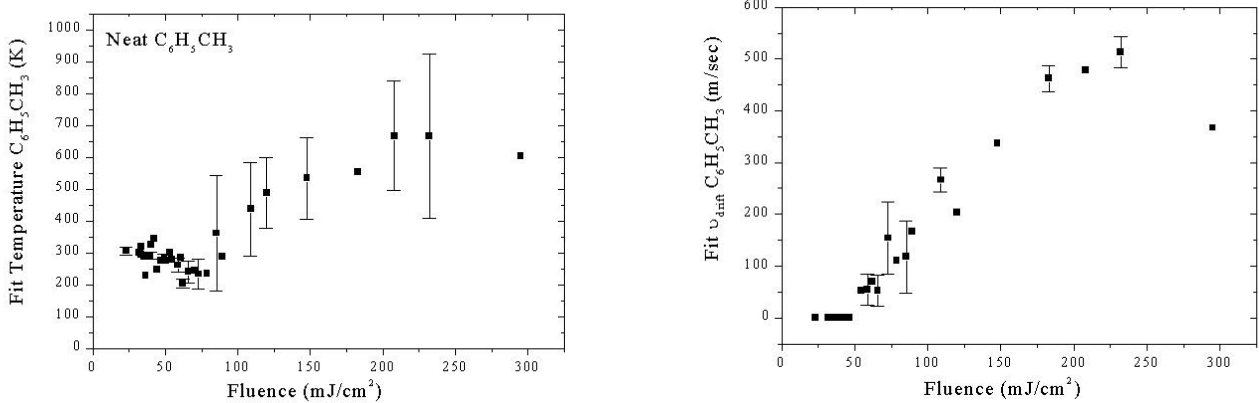
Χρησιμοποιώντας την παραπάνω ανάλυση, παρατηρείται ότι τα TOF φάσματα που καταγράφονται κάτω από το κατώφλι της αποδόμησης είναι συνήθως «φαρδιά» και προσαρμόζονται από Maxwell – Boltzmann κατανομές με θερμοκρασίες στο εύρος 400-550 K και πολύ μικρές u_{drift} ταχύτητες (μικρότερες των 50 m/sec). Παρατηρείται ότι κάτω από το κατώφλι, οι κινητικές κατανομές γενικά περιγράφονται από κατανομή Maxwell – Boltzmann της μορφής⁴⁹

$$dN(\bar{u}, T, u_{drift}) = N \cdot \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp \left\{ -\frac{m}{2k_B T} \left[u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 \right] \right\} d^3u \quad (3.10)$$

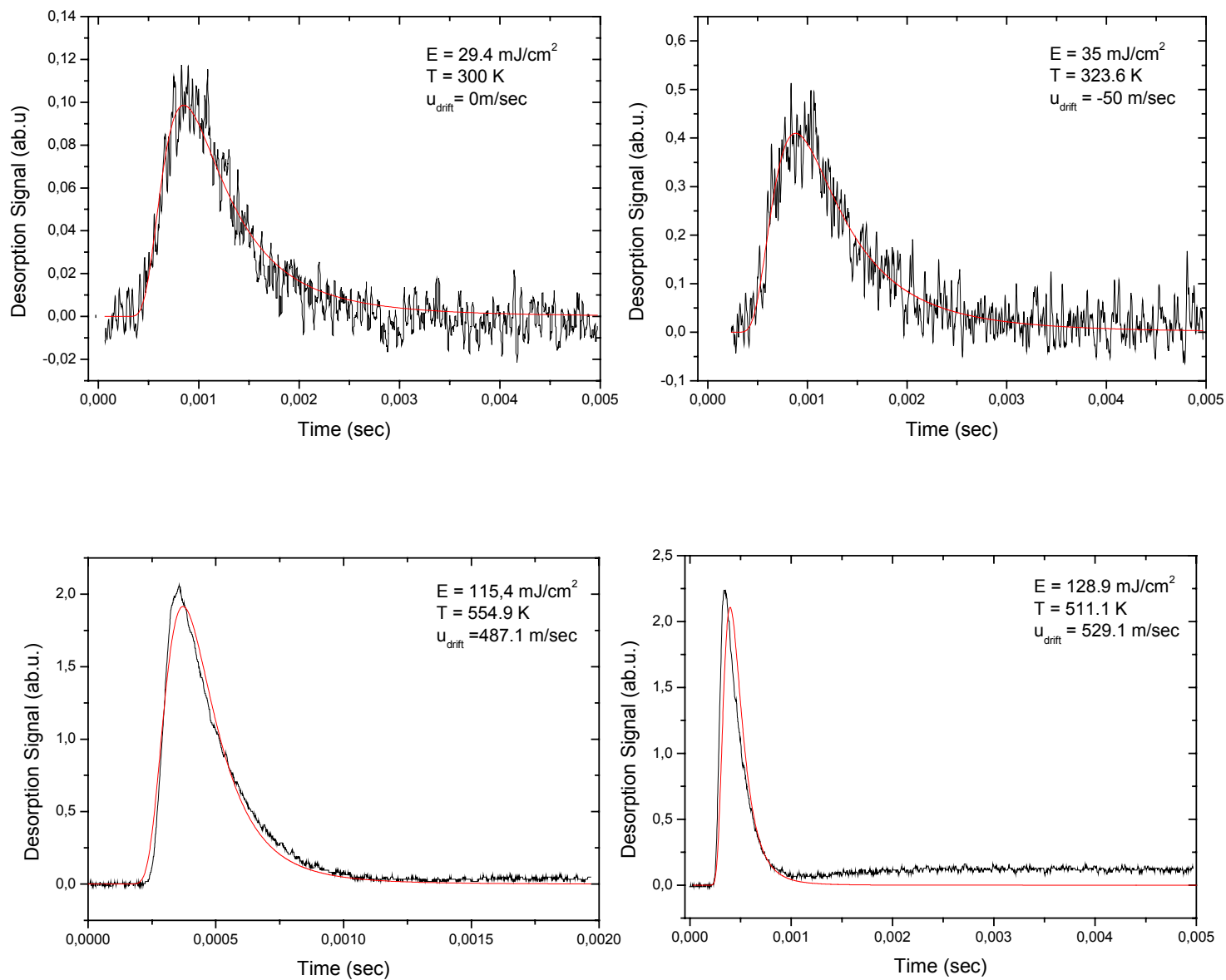
και αντιστοιχεί σε θερμοκρασία T κοντά στην θερμοκρασία T που υπολογίζεται για το film (όπως φαίνεται στο σχήμα, ορισμένες φορές καλύτερη προσαρμογή επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας αρνητικές u_{drift} . Αρνητικό u_{drift} δεν έχει φυσική σημασία). Αντίθετα, πάνω από το κατώφλι, οι κινητικές κατανομές περιγράφονται από «μετατοπισμένες» (shifted) Maxwell – Boltzmann της μορφής

$$dN(\bar{u}, T, u_{drift}) = N \cdot \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp \left\{ -\frac{m}{2k_B T} \left[u_x^2 + u_y^2 + (u_z - u_{drift})^2 \right] \right\} d^3u \quad (3.11)$$

Η αλλαγή από απλές σε μετατοπισμένες κατανομές συνήθως αποδίδεται σε αδιαβατική εκτόνωση του υλικού λόγω της μεγάλης ποσότητας υλικού που εκτινάσσεται. Αντίθετα, εκείνα που καταγράφονται πάνω από το κατώφλι περιγράφονται από μετατοπισμένες (shifted) Boltzmanns, δηλαδή με μεγάλες u_{drift} τιμές. Από την προσαρμογή κατανομών Boltzmann στα φάσματα TOF του καθαρού τολουολίου προέκυψε η παρακάτω εξάρτηση των u_{drift} και T από την ένταση του laser, η οποία φαίνεται από το σχήμα 3.3 αντίστοιχα και για τις δυο παραμέτρους.



Σχήμα 3.3 Εξάρτηση της θερμοκρασίας και της πιο u_{drift} συναρτήσεως της έντασης του laser

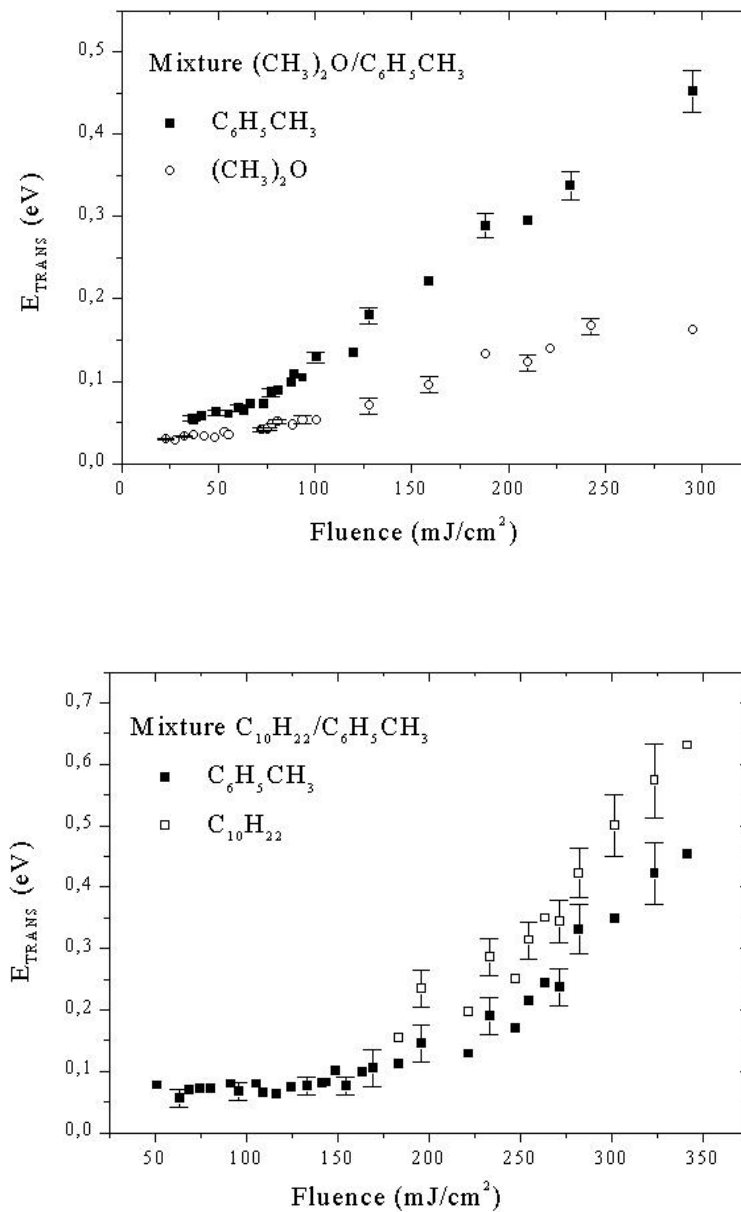


Σχήμα 3.4. Τυπικά φάσματα TOF για το τολουόλιο σε χαμηλή και υψηλή ένταση laser.

3.2.2. Μίγματα

(α) $(\text{CH}_3)_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

Η εικόνα 3.5 παρουσιάζει την πιο πιθανή κινητική ενέργεια του τολουολίου ως συνάρτηση της έντασης του laser για την περίπτωση του μείγματος τολουολίου/διμεθυλεθαίρα με molar αναλογία 5:1. Για αυτό το σύστημα δεν παρατηρείται απότομη αλλαγή της E_{TRANS} στο κατώφλι αποδόμησης του συστήματος, το οποίο είναι σε ενέργεια 120 mJ/cm^2 . Επίσης παρατηρείται κάτω από το κατώφλι ότι η E_{TRANS} δεν παραμένει σταθερή όπως συνέβη στο τολουόλιο. Η E_{TRANS} για την πρόσμιξη και για την μήτρα αυξάνει καθώς αυξάνει η ένταση του laser. Όμως, οι κινητικές ενέργειες των δυο ουσιών δεν είναι ίσες (κάτι που θα αναμενόταν από ένα θερμικό μηχανισμό αποπροσρόφησης) αλλά αντίθετα $E_{\text{TRANSether}} < E_{\text{TRANSStoluene}}$. Πάνω από το κατώφλι η E_{TRANS} και της μήτρας και της πρόσμιξης αυξάνει με έναν παρόμοιο τρόπο με αυτόν στην περίπτωση του καθαρού τολουολίου.



Σχήμα 3.6 Εξάρτηση της πιο πιθανής κινητικής ενέργειας για το μείγμα δεκανίου / τολουολίου

(β) C₁₀H₂₂/C₆H₅CH₃

Εξετάσθηκε επίσης το μίγμα C₁₀H₂₂/C₆H₅CH₃ (1:5 molar αναλογία). Σε προηγούμενη εργασία, είχε δειχθεί ότι το C₁₀H₂₂ (λόγω της ισχυρής αλληλεπίδρασης του στην μήτρα τολουολίου) δεν αποπροσροφάται κάτω από το κατώφλι. Η εξάρτηση της E_{TRANS} με την ένταση του laser φαίνεται στο σχήμα 3.6 και παρατηρείται ότι είναι ποιοτικά ίδια με αυτήν του καθαρού toluene (σχήμα 3.2). Πιο συγκεκριμένα, κάτω από το κατώφλι οι πιο πιθανές ταχύτητες των σωματιδίων (u_{mp}) είναι σχεδόν σταθερές, αντίθετα με την αύξηση που παρουσιάζουν για τις πτητικές προσμίξεις. Η E_{TRANS} που παρατηρείται για χαμηλές F_{laser} για το μείγμα C₁₀H₂₂/toluene είναι μεγαλύτερη από αυτή του καθαρού toluene στην ίδια F_{laser}. Για υψηλές εντάσεις laser (F_{laser} > 190 mJ/cm²) και η πρόσμιξη και το τολουόλιο έχουν ίδιες τιμές της u_{mp} , οι οποίες είναι συγκρίσιμες με αυτές του καθαρού τολουολίου.

Προσαρμογές κατανομών Boltzmann στα φάσματα TOF για τον υπολογισμό των παραμέτρων T και u_{drift} , αντίστοιχες με αυτές του καθαρού τολουολίου παραθέτονται αναλυτικά στο παράρτημα.

3.3 Ανάλυση Αποτελεσμάτων

Στην συνέχεια αιτιολογούνται τα παρατηρούμενα χαρακτηριστικά των κινητικών κατανομών των αποπροσροφόμενων σωματιδίων από τους διαφορετικούς μηχανισμούς εκτίναξης του υλικού και από την δυναμική των κρούσεων που λειτουργούν στις αντίστοιχες περιοχές ενεργειών, πάνω και κάτω από το κατώφλι αποδόμησης. Μάλιστα για πρώτη φορά εξετάζονται μείγματα διαφόρων πτητικοτήτων ώστε να προσομοιωθούν πειραματικά οι κρούσεις στην αέρια φάση των σωματιδίων και να διαχωριστούν από τους μηχανισμούς εκτίναξης.

3.3.1 Πάνω από το κατώφλι αποδόμησης

Σε όλες τις περιπτώσεις, πάνω από το κατώφλι, οι E_{TRANS} των αποπροσροφόμενων σωματίων βρίσκονται να είναι σχετικά υψηλές (0.4 – 1 eV) και να αυξάνονται με αυξανόμενο F_{laser}. Καταρχήν αυτά τα χαρακτηριστικά είναι συμβατά με την ιδέα ότι λόγω

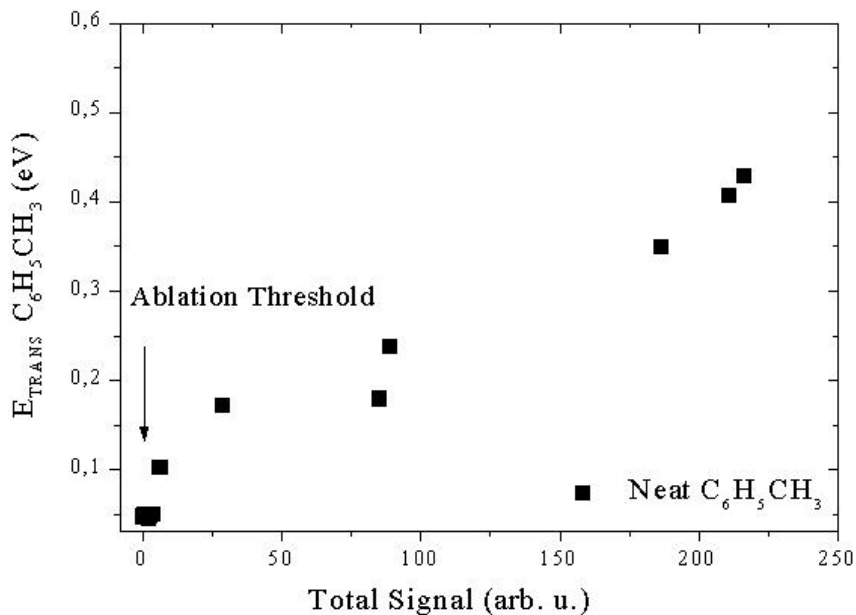
της μεγάλης ποσότητας υλικού που εκτινάσσεται σε αυτές τις εντάσεις laser συμβαίνουν πολλές συγκρούσεις μεταξύ των αποπροσροφούμενων σωματιδίων. Καθώς αυξάνεται η F_{laser} η μεγαλύτερη ποσότητα υλικού που εκτινάσσεται έχει ως αποτέλεσμα μια «ισχυρή» υπερηχητική εκτόνωση (tighter supersonic expansion) οπότε αυξάνει και η τιμή της u_{mp} .

Όμως, τα χαρακτηριστικά των αποπροσροφώντων που παρουσιάζονται στο ablation δεν συμφωνούν πλήρως με την ιδέα της υπερηχητικής εκτόνωσης. Καταρχήν, και η u_{drift} και η T_z φαίνεται να αυξάνουν καθώς αυξάνει η F_{laser} σε αντίθεση με το χαρακτηριστικό των μοριακών δεσμών όπου μειώνεται η T_z καθώς αυξάνει η u_{drift} . Επίσης για μια υπερηχητική εκτόνωση η u_{drift} θα έπρεπε να δίνεται από τον τύπο

$$u_{\text{drift}} = M \left(\frac{\gamma k T}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.12)$$

όπου M είναι ο αριθμός Mach, $\gamma = C_p/C_v$ και T η θερμοκρασία του αντίστοιχου TOF φάσματος. Αντικαθιστώντας στην παραπάνω σχέση τις γνωστές φασματοσκοπικές σταθερές για τον καθορισμό του γ για το τολουόλιο, ο αριθμός Mach είναι 2. Αυτές οι τιμές συμφωνούν με τους αριθμούς Mach που καθορίστηκαν από τον Levy κατά την ακτινοβολήση aminoacids και του Costa και την φωτοαποδόμηση παγωμένων υδάτινων διαλυμάτων. Από την άλλη όμως υπάρχουν ομάδες που έχουν υπολογίσει αριθμούς Mach περίπου 5.

Το πιο ξεκαθαρό και σημαντικό χαρακτηριστικό της εξάρτησης της $u_{\text{mp}}-F_{\text{laser}}$ είναι η απότομη αλλαγή στο κατώφλι της φωτοαποδόμησης για την περίπτωση των καθαρών film. Αυτή η απότομη αύξηση θα μπορούσε να αποδοθεί στην μεγάλη ποσότητα υλικού που εκτινάσσεται στην φωτοαποδόμηση, οδηγώντας τον στην μεγάλη αύξηση του αριθμού των συγκρούσεων και σε αύξηση της πιο πιθανής ταχύτητας. Όμως, αυτή η εξήγηση δεν φαίνεται να επαρκεί. Αυτό φαίνεται από την γραφική της E_{TRANS} του τολουολίου σαν συνάρτηση του αποπροσροφόμενου σήματος όπου φαίνεται ότι η E_{TRANS} δεν αυξάνεται ανάλογα με το σήμα. Αν η απότομη αύξηση οφειλόταν σε συγκρούσεις, θα αναμέναμε μια ομαλή εξάρτηση της E_{TRANS} από την ποσότητα των συγκρούσεων. Συμπεραίνουμε ότι η απότομη αύξηση πρέπει να είναι ενδεικτική των διαδικασιών στο film πριν από την εκτίναξη του υλικού.



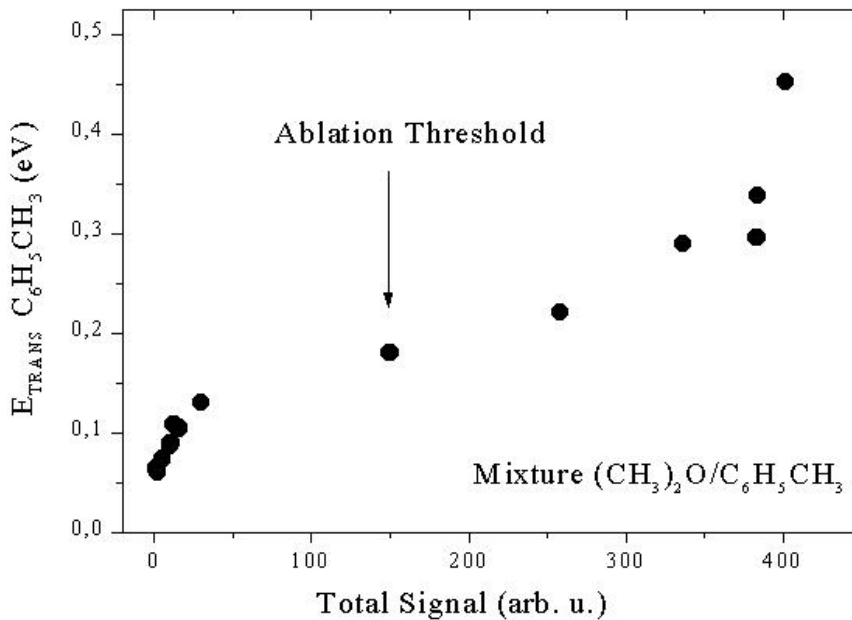
Σχήμα 3.7 Εξάρτηση της E_{TRANS} συναρτήσει του ολικού σήματος αποπροσρόφησης κατά την ακτινοβολή καθαρού τολουολίου

Αυτό μπορεί να γίνει κατανοητό εάν θεωρηθεί ότι κατά το ablation τα μόρια εκτινάσσονται από το υπόστρωμα ενώ έχουν ήδη μια ταχύτητα προς τα εμπρός οπότε στο σύστημα του κέντρου μάζας του εκτινασσόμενου υλικού οι κρούσεις είναι λιγότερο σημαντικές. Αυτή η ταχύτητα προέρχεται από τον μηχανισμό του “explosive boiling”. Όπως φαίνεται και από τις προσομοιώσεις MD οι υψηλές πιέσεις που αναπτύσσονται στο film από το explosive boiling έχουν σαν αποτέλεσμα μια ισχυρή αξονική επιτάχυνση των αποπροσροφώντων σωματιδίων. Προφανώς αυτό έχει ως αποτέλεσμα μια επιπρόσθετη προς τα εμπρός u συνιστώσα των αποπροσροφώντων.

3.3.2 Χαρακτηριστικά των κινητικών κατανομών των προσμίξεων

Η σημασία/συνεισφορά των κρούσεων στην αέρια κατάσταση φαίνεται κατά την εξέταση του μίγματος $(\text{CH}_3)_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$. Όπως δείχθηκε, οι κινητικές κατανομές και ταχύτητες διαφέρουν σημαντικά κάτω από το κατώφλι στα μίγματα $(\text{CH}_3)_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ και $\text{C}_{10}\text{H}_{22}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$. Από την εξάρτηση της E_{TRANS} από το F_{LASER} (σχήμα 3.5) η u_{mp} κάτω από το κατώφλι αυξάνει καθώς αυξάνει η ένταση του laser ενώ για την περίπτωση των μη πτητικών προσμίξεων δεν παρατηρείται τέτοια εξάρτηση. Έχει αποδειχθεί ότι και για τα

δυο συστήματα (μείγματα με πτητικές/μη πτητικές προσμίξεις) ο μηχανισμός αποπροσρόφησης σε αυτές τις εντάσεις είναι ο ίδιος (θερμικός). Επομένως, η μεγάλη διαφοροποίηση στις κινητικές κατανομές δεν μπορεί να αποδοθεί στην λειτουργία διαφορετικών μηχανισμών αποπροσρόφησης. Η μόνη διαφορά ανάμεσα στα δυο συστήματα έχει να κάνει με την πολύ μεγαλύτερη ποσότητα $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ που αποπροσροφάται (λόγω της μικρής ενέργειας αλληλεπίδρασης της ένωσης αυτής μέσα στην μήτρα $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$). Η διαφορετική συμπεριφορά για το μείγμα $(\text{CH}_3)_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ **θα σχετίζεται με τον αυξημένο αριθμό κρούσεων που θα υφίστανται τα σωματίδια όταν θα βρίσκονται στην αέρια κατάσταση λόγω της μεγάλης ποσότητας που αποπροσροφάται.**



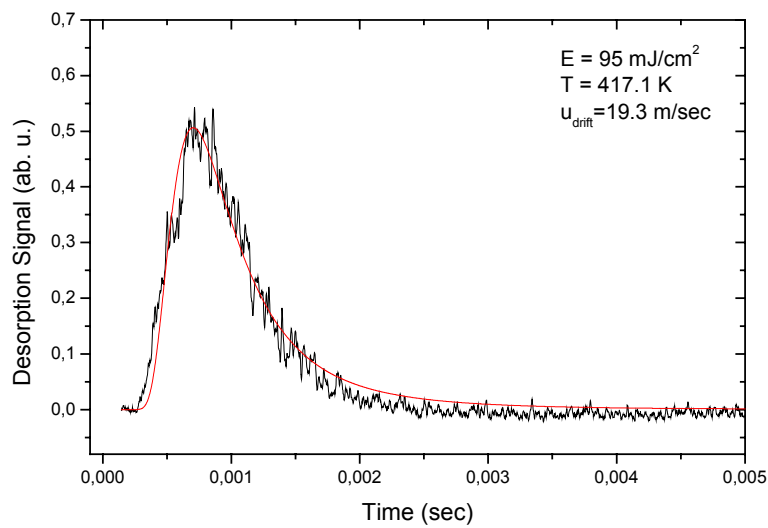
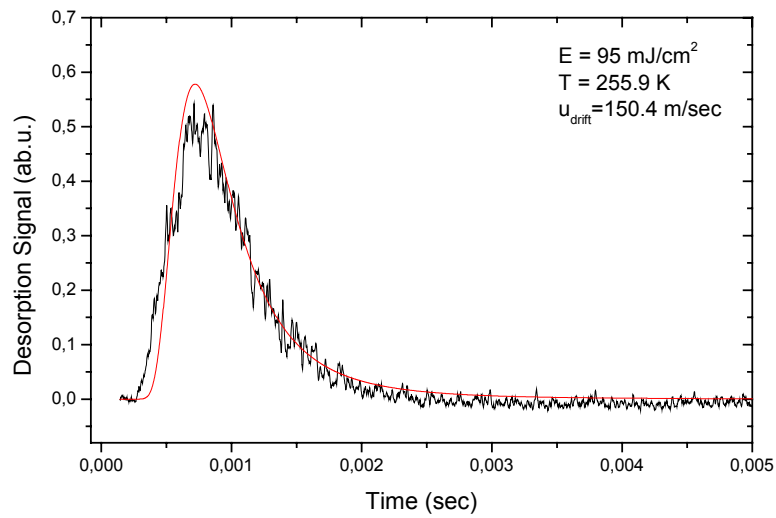
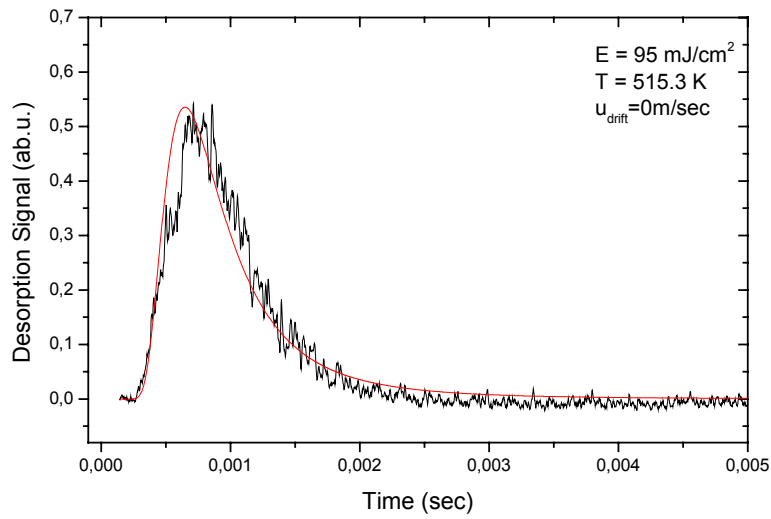
Σχήμα 3.8 Εξάρτηση της E_{TRANS} συναρτήσει του ολικού σήματος αποπροσρόφησης κατά την ακτινοβολία του μείγματος αιθέρα / τολουολίου

Το παραπάνω σχήμα παρουσιάζει την E_{TRANS} του τολουολίου ως συνάρτηση του ολικού αποπροσροφούμενου σήματος κατά την ακτινοβολία του συστήματος toluene/ether κάτω από το κατώφλι. Σε αντιστοιχία με το προηγούμενο επιχείρημα για την σημασία των συγκρούσεων, βρίσκουμε ότι σε χαμηλές εντάσεις laser η E_{TRANS} του τολουολίου και του αιθέρα αυξάνουν ανάλογα με την ποσότητα που αποπροσροφάται. Σαν αποτέλεσμα των συγκρούσεων, έχουμε μεταφορά ενέργειας από τον αιθέρα στο τολουόλιο. Αυτή η μεταφορά ενέργειας από τα μόρια της πρόσμιξης σε αυτά της μήτρας φαίνεται από το

σχήμα 3.4 όπου η $E_{\text{TRANSether}} < E_{\text{TRANStoluene}}$ παρά το γεγονός ότι για τον θερμικό μηχανισμό αποπροσρόφησης που συμβαίνει σε αυτές τις εντάσεις laser η E_{TRANS} των δυο ουσιών θα έπρεπε να είναι ίσες.

Παρόλα αυτά, καθώς αυξάνεται η ποσότητα που αποπροσροφάται, η E_{TRANS} του τολουολίου φτάνει σε ένα πλατό ως συνάρτηση του αποπροσροφούμενου σήματος. Στο κατώφλι, η E_{TRANS} αρχίζει να αυξάνει πάλι. Αυτή η αύξηση δεν φαίνεται ότι σχετίζεται με την αύξηση του αποπροσροφούμενου σήμα *υποδεικνύοντας μια νέα συνιστώσα* (συμμετοχή). Επίσης, ο ρυθμός αύξησης της E_{TRANS} στο ablation δεν είναι τόσο μεγάλος όσο κάτω από το κατώφλι, οπότε οι κρούσεις στην αέρια φάση δεν είναι τόσο σημαντικές στον καθορισμό των κινητικών ενεργειών στο ablation αντίθετα με το ότι πιστεύεται έως τώρα.

Πάνω από το κατώφλι, όσον αφορά την μη πτητική $C_{10}H_{22}$, τα φάσματα TOF είναι παρόμοια με αυτά της μήτρας, ενώ οι κινητικές τους ενέργειες είναι μεγαλύτερες κατά τον σχετικό λόγο των μαζών από αυτές της μήτρας. Ένα ακόμη πιο ενδιαφέρον στοιχείο προκύπτει από την εξέταση των κινητικών κατανομών του $C_{10}H_{22}$. Κατά την προσαρμογή αυτών των φασμάτων σε κατανομές Maxwell-Boltzmann απαιτούνται ή διαφορετικές μάζες από αυτές που τους αντιστοιχούν ή εντελώς διαφορετικά T , u_{drift} ζεύγη. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα φαίνεται στο παρακάτω σχήμα το οποίο παριστάνει το ίδιο φάσμα TOF τολουολίου, μέσα από το μείγμα τολουόλιο/δεκάνιο, όπου οι καμπύλες προσαρμογής μεν ταιριάζουν ικανοποιητικά με το φάσμα αλλά τα αποτελέσματα που δίνουν για τις παραμέτρους T , u_{drift} είναι τελείως διαφορετικά.



Σχήμα 3.9 Προσαρμογές διαφορετικών κατανομών Boltzmann στο ίδιο φάσμα TOF τολουολίου (από το μίγμα τολουολίου/δεκανίου)

Φαίνεται λοιπόν ότι υπάρχει μια ιδιαίτερη διαφοροποίηση των κινητικών κατανομών των προσμίξεων αυτών. Έχει προταθεί σε προηγούμενη εργασία ότι οι μη πτητικές ουσίες εκτινάσσονται υπό την μορφή cluster και επιταχύνονται από τον μηχανισμό του explosive boiling καθώς και από τις κρούσεις με μόρια $C_6H_5CH_3$. Οι παρατηρούμενες κινητικές κατανομές φαίνεται να υποστηρίζουν και να επεξηγούνται από αυτόν τον προτεινόμενο μηχανισμό εκτίναξης.

Σε αντίθεση με τα μη πτητικά, τα πτητικά (αιθέρας, κυκλοπροπάνιο C_3H_6) έχουν μικρότερες κινητικές ενέργειες από αυτές της μήτρας και επιπροσθέτως, οι κινητικές τους κατανομές προσεγγίζονται από μετατοπισμένες Maxwell κατανομές με καλά καθορισμένες τιμές των (T, u_{drift}) . Όπως έχει ήδη αναφερθεί, υπάρχει ισχυρή ένδειξη ότι τα πτητικά μόρια εκτινάσσονται ως μονομερή, ενώ η μήτρα εκτινάσσεται υπό μορφή cluster (~ 60%). Οι κρούσεις μεταξύ του ελαφριού αιθέρα με το βαρύ cluster της μήτρας έχει ως αποτέλεσμα την μεγάλη απώλεια κινητικής ενέργειας από τον αιθέρα. Επίσης, όπως έχει ήδη δειχθεί από τις προηγούμενες μελέτες, για τις πτητικές προσμίξεις, υπάρχει συμπληρωματική συμμετοχή από τα μόρια των υποκείμενων στρωμάτων του film μέσω διάχυσης στα εκτινασσόμενα μόρια του εκτινασσόμενου όγκου. Αφού αυτά τα μόρια αποπροσοφώνονται θερμικά σε αντίστοιχες χαμηλότερες θερμοκρασίες, η συμμετοχή τους θα έχει ως αποτέλεσμα την μείωση των κινητικών ενεργειών του αιθέρα.

3.3.3 Κάτω από το κατώφλι – Καθαρά συστήματα

Ένα επιπλέον ενδιαφέρον χαρακτηριστικό των κινητικών κατανομών είναι η πολύ μικρή εξάρτησή τους από την ένταση του laser στην περιοχή κάτω από το κατώφλι αποδόμησης, όπου θεωρείται ότι λειτουργεί ένας θερμικός μηχανισμός. Η επιφανειακή θερμοκρασία του film εκτιμάται ότι κυμαίνεται γύρω στα 200-400 K. Και οι πιο πιθανές ταχύτητες u_{mp} και η θερμοκρασία T που προκύπτει από τις προσομοιώσεις των φασματών TOF αντιστοιχίζονται σε αυτή την περιοχή θερμοκρασιών, αλλά περιέργως ότι δεν διαβαθμίζονται με τον τρόπο που αναμένεται. Για ένα απλό θερμικό μοντέλο, οι αποπροσοφούμενες πιο πιθανές ταχύτητες u_{mp} και θα έπρεπε να διαβαθμίζονται ως $(3k_B T/m)^{1/2}$ όπου T είναι η θερμοκρασία του film και αφού είναι ανάλογη της έντασης του laser ($\Delta T = \frac{aF_{LASER}}{\rho C_p}$) θα έπρεπε να υπάρχει μια αντίστοιχη εξάρτηση της u_{mp} και με την F_{LASER} . Με βάση αυτές τις δυο σχέσεις υπολογίζεται για το τολουόλιο μια εξάρτηση της

τάξης $\approx 17F_{\text{LASER}}^{1/2}$ η οποία είναι πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη πειραματική. Μια πιθανότητα που μπορεί να ευθύνεται για τις σχεδόν σταθερές τιμές της u_{mp} είναι μια διαπλάτυνση στις κινητικές κατανομές. Καταρχήν, ακόμη και για αυτά τα συστήματα, συμβαίνουν κάποιες κρούσεις με αποτέλεσμα οποιαδήποτε διαφοροποίηση στις u_{mp} από τις αρχικές να εξομαλύνεται. Εναλλακτικά, τυχόν ανομοιογένειες στην δομή του film θα έχουν ως αποτέλεσμα διαφορετικές κατανομές στις ταχύτητες, οπότε τα φάσματα TOF μπορεί να είναι μια συνέλιξη διαφορετικών πληθυσμών.

Πάντως, μια ένδειξη ότι η σταθερότητα που παρουσιάζουν οι πιο πιθανές ταχύτητες μπορεί να είναι ένα σημαντικό αποτέλεσμα αποτελεί η παρατήρηση ότι η τιμή τους συνδέεται με την ενέργεια συνοχής του συστήματος όπως προκύπτει από την σύγκριση μεταξύ του καθαρού τολουολίου και του μίγματος μη πτητικών dopants/τολουόλιο: *ότι η u_{mp} είναι υψηλότερη για τα συστήματα με υψηλότερη ενέργεια συνοχής.*

Προκύπτει η ενδιαφέρουσα πιθανότητα ότι οι u_{mp} μπορεί να σχετίζεται με ιδιότητες των υπέρθερμων υγρών. Η σχέση

$$u_{mp} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \quad (3.13)$$

προϋποθέτει ισορροπία μεταξύ των διαδικασιών προσρόφησης και αποπροσρόφησης. Για την περίπτωση όμως των υπέρθερμων υγρών, η αρχή της ισορροπίας δεν ισχύει και δεν υπάρχει προφανής λόγος γιατί οι u_{mp} θα έπρεπε να ακολουθήσουν την παραπάνω σχέση. Αντίθετα, οι ταχύτητες τελικά μπορεί να καθορίζονται από το φράγμα που πρέπει να υπερπηδήσουν για να περάσουν στην αέρια φάση. Για το σύστημα δεκανίου/τολουολίου αυτό το φράγμα είναι πιο υψηλό, οπότε απαιτούνται μεγαλύτερες ταχύτητες στα αποπροσροφόντα σωματίδια του τολουολίου σε αυτή την περίπτωση από την περίπτωση των αποπροσροφόντων σωματιδίων για το καθαρό τολουόλιο.

Στην βιβλιογραφία δεν έχει αναφερθεί μελέτη εξέτασης κινητικών κατανομών από υπέρθερμα υγρά, οπότε η προηγούμενη υπόθεση δεν μπορεί εύκολα να εξεταστεί. Για την επιβεβαίωση της απαιτείται η εξέταση περισσότερων συστημάτων με διαφορετικές ενέργειες συνοχής, έτσι ώστε να προσδιοριστεί κατά πόσο πράγματι οι κινητικές κατανομές των αποπροσροφούμενων σωματιδίων καθορίζονται από αυτήν την παράμετρο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο

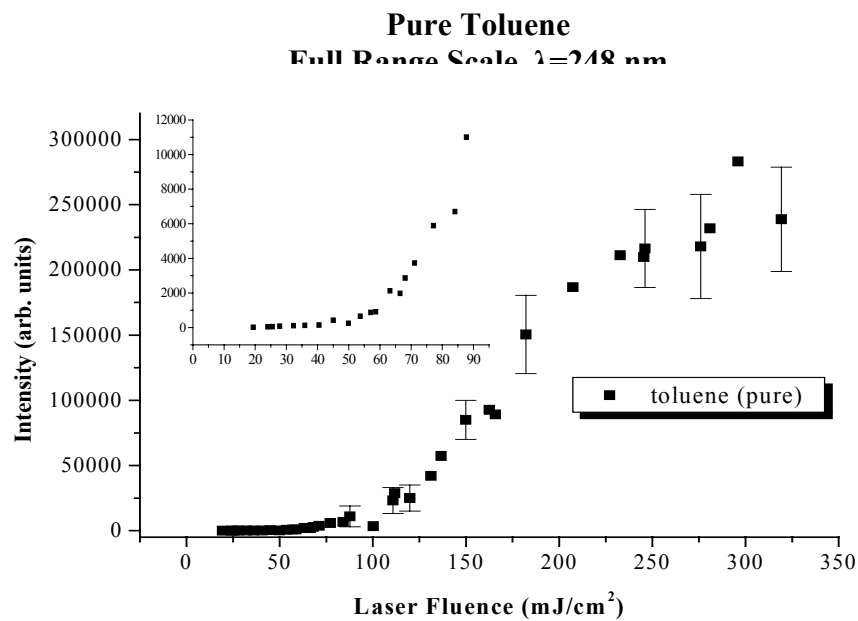
ΟΠΤΙΚΗ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ ΤΟΥ EXPLOSIVE BOILING

Όπως έχει περιγραφεί σε προηγούμενες μελέτες, η εξέταση της έντασης των αποπροσροφούμενων σωματιδίων κατά την UV ακτινοβολία μοριακών/van der Waals films με φασματοσκοπία μάζας είχε δείξει ότι διαφορετικές περιοχές έντασης laser μπορούν να καθορισθούν με διαφορετικά χαρακτηριστικά. Συγκεκριμένα, είχε βρεθεί ότι μια περιοχή εντάσεων laser μπορεί να προσδιοριστεί όπου ένας θερμικός μηχανισμός φαίνεται ότι λειτουργεί ενώ σε εντάσεις laser υψηλότερες από μια συγκεκριμένη τιμή, λαμβάνει χώρα η εκτίναξη μιας «στρώσης» υλικού. Για παράδειγμα, στις χαμηλές εντάσεις laser, μόνο προσμίξεις στο υμένιο που έχουν μικρή ενέργεια σύνδεσης αποπροσροφώνται (και μάλιστα το σήμα τους ακολουθεί σήμα $\propto e^{-\Delta E_{\text{binding}}}$), ενώ αντίθετα σε υψηλότερες εντάσεις laser (δηλαδή στην περιοχή φωτοαποδόμησης) ακόμη και 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 την 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 εξέταση με φασματογραφία μάζας δίνει μόνο έμμεσες ενδείξεις για την τήξη και θα ήταν σημαντικό να υπάρξει άμεσα απόδειξη αυτής της τήξης. Για τον σκοπό αυτό, στρεφόμαστε στην χρήση οπτικών τεχνικών χαρκτηρίσης των μορφολογικών αλλαγών στο υπόστρωμα κατά την UV ακτινοβολία.

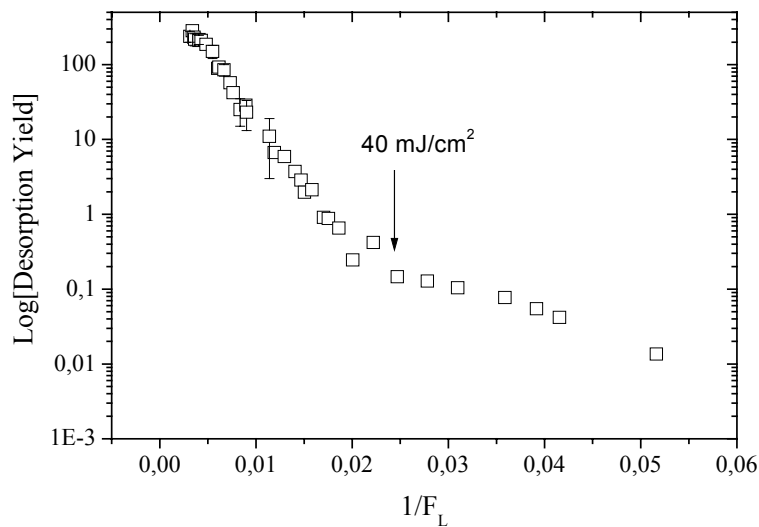
Για την οπτική εξέταση του εκρηκτικού βρασμού (explosive boiling) σε κρυογονικά υμένια τολουολίου, όπως ήδη αναφέρθηκε στην πειραματική διάταξη, παρακολουθούνται οι μορφολογικές αλλαγές του υμενίου μέσω ενός He-Ne (ή διοδικού) laser καταγράφοντας την ανάκλαση (reflection) και την διέλευση (transmission) της δέσμης. Η επιλογή του τολουολίου για το συγκεκριμένο πείραμα δεν είναι τυχαία, αφού βρέθηκε ότι για πολύ προσεχτικές συνθήκες εναπόθεσης σε θερμοκρασία περίπου 100-120 K, σχηματίζεται ένα διαφανές υμένιο στην περιοχή του ορατού, οπότε και μπορούν να εφαρμοστούν οι οπτικές τεχνικές. Με την βοήθεια εικόνων από CCD και ICCD κάμερες, φαίνεται καθαρά η τήξη της ακτινοβολούμενης από τους UV παλμούς laser περιοχής, ενώ σε υψηλότερες εντάσεις παρατηρείται και μελετάται μέσω σημάτων ενός φωτοπολλαπλασιαστή (PMT), ο σχηματισμός φυσαλίδων καθώς και ο μηχανισμός του εκρηκτικού βρασμού.

4.1 Αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων

Παρατηρώντας το τυπικό διάγραμμα του σήματος αποπροσρόφησης συναρτήσει της έντασης του laser, φαίνεται ότι γύρω στα 40 mJ/cm^2 συμβαίνει μια μεγάλη αύξηση του σήματος αποπροσρόφησης. Η αύξηση αυτή δεν αντιστοιχεί στο κατώφλι αποδόμησης και αυτό φαίνεται από το ημιλογαριθμικό διάγραμμα 4.2, όπου στα 40 mJ/cm^2 δεν παρατηρείται αλλαγή στην κλίση του σήματος αποπροσρόφησης, όπως αναμένεται για το κατώφλι.

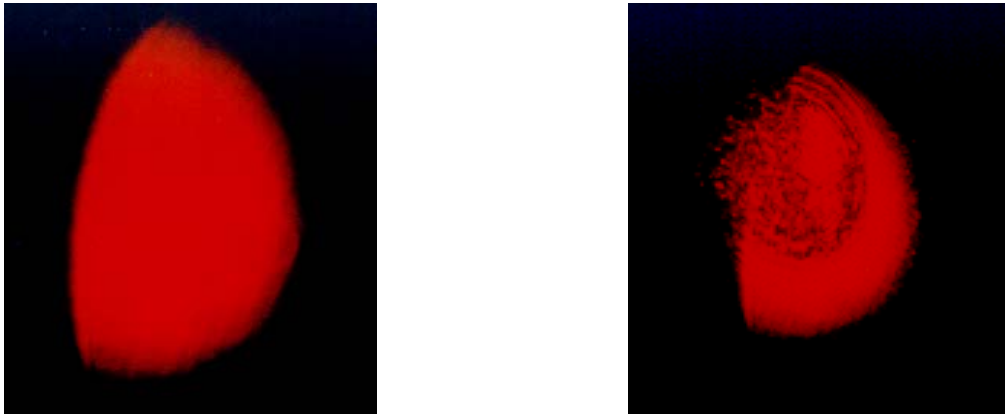


Σχήμα 4.1 Εξάρτηση της έντασης αποπροσρόφησης από την ένταση του laser κατά τη φωτοαποδόμηση υμενίων καθαρού τολουολίου



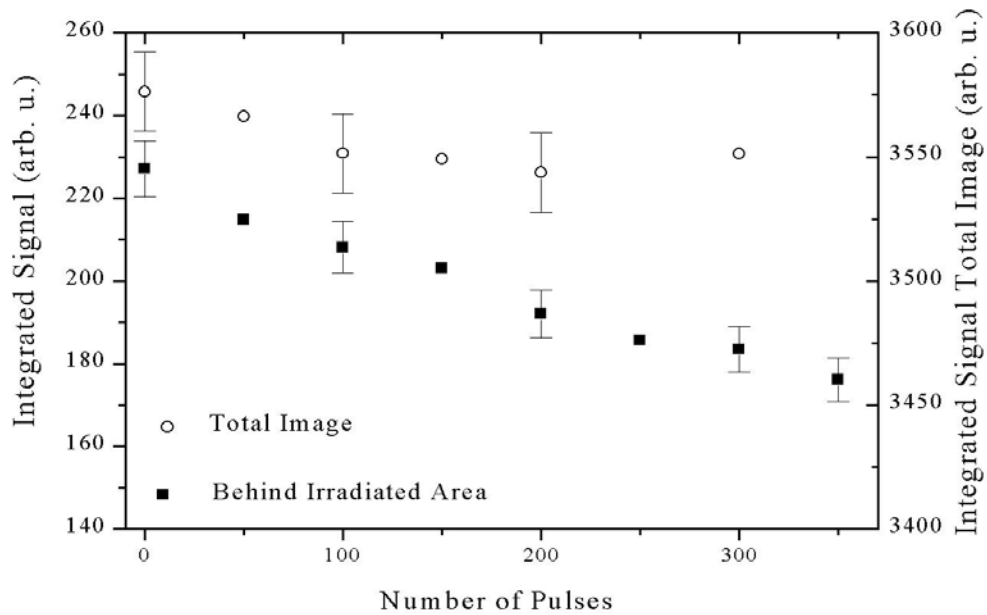
Σχήμα 4.2 Ημιλογαριθμικό διάγραμμα της έντασης αποπροσρόφησης συναρτήσει το $1/F_{\text{LASER}}$

Για την συγκεκριμένη ένταση laser υπολογίζεται ότι η επιφανειακή θερμοκρασία του υμενίου είναι κοντά στο σημείο τήξης του στερεού τολουολίου. Πράγματι, κατά την εξέταση αυτής της περιοχή ενεργειών την διέλευση του He-Ne laser, παρατηρούνται μέσω CCD κάμερας σημαντικές μορφολογικές αλλαγές να προκαλούνται στο υμένιο. Όπως φαίνεται από το σχήμα 4.3, για μικρές εντάσεις laser (35 mJ/cm^2), ακόμη και για πολλούς παλμούς UV (περίπου 2000 παλμοί), δεν φαίνεται καμία μόνιμη οπτική αλλαγή. Επίσης, δεν παρατηρείται καμία μείωση στην ένταση του transmission που δείχνει ότι επίσης δεν σχηματίζονται προϊόντα που απορροφούν (τουλάχιστον στα 632 nm). Αντίθετα με τα 40 mJ/cm^2 όπου για μικρό αριθμό παλμών το υμένιο υφίσταται έντονες και μόνιμες αλλαγές στην μορφολογία του. Το φαινόμενο γίνεται πιο έντονο αυξάνοντας την ένταση του laser (για $> 40 \text{ mJ/cm}^2$) καθώς και με τον αριθμό των παλμών.



Σχήμα 4.3 Εικόνες από το transmission του υμενίου, το οποίο έχει ακτινοβοληθεί αριστερά με πολλούς παλμούς laser χαμηλής έντασης (περίπου 2000 παλμούς για $F_{\text{LASER}} < 40 \text{ mJ/cm}^2$ - δεξιά) και αριστερά με 50 παλμούς έντασης 60 mJ/cm^2

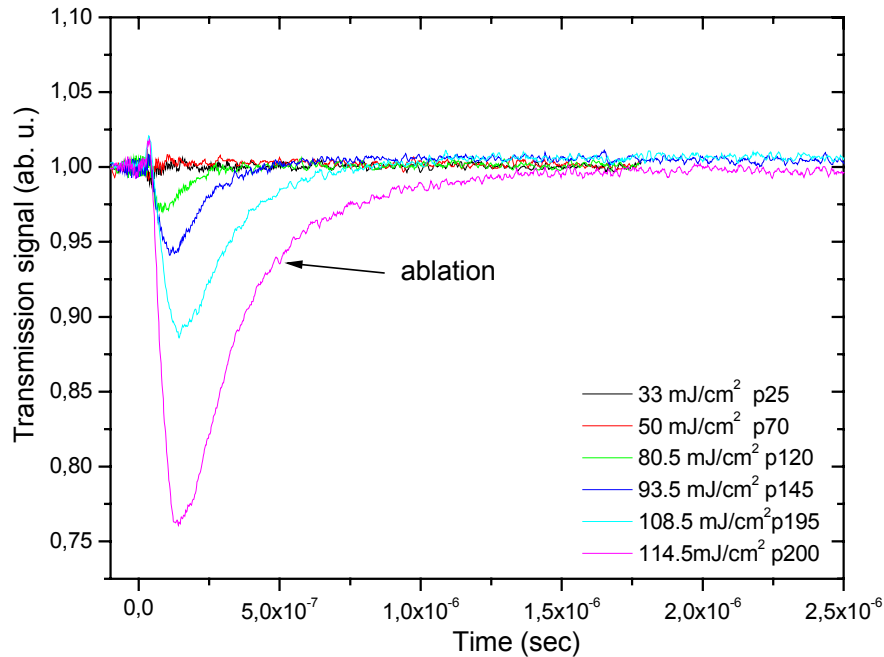
Για να εξάγουμε περισσότερες πληροφορίες, ολοκληρώνουμε την ένταση στις παραπάνω εικόνες με την χρήση κατάλληλου software. Κάνοντας το διάγραμμα της ολικής έντασης φωτονίων των παραπάνω εικόνων συναρτήσε του αριθμού των παλμών του laser παρατηρείται ότι το ολικό σήμα πίσω από την ακτινοβολημένη περιοχή είναι το 70 % περίπου από το ολικό. Αυτή η μείωση της έντασης της ακτινοβολίας σχετίζεται με την αύξηση της ολικής σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Επομένως, οι αλλαγές στην ένταση της ακτινοβολίας οφείλονται στη σκέδαση της ακτινοβολίας από το υμένιο, καθώς αυτό ακτινοβολείται από τους UV παλμούς και όχι από τον σχηματισμό φωτοπροϊόντων που μπορεί να απορροφούν σε αυτό το μήκος κύματος.



Σχήμα 4.4 Η ολική ένταση της διέλευσης πίσω από την ακτινοβολημένη επιφάνεια του υμενίου συναρτίζεται των παλμών του laser

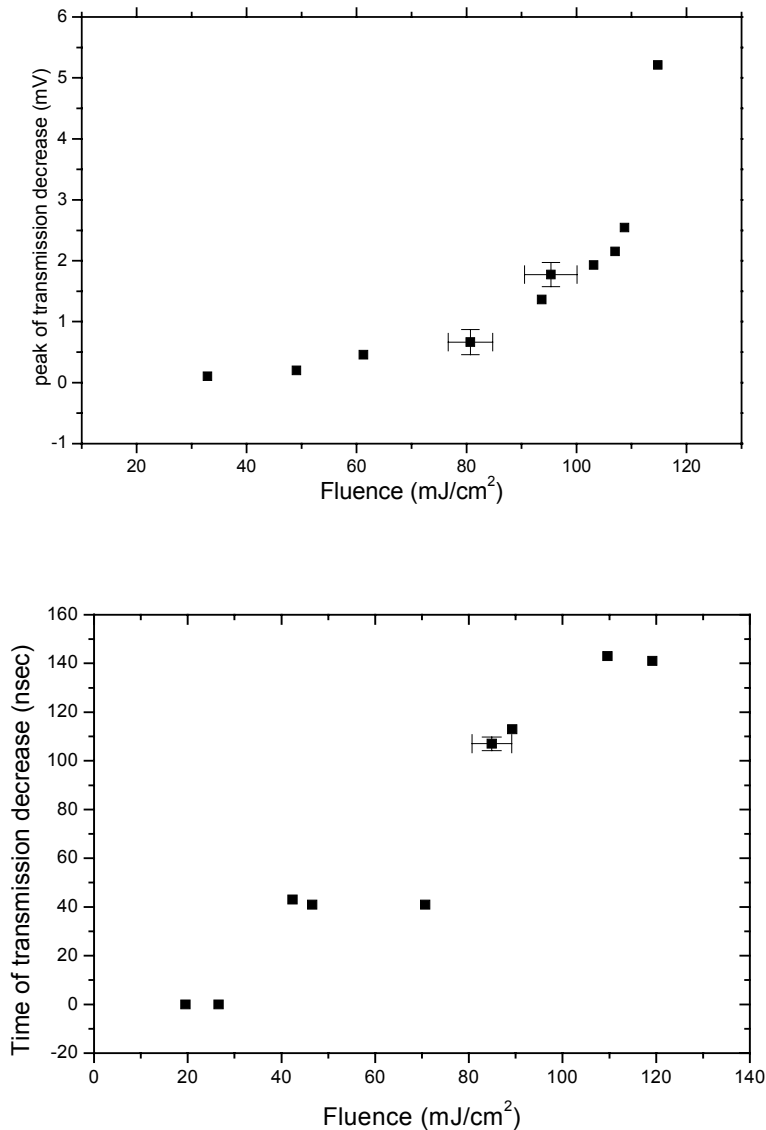
4.1.1 Χρονική εξέλιξη των αλλαγών

Για την εξέταση της χρονικής εξέλιξης των μορφολογικών αλλαγών του υμενίου, με την βοήθεια του φωτοπολλαπλασιαστή (PMT), καταγράφηκε η αλλαγή της ανάκλασης και της διέλευσης της δέσμης του He-Ne από το υμένιο. Πιο συγκεκριμένα, κατά την μελέτη της **διέλευσης (transmission)** του He-Ne (ή διοδικού) laser παρατηρήθηκε ότι για διάφορες εντάσεις laser, παρουσιάζεται μείωση του σήματος, η οποία γίνεται πιο έντονη καθώς αυξάνεται η ένταση του laser.



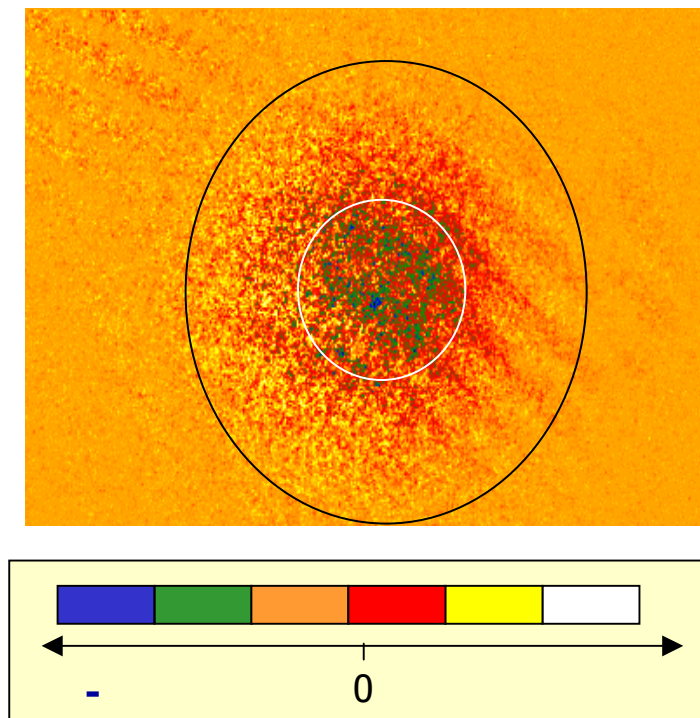
Σχήμα 4.5 Το σήμα της διέλευσης του He-Ne laser κατά την ακτινοβολήση με παλμούς UV αντίστοιχης ενέργειας. Τα σήματα έχουν κανονικοποιηθεί.

Από την παραπάνω γραφική παράσταση μπορούν να γίνουν διάφορες παρατηρήσεις. Καταρχήν, φαίνεται πως για μικρές εντάσεις laser δεν παρατηρείται αλλαγή στο σήμα του transmission, ενώ από τα 50 mJ/cm² το σήμα αρχίζει να διαφοροποιείται και παρουσιάζεται μια απότομη μείωση του σήματος. Ο χρόνος που αντιστοιχεί σε αυτήν την μείωση κυμαίνεται περίπου στα 70-160 nsec από την στιγμή που ακτινοβολήθηκε το υμένιο. Επίσης, είναι φανερό ότι και το πλάτος (amplitude) και ο χρόνος της μείωσης του σήματος μεταβάλλονται και αυτά με την ένταση του laser. Σχηματικά, οι αντίστοιχες εξαρτήσεις τους από την ένταση του laser F_{LASER} φαίνονται παρακάτω σχήμα.

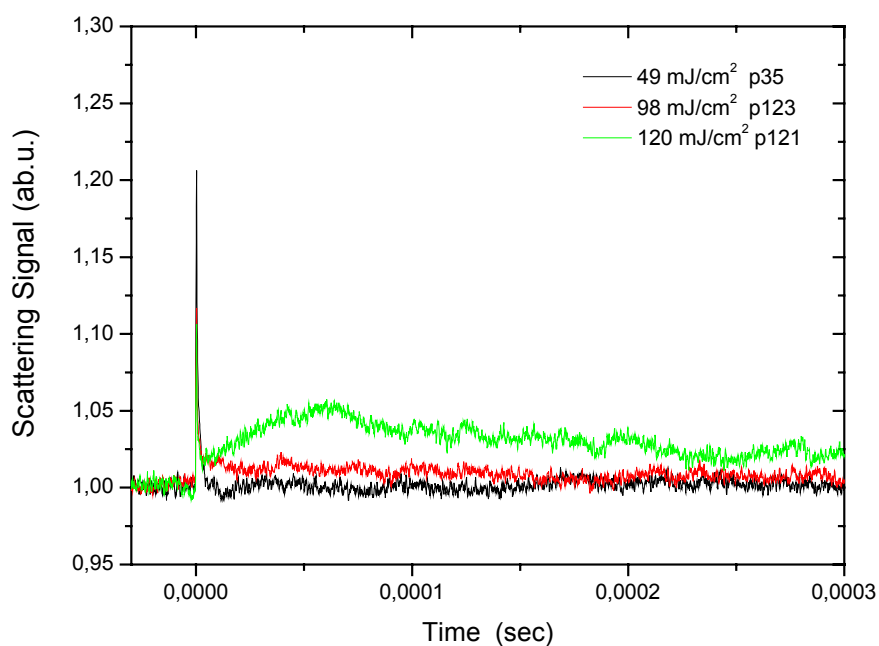


Σχήμα 4.6 Το πλάτος και ο χρόνος της μείωσης της διέλευσης αντίστοιχα συναρτήσει της έντασης του laser F_{LASER}

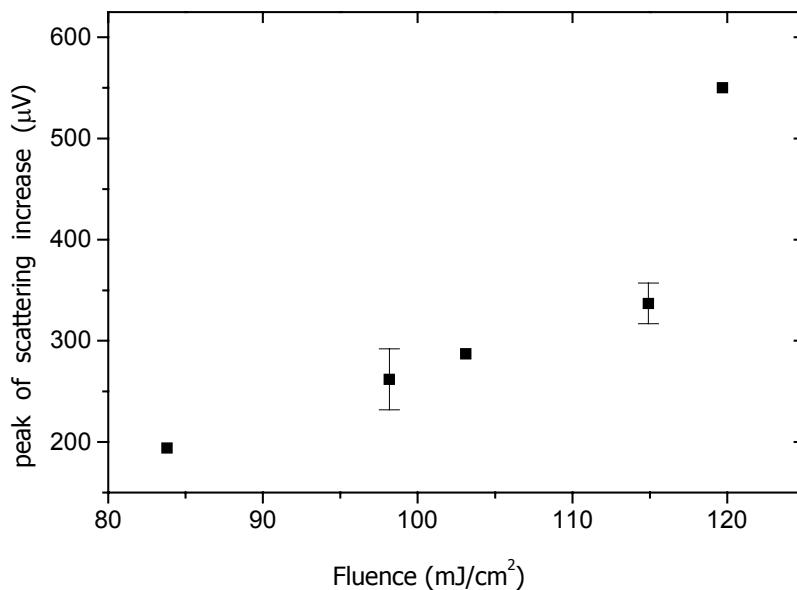
Είναι προφανές ότι η μείωση του transmission, αφού δεν απορροφάται ακτινοβολία λόγω σχηματισμού φωτοπροϊόντων, πρέπει να αντισταθμίζεται από αύξηση της σκέδασης του συνεχούς laser στην διέλευση. Αυτό φάνηκε και από το σχήμα 4.3 αλλά και χρησιμοποιώντας ICCD κάμερα καταγράφηκε η εικόνα του transmission μετά από 100 nm από την στιγμή της ακτινοβολίας (χρόνος ολοκλήρωσης: 100-180 nsec). Η εικόνα έχει αφαιρεθεί από το αρχικό background της δέσμης στην διέλευση. Παρατηρείται μια αυξημένη σκέδαση γύρω από το spot του UV παλμού στο υμένιο.



Σχήμα 4.7 Εγκάρσια απεικόνιση της δέσμης του He-Ne στην διέλευση. Ποσοτικά, γίνεται φανερό και από αντίστοιχα σήματα από τον φωτοπολλαπλασιαστή. Η σκέδαση καθώς και το πλάτος της αύξησης της σκέδασης συναρτήσει της έντασης του laser φαίνονται στα παρακάτω σχήματα.



Σχήμα 4.8 Το σήμα της σκέδασης κατά την ακτινοβολία του υμενίου σε αντίστοιχες ενέργειες

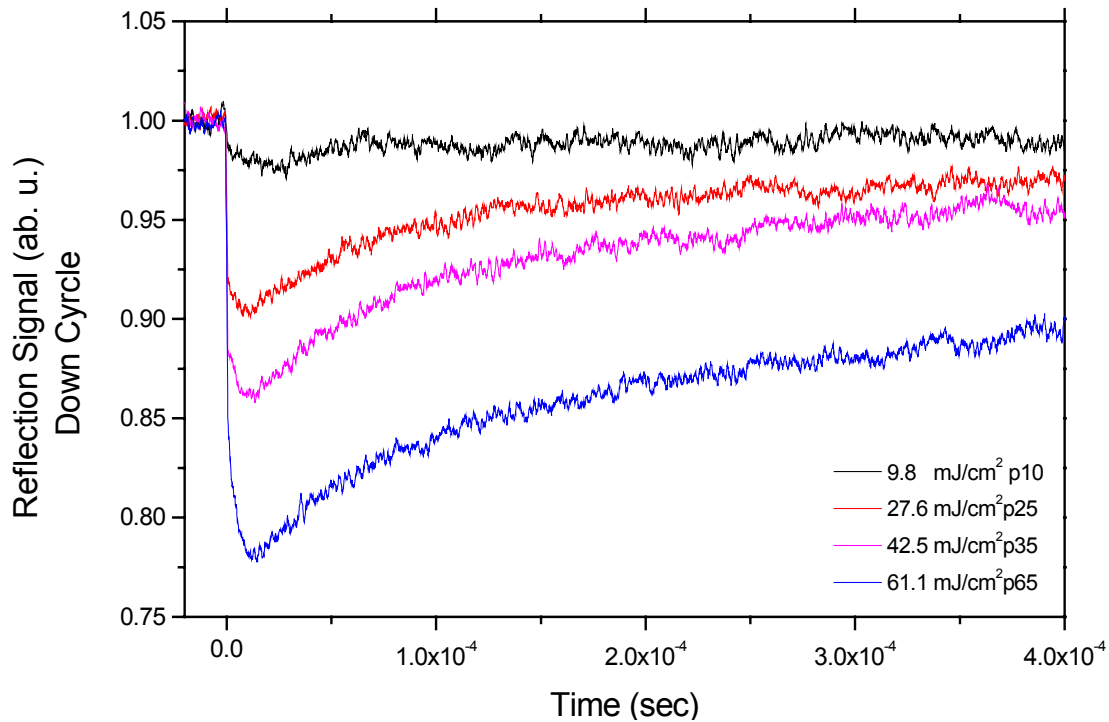


Σχήμα 4.9 Εξάρτηση του πλάτους της σκέδασης συναρτήσει της έντασης του laser. Αναφέρονται σε υψηλές ενέργειες αφού σε χαμηλές η σκέδαση είναι μηδαμινή

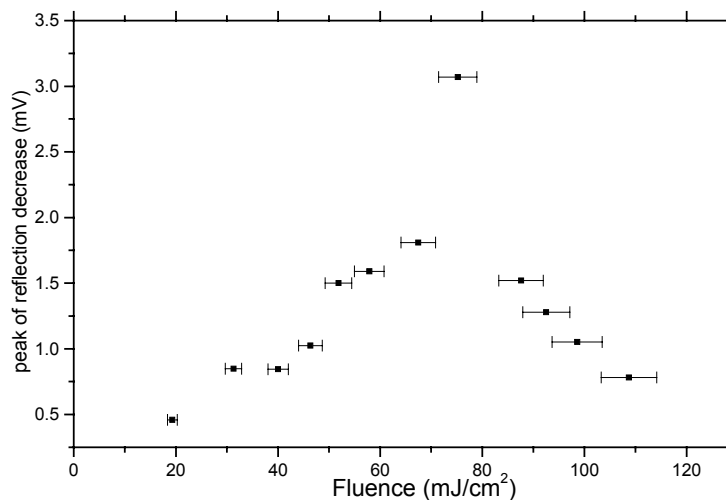
Η έντονη και απότομη κορυφή που παρατηρείται στο σήμα της σκέδασης οφείλεται στην ακτινοβολία του UV παλμού, η οποία προσπίπτει στον φωτοπολλαπλασιαστή. (Στην περίπτωση του transmission, η UV ακτινοβολία ήταν εφικτό να «μπλοκαριστεί» τελείως με την χρήση φίλτρων και ιρίδων. Για την παρακολούθηση του scattering όμως, το UV δεν μπορούσε να «μπλοκαριστεί» με ιρίδες γιατί θα κοβόταν και το σήμα του scattering).

Κατά την μελέτη της ανάκλασης παρατηρείται ότι υπάρχουν δυο ανακλώμενες δέσμες και όχι μια. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η δέσμη του He-Ne laser ανακλάται και από την πάνω επιφάνεια του υμενίου και από το suprasil υπόστρωμα πάνω στο οποίο σχηματίζεται το υμένιο. Οπότε και οι δυο κύκλοι δεν είναι τίποτε άλλο παρά η συμβολή των ανακλάσεων των δυο επιφανειών. Μάλιστα, κατά την προσπάθεια καθορισμού της ανακλώμενης δέσμης από το υμένιο, παρατηρήθηκε ότι κανένας από τους δυο κύκλους δεν προέρχεται ξεκάθαρα μόνο από την πάνω επιφάνεια του υμενίου αλλά και οι δυο περιέχουν ένα ποσοστό από την ανάκλαση της πάνω επιφάνειας, οπότε και οι δυο δίνουν πληροφορίες για τις μορφολογικές αλλαγές του film. Το αντίστοιχο ποσοστό από το suprasil υπόστρωμα δεν επηρεάζει τα αποτελέσματα του πειράματος αφού το υπόστρωμα δεν απορροφά στην προσπίπτουσα ακτινοβολία οπότε δεν υφίσταται καμία αλλαγή.

Μελετώντας τον κάτω κύκλο της ανάκλασης του υμενίου, παρατηρείται στα σήματα από τον φωτοπολλαπλασιαστή, παρόμοια συμπεριφορά με αυτήν των σημάτων του transmission. Τα αντίστοιχα διαγράμματα για το σήμα της ανάκλασης του κάτω κύκλου και το πλάτος της μείωσης του σήματος παρουσιάζονται αντίστοιχα παρακάτω.

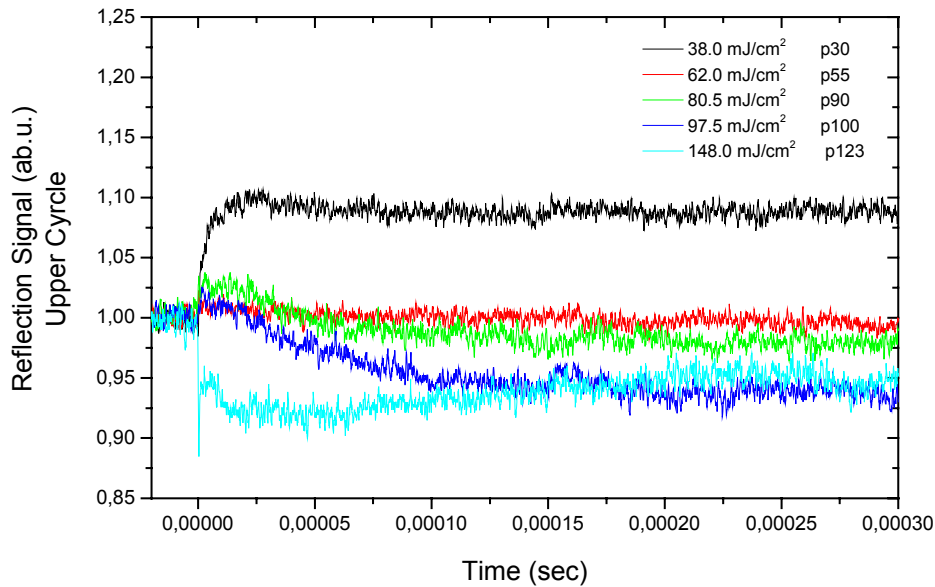


Σχήμα 4.10 Το σήμα της ανάκλασης του He-Ne laser (κάτω κύκλος) κατά την ακτινοβολή με παλμούς UV αντίστοιχης ενέργειας. Τα σήματα έχουν κανονικοποιηθεί



Σχήμα 4.11 Το πλάτος της μείωσης της ανάκλασης (κάτω κύκλος) συναρτήσει της έντασης του laser F_{LASER}

Αντίστοιχα, για τον πάνω κύκλο, τα σήματα για την ανάκλαση φαίνονται παρακάτω

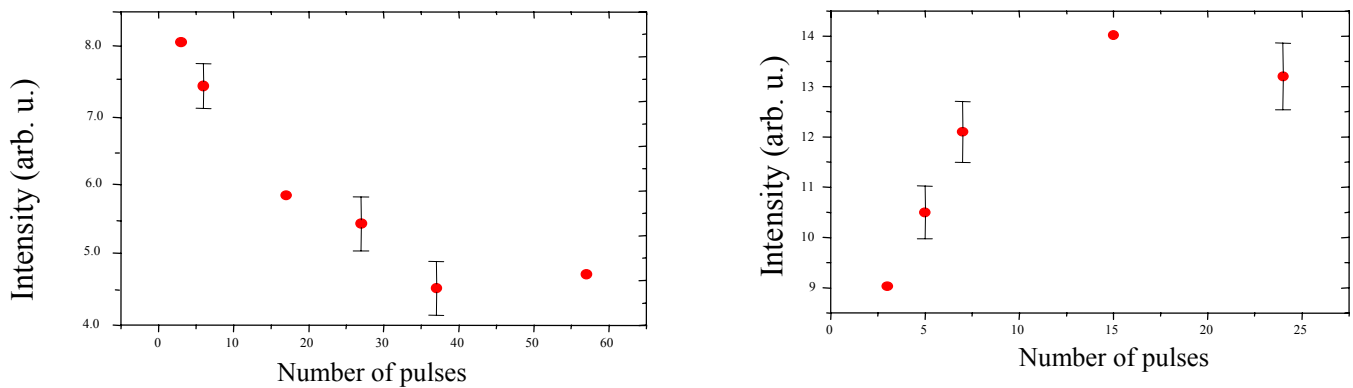


Σχήμα 4.12 Το σήμα της ανάκλασης του He-Ne laser (πάνω κύκλος) κατά την ακτινοβολήση με παλμούς UV αντίστοιχης ενέργειας. Τα σήματα έχουν κανονικοποιηθεί

Φαίνεται ότι και για τους δυο κύκλους της ανάκλασης παρατηρούνται διαφορετικά χαρακτηριστικά τόσο σε σχέση με την διέλευση αλλά ακόμη και μεταξύ των δυο κύκλων. Για παράδειγμα, σε ότι αφορά τον κάτω κύκλο, παρατηρούνται παρόμοια χαρακτηριστικά με εκείνα της διέλευσης, δηλαδή υπάρχει μείωση του σήματος η οποία αυξάνει καθώς αυξάνει η ένταση του laser, με την διαφορά όμως ότι το σήμα τελικά δεν επανέρχεται στην αρχική του τιμή, όπως στην περίπτωση του transmission. Επίσης το πλάτος της μείωσης αυξάνεται πάλι με εκθετικό τρόπο έως τα 75 mJ/cm^2 περίπου, ενώ στην συνέχεια αρχίζει να μειώνεται. Η πιο σημαντική διαφορά όμως που υπάρχει είναι ότι στην ανάκλαση η μείωση επέρχεται σε χρόνους μsec ενώ στην διέλευση η μείωση γίνεται σε χρόνους nsec . Αντίθετα, σε ότι αφορά τον πάνω κύκλο, τα σήματα είναι πολύ διαφορετικά. Καταρχήν, σε χαμηλές ενέργειες αντί για μείωση του σήματος παρατηρείται έντονη αύξηση, κάτι δεν παρατηρήθηκε σε καμία περίπτωση ούτε στην διέλευση αλλά ούτε και στον κάτω κύκλο, ενώ στην συνέχεια, σε μεγαλύτερες ενέργειες, εκτός από την μείωση παρουσιάζεται στα πρώτα μsec και μια αύξηση.

4.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων

Λαμβάνοντας υπόψη τις προηγούμενες μελέτες που έγιναν στο συγκεκριμένο πείραμα, ακολουθώντας φασματοσκοπικές μεθόδους, κατά την μελέτη του μείγματος αιθέρα-τολουολίου, έχει παρατηρηθεί ότι το σήμα του αποπροσροφούμενου αιθέρα για εντάσεις laser μικρότερες από 50 mJ/cm^2 μειώνεται, το οποίο φανερώνει ότι σε αυτές τις εντάσεις η παροχή αιθέρα στην αποπροσρόφηση προέρχεται από τα επιφανειακά στρώματα του υμενίου, οπότε αφού αποπροσροφηθεί όλη η επιφανειακή ποσότητα του αιθέρα, το σήμα του τείνει προς το μηδέν. Αντίθετα, για μεγαλύτερες εντάσεις laser, δεν υπάρχει κανένας περιορισμός στο σήμα του αιθέρα, οπότε αυτό αυξάνεται συνέχεια.



Σχήμα 4.13 Σήμα αποπροσρόφησης του αιθέρα συναρτήσει του αριθμού των παλμών, για (α) χαμηλές εντάσεις laser ($< 50 \text{ mJ/cm}^2$) και (β) για μεγαλύτερες εντάσεις εντάσεις laser ($50 \text{ mJ/cm}^2 < F_{\text{laser}} < 80 \text{ mJ/cm}^2$)

Αυτό δείχνει ότι υπάρχει μεγάλη διάχυση του αιθέρα στο υμένιο από τα κατώτερα στρώματα οπότε είναι ενδεικτικό για λιώσιμο του υμενίου σε αυτές τις ενέργειες.

Οι ενδείξεις αυτές για λιώσιμο του film επιβεβαιώνονται από την εικόνα 4.3 η οποία, αφού αποκλείστηκε το ενδεχόμενο σχηματισμού φωτοπροϊόντων που να απορροφούν το He-Ne laser, δείχνει πολύ καθαρά ότι το film σε αυτήν την περιοχή ενεργειών ($> 50 \text{ mJ/cm}^2$) υφίσταται μεγάλες μορφολογικές αλλαγές οι οποίες παραπέμπουν σε υγρή κατάσταση.

Η δημιουργία της υγρής κατάστασης μπορεί να επιβεβαιωθεί και ποσοτικά λαμβάνοντας υπόψη υπολογισμούς που έχουν γίνει για την επιφανειακή θερμοκρασία του υμενίου. Πιο συγκεκριμένα, λαμβάνοντας υπόψη ότι το σημείο τήξης του υμενίου θα είναι $T_m = 178 \text{ K}$ (σημείο τήξης τολουολίου), από τον τύπο

$$\Delta T = \frac{aF_{\text{LASER}}}{\rho C_p} \quad (4.1)$$

υπολογίζεται εύκολα ότι γύρω στα 25-30 mJ/cm² το υμένιο θα έχει θερμοκρασία ίση με την θερμοκρασία τήξης του, οπότε για αυτές και μεγαλύτερες εντάσεις laser το υμένιο θα έπρεπε να λιώνει. Όμως, όπως φαίνεται από τα πειράματα της οπτικής εξέτασης, σε αυτές τις εντάσεις laser δεν έχει παρατηρηθεί ούτε από την CCD κάμερα, ούτε από τον φωτοπολλαπλασιαστή αλλά ούτε και από τον φασματογράφο μάζας σήματα αντίστοιχα με αυτά που προκύπτουν κατά την τήξη του υμενίου, η οποία φαίνεται ότι γίνεται από τα αντίστοιχα σήματα στα 50 mJ/cm². Οπότε, το ερώτημα που προκύπτει είναι το τι γίνεται η ενέργεια που προστίθεται στο σύστημα από τα 30 – 50 mJ/cm².

Λαμβάνοντας υπόψη την σχέση που δίνει την ολική ενθαλπία του συστήματος

$$\Delta H(T) = C_{p_{s,system}} (T_m - T_0) + \Delta H_f + C_{p_{l,system}} (T - T_m) \quad (4.2)$$

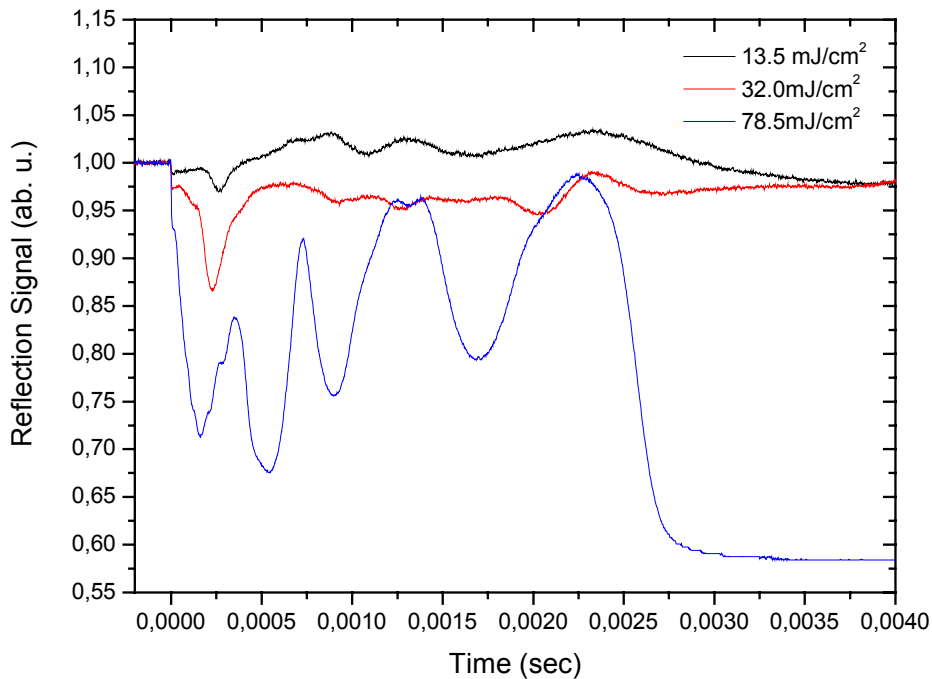
όπου ΔH είναι η ολική ενθαλπία, ΔH_f (= 6.64 kJ/mol) είναι η ενθαλπία τήξης, C_p είναι η αντίστοιχη θερμοχωρητικότητα για την στερεή και την υγρή φάση του συστήματος ($C_{PL} = 142$ J/mol K, $C_{Ps} = 80$ J/mol K), T_m είναι η θερμοκρασία τήξης (= 178 K) και T_0 (= 120 K) είναι η αρχική θερμοκρασία του υμενίου, μπορεί τελικά να υπολογιστεί ότι η διαφορά της ενέργειας μεταξύ των 25 mJ/cm² όπου επιτυγχάνεται η θερμοκρασία τήξης με τα 50 mJ/cm² όπου η τήξη πράγματι συμβαίνει αντιστοιχεί σε ενέργεια περίπου 6 kJ/mol, δηλαδή με την ενθαλπία τήξης. Οπότε σε αυτές τις ενέργειες το υμένιο έχει σταθερή θερμοκρασία και η ενέργεια που αποκτά από την ακτινοβόληση χρησιμοποιείται για την αλλαγή φάσης.

Κατά την ακτινοβόληση του υμενίου από UV παλμούς έντασης μεγαλύτερης από 50 mJ/cm² το υμένιο πλέον είναι στην υγρή φάση, αφού η θερμοκρασία του είναι μεγαλύτερη από την θερμοκρασία τήξης αλλά και επειδή φαίνεται καθαρά και από τα οπτικά πειράματα. Οπότε **σε εντάσεις laser μεγαλύτερες από 50 mJ/cm² το υμένιο όχι μόνο περνά από την στερεή στην υγρή φάση, αλλά το υγρό θα είναι σε θερμοκρασία πολύ μεγαλύτερη από την θερμοκρασία βρασμού του.**

Με βάση αυτή την παρατήρηση, και εξετάζοντας την συμπεριφορά των σημάτων της διέλευσης του συνεχούς laser, φαίνεται ότι κατά την υγρή κατάσταση, σχηματίζονται μέσα στο υγρό σκεδαστές, οι οποίοι δημιουργούνται για 100 περίπου nsec, και σκεδάζουν την δέσμη του He-Ne, οπότε και παρατηρείται η μείωση του σήματος στο transmission και η αύξηση στο σήμα της σκέδασης. Το γεγονός ότι φαίνεται αύξηση στην σκέδαση παρέχει την βεβαιότητα ότι οι αλλαγές που παρατηρούνται στην ανάκλαση και την διέλευση δεν προέρχονται από deflection (εκτροπή) της δέσμης του συνεχούς laser από το υμένιο, όπως θα αναμενόταν εάν είχαμε μόνο αλλαγή του συντελεστή διάθλασης, αλλά ότι πράγματι η δέσμη σκεδάζεται.

Λόγω ότι το υμένιο πλέον βρίσκεται στην υγρή φάση, μια πιθανότητα είναι οι αλλαγές αυτές των σημάτων να οφείλονται στην δημιουργία κυμάτων πίεσης μέσα στο

υγρό. Για να εξεστεί το ενδεχόμενο αυτό έγιναν πειράματα οπτικής εξέτασης σε υγρό τολουόλιο, με την ίδια πειραματική διάταξη. Το υγρό τολουόλιο τοποθετήθηκε σε κυβέτα και η ακτινοβολήση του από το UV laser καθώς και από το συνεχές γινόταν στην ελεύθερη επιφάνειά του. Τα σήματα που προέκυψαν φαίνονται στο σχήμα 4.14



Σχήμα 4.14 Υγρό τολουόλιο: Το σήμα της ανάκλασης του He-Ne από το υγρό τολουόλιο. Τα σήματα είναι κανονικοποιημένα

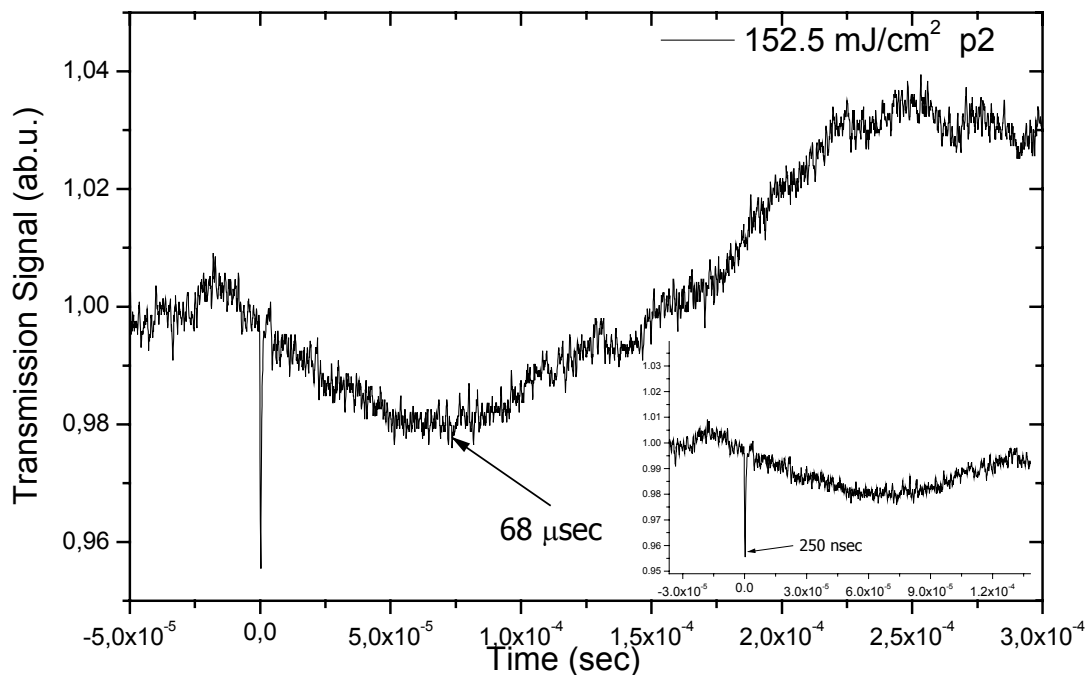
Στα παραπάνω σήματα φαίνεται καθαρά η δημιουργία κυμάτων, τα οποία καθώς ανακλώνται στα τοιχώματα της κυβέτας, αλλάζουν κατεύθυνση και ξαναδιαδίδονται στο υγρό τολουόλιο, με αποτέλεσμα το σήμα της ανάκλασης να είναι μια περιοδική συνάρτηση στον χρόνο. Αφού στα κρουγονικά υμενία δεν παρατηρείται μια τέτοια συμπεριφορά και η μείωση του σήματος δεν επαναλαμβάνεται στην διάρκεια του χρόνου, η δημιουργία και η διάδοση κυμάτων σε αυτήν την περίπτωση απορρίπτεται σαν πιθανή εξήγηση.

Αφού έχουν αποκλειστεί διάφορες πιθανές εξηγήσεις για την φύση των σκεδαστών που δημιουργούνται κατά την ακτινοβολήση του υμενίου, επανερχόμαστε πάλι στο πρόβλημα της θερμοκρασίας του αναπτύσσεται στο υμένιο για εντάσεις laser μεγαλύτερες από 50 mJ/cm^2 . Ήδη έχει αναφερθεί ότι για τέτοιες εντάσεις laser αναμένεται η θερμοκρασία του υγρού να είναι πολύ μεγαλύτερη από την θερμοκρασία βρασμού του,

οπότε πλέον το υγρό είναι υπέρθερμο. Σε ένα υπέρθερμο υγρό, με βάση την υπάρχουσα θεωρία, αναμένεται ότι θα σχηματιστούν φυσαλίδες αερίου μέσα στο υγρό. Οπότε οι σκεδαστές που προκαλούν την αλλαγή στην μορφολογία του υμενίου και κατά συνέπεια στα σήματα της διέλευσης, της ανάκλασης και της σκέδασης είναι οι φυσαλίδες.

Παρατηρώντας τα σήματα του transmission, για εντάσεις laser στην περιοχή $50 \text{ mJ/cm}^2 < F_{\text{LASER}} < 100 \text{ mJ/cm}^2$ το σήμα της διέλευσης μετά από κάποια μsec επανέρχεται στην αρχική τιμή του, το οποίο σημαίνει πως πλέον οι σκεδαστές (φυσαλίδες) δεν υφίστανται πλέον. Οπότε για αυτή την περιοχή ενεργειών συμπεραίνεται ότι οι φυσαλίδες σχηματίζονται κατά την ακτινοβολία του υμενίου, αλλά επειδή η ενέργεια δεν είναι αρκετή, δεν αναπτύσσονται τόσο ώστε να προκαλέσουν την εκτίναξη του υλικού, και καταρρέουν, αφού έχουν ήδη μεταβάλλει την μορφολογία του film.

Αντίστοιχα, για εντάσεις laser μεγαλύτερες από το κατώφλι αποδόμησης, οι φυσαλίδες αναπτύσσονται τόσο ώστε τελικά προκαλούν την εκτίναξη του υλικού. Σε αυτές τις εντάσεις laser, από την διέλευση της δέσμης είναι εφικτή η οπτική καταγραφή της εκτίναξης του υλικού, και αυτό φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα. Το γεγονός ότι η τελική τιμή της διέλευσης είναι μεγαλύτερη από την αρχική οφείλεται στο ότι έχει απομακρυνθεί υλικό από το υμένιο, οπότε υπάρχει μεγαλύτερη διέλευση της δέσμης αφού το πάχος του υμενίου σε εκείνο το σημείο είναι πλέον μικρότερο από ότι προηγουμένως.



Σχήμα 4.15 Σήμα της διέλευσης κατά την ακτινοβολία του υμενίου πάνω από το κατώφλι αποδόμησης. Φαίνεται καθαρά η εκτίναξη υλικού (plume).

Παρατηρώντας την εξάρτηση των σημάτων καθώς και του αντίστοιχου μεγίστου πλάτους συναρτήσει της έντασης του laser φαίνεται πως καθώς αυξάνεται η ένταση του laser οι φυσαλίδες αυξάνουν και σε μέγεθος αλλά και σε αριθμό, αφού η μείωση της τιμής του transmission γίνεται όλο και πιο έντονη, αλλά συγχρόνως αυξάνει και η σκέδαση του συνεχούς laser. Επίσης παρατηρείται πως για μεγαλύτερες εντάσεις laser, το μέγιστο επιτυγχάνεται σε μεγαλύτερους χρόνους, πράγμα που δείχνει ότι οι φυσαλίδες αναπτύσσονται για μεγαλύτερο χρόνο.

Τα σήματα που καταγράφηκαν για την σκέδαση της διέλευσης συμβαδίζουν με αυτά της ίδιας της διέλευσης. Πιο συγκεκριμένα, για χαμηλές εντάσεις laser δεν παρατηρείται σκέδαση από το υμένιο, προφανώς γιατί ακόμη οι αλλαγές της μορφολογίας του υμενίου δεν είναι τόσο σημαντικές. Καθώς όμως αυξάνεται η ένταση του UV laser, οι φυσαλίδες που δημιουργούνται μεταβάλλουν την μορφολογία του υμενίου, η διέλευση του συνεχούς laser διαχέεται και αυξάνεται η σκέδαση, με αποκορύφωμα, πάνω από το κατώφλι, όπου γίνεται η εκτίναξη του υλικού και πλέον η μορφολογία του υμενίου έχει χαλάσει τόσο πολύ. Σε αυτήν την περίπτωση, πλέον η μορφολογία του υμενίου έχει χαλάσει τόσο πολύ ώστε ακόμη και όταν επανέρχεται ισορροπία στο υμένιο μετά την ακτινοβόληση, η σκέδαση παραμένει σε μεγαλύτερες τιμές από ότι αρχικά, δηλαδή έχει πλέον διαχυθεί η δέσμη του συνεχούς laser.

Εξετάζοντας τώρα τα αποτελέσματα από την ανάκλαση του υμενίου, όπως έχει ήδη αναφερθεί, παρατηρούνται δυο κύκλοι ανάκλασης οι οποίοι έχουν πολύ διαφορετική εξάρτηση τόσο μεταξύ τους όσο και σε σχέση με την διέλευση.

Για τον κάτω κύκλο, το σήμα της ανάκλασης για μικρές εντάσεις laser, έως και τα 45 mJ/cm^2 περίπου, επιστρέφει στην αρχική του τιμή, που σημαίνει πως το υμένιο δεν υφίσταται μόνιμες μορφολογικές αλλαγές κατά την ακτινοβόλησή του. Αντίθετα, για μεγαλύτερες εντάσεις laser, αναφερόμενοι πάντα για ενέργειες μικρότερες του κατωφλίου, το σήμα της ανάκλασης δεν επανέρχεται στην αρχική του τιμή, που σημαίνει ότι για αυτήν την περίπτωση το υμένιο πλέον έχει υποστεί μόνιμες μορφολογικές αλλαγές, κάτι που έρχεται σε πλήρη αντιστοιχία με την εικόνα 4.3, και ο κάτω κύκλος έχει διαχυθεί τόσο πολύ που γίνεται αντιληπτό και με το μάτι. Το ότι τα σήματα αυτά της ανάκλασης δεν θυμίζουν τα αντίστοιχα του transmission, καθώς και ότι η μείωση εμφανίζεται σε πολύ μεγαλύτερους χρόνους (μsec) από ότι στο transmission, αποδίδεται στην μεγαλύτερη ευαισθησία της ανάκλασης σε επιφανειακές αλλαγές του υμενίου. Είναι λογικό να αναμένουμε ότι μορφολογικές αλλαγές να είναι ιδιαίτερα έντονες στην επιφάνεια. Οπότε συμπεραίνουμε ότι το reflection δείχνει ότι ακόμη και μετά την κατάρρευση των

φουσαλίδων, συνεχίζονται να επέρχονται αλλαγές στο υμένιο: προφανώς, είναι μορφολογικές αλλαγές κατά την σταδιακή επαναστεροποίηση του film.

Παρατηρώντας την εξάρτηση του πλάτους του σήματος του κάτω κύκλου σε σχέση με την ένταση του laser, φαίνεται πως και πάλι το πλάτος αυξάνει εκθετικά, ακριβώς όπως και στην διέλευση, πράγμα που σημαίνει ότι καθώς αυξάνεται η F_{LASER} αυξάνεται και ο αριθμός και το μέγεθος των φουσαλίδων, αλλά η διαφορά που προκύπτει σε σχέση με την διέλευση, είναι ότι μετά τα 75 mJ/cm^2 η ανάκλαση αρχίζει να μειώνεται. Αυτό σημαίνει ότι η επιφανειακή μορφολογία του υμενίου έχει χαλάσει τόσο πολύ ώστε ο κάτω κύκλος έχει διαχυθεί πάρα πολύ οπότε μειώνεται το ολικό σήμα της δέσμης στον φωτοπολλαπλασιαστή και κατά συνέπεια μειώνεται και το πλάτος της μείωσης.

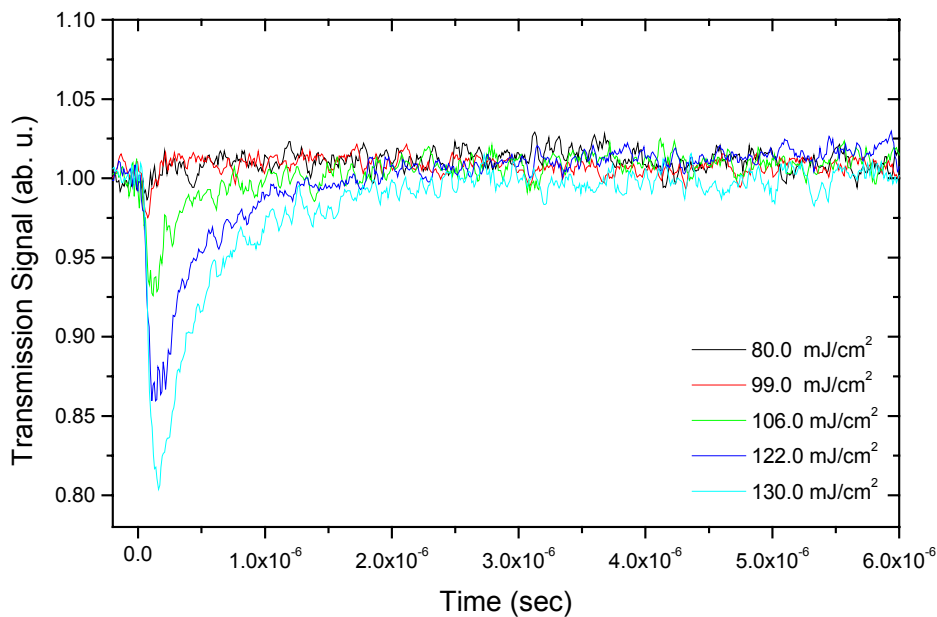
Ο πάνω κύκλος της ανάκλασης φαίνεται να έχει την πιο ενδιαφέρουσα συμπεριφορά. Σε χαμηλές ενέργειες το σήμα αυξάνει ενώ σε μεγαλύτερες όχι μόνο επανέρχεται στις αρχικές τιμές αλλά μειώνεται κιόλας. Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι σε χαμηλές ενέργειες, το υμένιο από άμορφη δομή που έχει αρχικά, λόγω της ακτινοβόλησης των UV παλμών, υφίσταται μια θέρμανση και επαναστεροποίηση η οποία έχει σαν αποτέλεσμα την βελτίωση της δομής του (θερμική ανόπτηση). Για μεγαλύτερες εντάσεις laser η ενέργεια είναι αρκετά μεγάλη ώστε να αλλάζει πάλι η μορφολογία του film όπως και προηγουμένως στον κάτω κύκλο. Παρόλα αυτά ακόμη δεν είναι ξεκάθαρο γιατί η θερμική ανόπτηση να φαίνεται μόνο στον πάνω κύκλο και όχι και στον κάτω, καθώς ακόμη δεν είναι προφανές τι ακριβώς υποδηλώνει η μείωση και στους δυο κύκλους της ανάκλασης σε αυτούς τους χρόνους και γιατί να διαρκεί γύρω στα 300 μsec .

Το συμπέρασμα που προκύπτει από τα παραπάνω είναι ότι φαίνεται το σήμα της ανάκλασης επηρεάζεται από μορφολογικές αλλαγές οι οποίες επηρεάζουν λιγότερο το σήμα του transmission οπότε είναι λογικό να υποθέσουμε ότι η ανάκλαση επηρεάζεται περισσότερο από επιφανειακές αλλαγές του υμενίου και ότι αυτές ευθύνονται για την παρατηρούμενη χρονική εξέλιξη του σήματος της ανάκλασης.

4.3 Εξάρτηση σημάτων από διαδοχικούς παλμούς

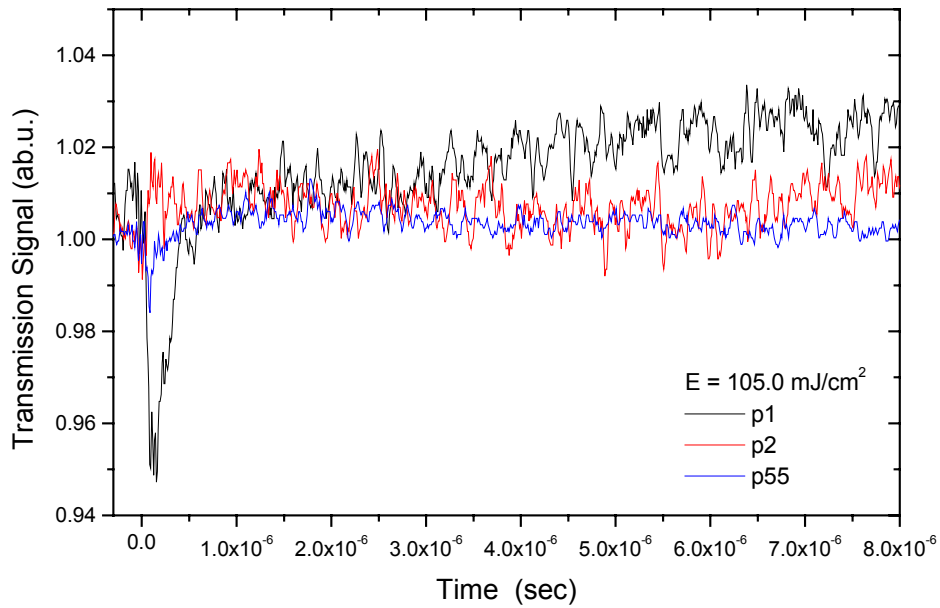
Ένα πολύ σημαντικό σημείο που πρέπει να σημειωθεί, και το οποίο δεν έχει ξεκαθαριστεί ακόμη, είναι η σημασία των παλμών για τον σχηματισμό των φουσαλίδων και για την περαιτέρω μορφολογία του υμενίου. Από όλα τα παραπάνω διαγράμματα, όπου αναγράφονται οι παλμοί σε κάθε περίπτωση, φαίνεται πως εκτός από την ενέργεια, και ο αριθμός των παλμών έχει καθοριστική σημασία για τον σχηματισμό των φουσαλίδων ή όχι.

Πιο συγκεκριμένα, με την πρώτη εξέταση των παραπάνω σημάτων ένα γρήγορο συμπέρασμα που θα μπορούσε να εξαχθεί είναι πως για τον σχηματισμό φυσαλίδων που να ανιχνεύεται στην διέλευση του συνεχούς laser απαιτείται η προηγούμενη ακτινοβολία του film με αρκετούς παλμούς (περίπου 40 –50 παλμούς). Όμως σε πειράματα που έγιναν ακτινοβολώντας με έναν μόνο παλμό UV το υμένιο (σχήμα 4.16), τα αποτελέσματα των πρώτων παλμών έχουν την ίδια ακριβώς συμπεριφορά με τα αντίστοιχα προηγούμενα (σχήμα 4.5).



Σχήμα 4.16 Το σήμα της διέλευσης του He-Ne laser από το υμένιο κατά την ακτινοβολία ενός μόνο παλμού. Τα σήματα είναι κανονικοποιημένα

Συνεχίζοντας όμως την ακτινοβολία του film με δεύτερο, τρίτο και ούτω κάθε εξής παλμό, ίδιας ενέργειας με τον πρώτο, δεν παρουσιάζοταν στο σήμα καμία αλλαγή που να σχετίζεται με τον σχηματισμό φυσαλίδων, ενώ εάν οι παλμοί συνεχίζονταν σε μεγάλο αριθμό (φτάνοντας τους 40 περίπου – σχήμα 4.14) πάλι εμφανιζόταν σήμα αντίστοιχο των φυσαλίδων. Από αυτήν την περιγραφή φαίνεται πως οι φυσαλίδες μπορούν να σχηματιστούν από τον πρώτο κιάλας παλμό, ο οποίος αλλάζει την μορφολογία του υμενίου, οπότε στην συνέχεια απαιτούνται πολλοί παλμοί για να διαμορφωθεί η μορφολογία του υμενίου κατά τέτοιο τρόπο ώστε να ξανασχηματιστούν φυσαλίδες. Αυτό δείχνει ότι η δημιουργία φυσαλίδων είναι εξαιρετικά ευαίσθητη στην αρχική δομή του υμενίου. Ακόμη όμως δεν έχει ξεκαθαριστεί γιατί απαιτούνται τόσοι παλμοί για την επανεμφάνιση των φυσαλίδων καθώς και τι συμβαίνει στην μορφολογία του υμενίου από τον δεύτερο παλμό και μετά.



Σχήμα 4.17 Το σήμα της διέλευσης του He-Ne laser από το υμένιο κατά την ακτινοβολία του πρώτου, δεύτερου και 55^{ου} παλμού. Τα σήματα είναι κανονικοποιημένα

Οπότε, γίνεται προφανές ότι και τα πειραματικά αποτελέσματα υποδεικνύουν τον σχηματισμό φυσαλίδων, οι οποίες ευθύνονται για τις μορφολογικές αλλαγές του υμενίου σε ενέργειες κάτω από το κατώφλι αποδόμησης και την εκτίναξη υλικού πάνω από αυτό. Οπότε μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η φωτοαποδόμηση, τουλάχιστον σε αυτό το σύστημα συμβαίνει μέσω του μηχανισμού του εκρηκτικού βρασμού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο

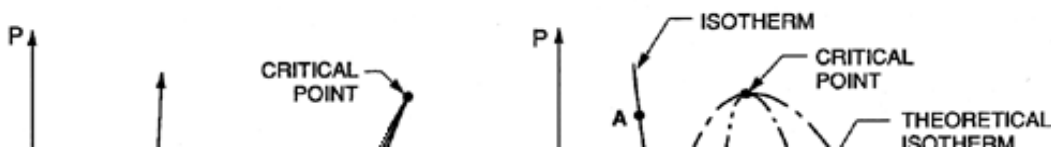
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΟΥ EXPLOSIVE BOILING

Όπως δείχθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, όπως και σε προηγούμενες εργασίες επί των κρυογονικών υμενίων, έχει δειχθεί ότι η εκτίναξη υλικού που είναι χαρακτηριστική της φωτοαποδόμησης παρατηρείται σε εντάσεις laser $\sim 100 \text{ mJ/cm}^2$. Από την άλλη πλευρά, είναι φανερό ότι σε εντάσεις $\sim 40 - 50 \text{ mJ/cm}^2$ επέρχεται τήξη (λιώσιμο) του film, όπως δείχθηκε από την οπτική εξέταση. Επομένως, η φωτοαποδόμηση παρατηρείται σε θερμοκρασίες πολύ πάνω από την θερμοκρασία τήξης του υλικού. Η παρατήρηση αυτή δείχνει ότι η φωτοαποδόμηση των van der Waals στερεών πρέπει να οφείλεται σε explosive boiling. Explosive boiling συμβαίνει όταν ένα υγρό υπερθερμαίνεται σε θερμοκρασίες όπου η πίεση κορεσμού είναι μεγαλύτερη από αυτήν που εξασκείται επί του υγρού.

Σ' αυτό το κεφάλαιο γίνεται μια σύντομη αναφορά στις θερμοδυναμικές έννοιες που χαρακτηρίζουν την θεωρία σχηματισμού φυσαλίδων που ευθύνονται για τον μηχανισμό του explosive boiling. Με βάση αυτή την θεωρία, θα γίνει ένας θεωρητικός υπολογισμός των χαρακτηριστικών ποσοτήτων της θεωρίας αυτής με βάση τα ισχύοντα πειραματικά δεδομένα του συστήματος για να εξεταστεί κατά πόσο η φωτοαποδόμηση του film τολουολίου είναι συμβατή με το κλασσικό μοντέλο του explosive boiling. Θα δείξουμε ότι μεν όλες οι πειραματικές παρατηρήσεις είναι συμβατές ποιοτικά με explosive boiling, αλλά ποσοτικά παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις.

5.1 Φασικά διαγράμματα – Βασικές έννοιες θερμοδυναμικής

Θεωρώντας ένα τυπικό φασικό διάγραμμα P-T παρατηρούνται τα εξής χαρακτηριστικά^{50,51,58}:



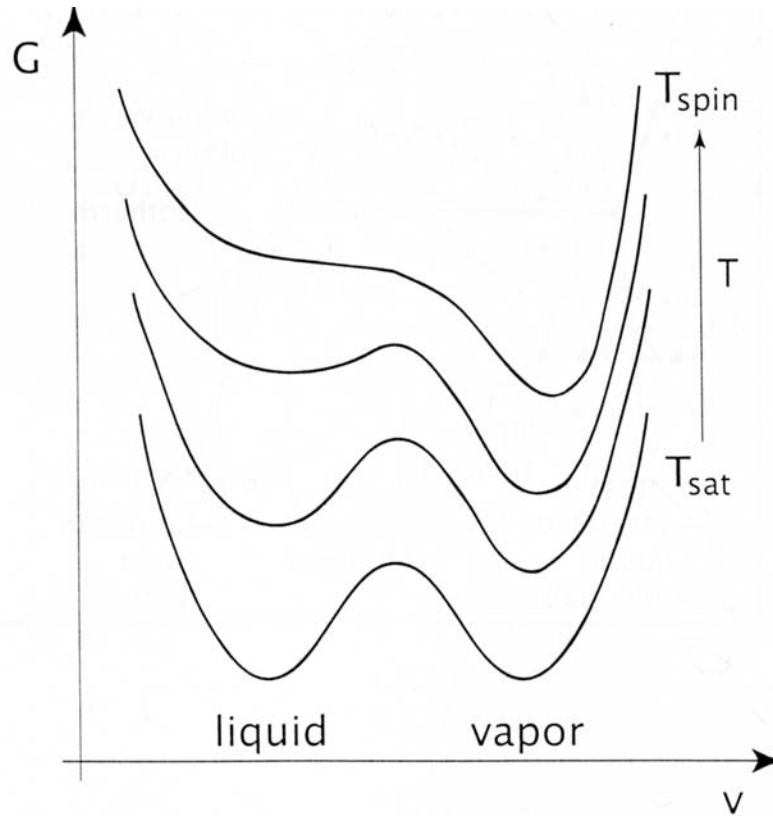
Στο παραπάνω διάγραμμα P-T παρατηρούνται τα βασικότερα χαρακτηριστικά της θερμοδυναμικής των φάσεων. *Τριπλό σημείο* είναι το σημείο στο οποίο οι τρεις φάσεις υγρό, στερεό και αέριο συνυπάρχουν σε ισορροπία. Στην *binodal καμπύλη*, η υγρή και η αέρια φάση βρίσκονται σε ισορροπία, δηλαδή ότι οι δυο φάσεις έχουν ίσα χημικά δυναμικά ($\mu_v = \mu_l$). Πάνω στην binodal, υπάρχει θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ αερίου και υγρού. Η πίεση του αερίου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας προσεγγίζεται από την εξίσωση Clausius-Clayperon:

$$P = P_0 e^{-\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (5.1)$$

όπου (P_0, T_0) αποτελούν την πίεση και την θερμοκρασία αναφοράς. Η binodal καμπύλη καταλήγει στο κρίσιμο σημείο (critical point C), πάνω από το οποίο δεν υπάρχει διαφορά μεταξύ της υγρής και της αέριας φάσης. Σύμφωνα όμως με τον Gibbs, η binodal δεν αποτελεί το όριο ύπαρξης της υγρής φάσης. Συγκεκριμένα, ο Gibbs και άλλοι μετέπειτα προέβλεψαν ότι ακόμη και πέρα από την καμπύλη αυτή (δηλαδή συγκεκριμένο P, για $T > T_{\text{sat}}$), σε αυτή την περιοχή μπορεί να διατηρηθεί η υγρή φάση ως μετασταθής κατάσταση. Το «απόλυτο όριο» της σταθερότητας της υγρής φάσης είναι η spinodal. Η *spinodal καμπύλη* ορίζει το όριο της θερμοδυναμικής σταθερότητας της υγρής και καθορίζεται από τα

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0, \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P = 0 \quad (5.2)$$

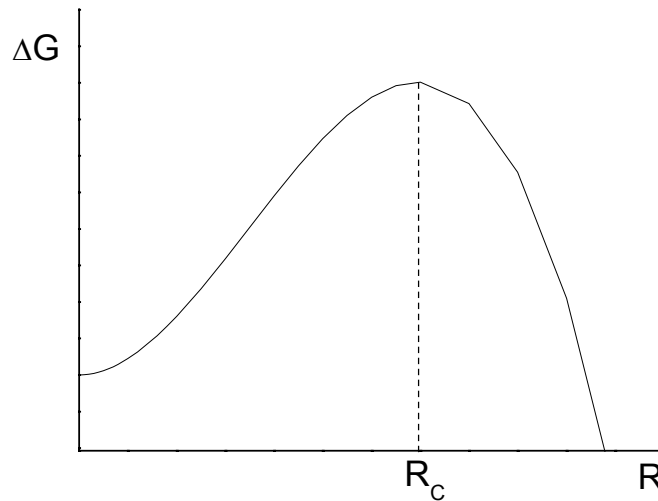
τα οποία είναι φυσικά αδύνατα. Πέρα από την spinodal το υπέρθερμο υγρό δεν είναι πλέον σταθερό οπότε «αυθόρμητα» η υγρή φάση διαχωρίζεται σε αέριο και υγρά σταγονίδια⁵². Η binodal και η spinodal καμπύλη τέμνονται στο κρίσιμο σημείο C. Μεταξύ της binodal και της spinodal καμπύλης υπάρχει μια περιοχή μετασταθούς (υπερθερμασμένου) υγρού.



Σχήμα 5.2 Εξάρτηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs συναρτήσει του όγκου για διάφορες θερμοκρασίες, από την θερμοκρασία κόρου T_{sat} έως την spinodal T_{spin} (υπό σταθερή πίεση P_{sat})

Για την κατανόηση των παραπάνω, εξετάζεται η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος σε διάφορες θερμοκρασίες ως συνάρτηση του V (σχήμα 5.3). Για θερμοκρασία ίση με την θερμοκρασία κορεσμού η ελεύθερη ενέργεια Gibbs έχει δυο ελάχιστα τα οποία αντιστοιχούν στο κορεσμένο υγρό και αέριο. Το ίδιο μέτρο των ελαχίστων εκφράζει ότι οι δυο φάσεις βρίσκονται σε ισορροπία (σημεία A,C στο διάγραμμα 5.1.β). Για συγκεκριμένη P , για T μεγαλύτερη από αυτή που αντιστοιχεί στην binodal, η αέρια κατάσταση προτιμάται και αυτό φαίνεται από το διάγραμμα όπου το τοπικό ελάχιστο που αντιστοιχεί στο αέριο είναι μικρότερο από το αντίστοιχο του υγρού. (δηλαδή $\mu_g < \mu_l$)⁵³. Αλλά, όπως φαίνεται στο σχεδιάγραμμα, για την μετάβαση από υγρό σε αέριο απαιτείται να ξεπεραστεί ένα φράγμα δυναμικού. Όπως εξηγείται παρακάτω, αυτό οφείλεται στο ότι η μετατροπή σε αέρια φάση «περιορίζεται» από την surface tension (επιφανειακή τάση). Η ύπαρξη αυτού του φράγματος είναι ακριβώς ο λόγος που μπορεί να

οδηγήσει στην ύπαρξη της υγρής κατάστασης σε μετασταθή κατάσταση. Με αυξανόμενη θερμοκρασία του υγρού, η επιφανειακή τάση μειώνεται και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση του φράγματος για την δημιουργία της φυσαλίδας. Στην θερμοκρασία T_{spin} το φράγμα μηδενίζεται και το υπέρθερμο υγρό δεν είναι πλέον μετασταθές αλλά ασταθές.



Σχήμα 5.3 Εξάρτηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs συναρτήσει της ακτίνας της φυσαλίδας.

5.2 Ομογενής πυρήνωση

Για να εμφανιστεί μια καινούρια φάση θα πρέπει να δημιουργηθεί μια διεπιφάνεια. Ειδικότερα για τον βρασμό η αέρια φάση θα εμφανιστεί με την μορφή μικρών (εμβρυικών) φυσαλίδων μέσα στην μετασταθή φάση. Οι μικρές φυσαλίδες σχηματίζονται σαν αποτέλεσμα τυχαίων διακυμάνσεων της πυκνότητας του υλικού και στην συνέχεια, ή μεγαλώνουν ή καταρρέουν (collapse). 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 αντίστροφο του έργου που απαιτείται για τον σχηματισμό φυσαλίδων

5.2.1 Μαθηματική περιγραφή

Για την μαθηματική περιγραφή του προβλήματος^{52,54,55} εισάγεται η ποσότητα \mathbf{J} , η οποία ορίζεται ως ο **ρυθμός σχηματισμού φυσαλίδων** οι οποίες ξεπερνούν αυτό το φράγμα δυναμικού και συνεχίζουν να αναπτύσσονται. Το σημείο εκκίνησης των υπολογισμών είναι ο καθορισμός, υπό σταθερή θερμοκρασία (ισόθερμη), του ελάχιστου έργου που απαιτείται για να σχηματιστεί μια αέρια φυσαλίδα όγκου V_G από την υγρή φάση. Συγκεκριμένα, απαιτείται μια θετική ποσότητα έργου για την δημιουργία της επιφάνειας της φυσαλίδας, ίσο με $\sigma A = \pi R^2 \sigma$ (σ : surface tension). Από την άλλη, όταν $\mu_g < \mu_l$, αποδίδεται έργο από την μετατροπή x μορίων από υγρό σε αέριο ($W = x(\mu_G - \mu_L)$). Θεωρείται ότι η εξάτμιση των μορίων γίνεται υπό πίεση P_V (που αντιστοιχεί στην T). Όμως, η πίεση επί του υγρού είναι P_L , οπότε αποδίδεται επιπλέον έργο $(P_G - P_L)V_G$ από το αέριο στο περιβάλλον (όπου V_G ο όγκος της φυσαλίδας). Το συνολικό έργο που απαιτείται για τον σχηματισμό της φυσαλίδας είναι:

$$W = \sigma A - W_1 - W_2 = \sigma A - (P_G - P_L)V_G + x(\mu_G - \mu_L) \quad (5.3)$$

$$= 4\pi R^2 \sigma - (P_G - P_L) \frac{4\pi R^3}{3} + \frac{4}{3} \frac{\pi R^3 P_G}{kT} (\mu_G - \mu_L) \quad (5.4)$$

Η παραπάνω σχέση είναι η βασικότερη σχέση της θεωρίας πυρήνωσης. Όταν $T = T_{eq}$, τότε επειδή το $\mu_g = \mu_l$, ο τρίτος όρος είναι μηδέν και επομένως το έργο σχηματισμού των φυσαλίδων είναι εξαιρετικά μεγάλο (θεωρητικά άπειρο). Σε αυτήν την περίπτωση, ο σχηματισμός των φυσαλίδων εξαρτάται από την ύπαρξη ετερογενειών που οδηγούν σε μείωση του surface tension ή αν ο χρόνος θέρμανσης είναι πολύ μεγάλος. Για μικρούς όμως χρόνους, η πιθανότητα σχηματισμού φυσαλίδων είναι εξαιρετικά μικρή, οπότε το υγρό πρέπει να υπερθερμανθεί σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από την θερμοκρασία βρασμού του. Για μεγάλους χρόνους, η ενέργεια που εναποτίθεται στο σύστημα (υπό σταθερή πίεση) επιτρέπει την ανάπτυξη των φυσαλίδων. Ο ρυθμός εναπόθεσης ενέργειας εξισορροπείται από την ενέργεια του αερίου που φεύγει από το σύστημα. Αντίθετα, όταν ο ρυθμός εναπόθεσης ενέργειας που δίνεται από την ακτινοβολία laser είναι πιο γρήγορος από τον ρυθμό που καταναλώνεται από την εξάτμιση και τον συνήθη βρασμό, το υγρό οδηγείται σε μια μετασταθή υπέρθερμη κατάσταση. Σε αυτήν την περίπτωση ο ρυθμός σχηματισμού των φυσαλίδων δεν είναι ικανοποιητική για να εξισορροπήσει τους υψηλούς ρυθμούς εναπόθεσης ενέργειας που συμβαίνει κατά την φωτοαποδόμηση. Το υγρό παραμένει μετασταθές έως ότου φτάσει την spinodal θερμοκρασία το όριο σταθερότητας παραβιάζεται και το υγρό πηγαίνει προς την *spinodal decomposition* η οποία είναι μια αυθόρμητη διαδικασία στην οποία το ασταθές υγρό χαλαρώνει προς την ισορροπία.

Η περαιτέρω ανάπτυξη της παραπάνω θερμοδυναμικής εξίσωσης είναι αρκετά περίπλοκη και θα περιγραφεί παρά μονό σε γενικό επίπεδο.

Εαν εξεταστεί το έργο που απαιτείται για την δημιουργία της φυσαλίδας μέσα σε ένα μετασταθές υγρό ως συνάρτηση της ακτίνας της φυσαλίδας, είναι φανερό ότι για μικρό r , ο όρος $4\pi\sigma^2$ κυριαρχεί σε σχέση με τους άλλους δυο όρους που εξαρτώνται από τον όγκο (πR^3). Επομένως για μικρό r , το έργο είναι θετικό και η ανάπτυξη της φυσαλίδας δεν είναι θερμοδυναμικά προτιμητέα. Από την άλλη, όταν το R είναι μεγάλο, τότε οι δυο όροι που εξαρτώνται από τον όγκο κυριαρχούν ως προς το $4\pi\sigma^2$, οπότε $W < 0$ και έχουμε περαιτέρω ανάπτυξη της φυσαλίδας. Επομένως, το έργο που απαιτείται για την ανάπτυξη φυσαλίδων ως συνάρτηση του R , έχει ένα μέγιστο για κάποια τιμή R_c (σχήμα 5.3). Η μαθηματική ανάλυση του W ως συνάρτηση του r , δεν έχει ακόμη επιτευχθεί σε ικανοποιητικό επίπεδο. Όμως, ο υπολογισμός του W για r_c απλοποιείται και ως εκ τούτου χρησιμοποιείται για υπολογισμούς. Για R_c , η φυσαλίδα θεωρείται ότι είναι σε ασταθή ισορροπία (θερμοδυναμική και μηχανική) με το υπέρθερμο υγρό. Μηχανική ισορροπία σημαίνει ότι η πίεση του αερίου μέσα στην φυσαλίδα μόλις και εξισορροπεί την εξωτερική πίεση (του υγρού) και την επιφανειακή τάση.

$$P_V = P_L + \frac{2\sigma}{r_c} \quad (5.5) \quad \text{ή αλλιώς,} \quad r_c = \frac{2\sigma}{P_V - P_L} \quad (5.6),$$

όπου r_c η κρίσιμη ακτίνα. Φυσαλίδες με ακτίνα μικρότερη από την κρίσιμη ($r < r_c$) τείνουν να καταστραφούν (collapse), ενώ φυσαλίδες με ακτίνα μεγαλύτερη της κρίσιμης ($r > r_c$) θα συνεχίσουν να αναπτύσσονται.

Εάν $P_{C,V}$ είναι η πίεση μέσα στην φυσαλίδα και P_L έξω από αυτήν στο υπέρθερμο υγρό, θεωρείται ότι θα πρέπει να ισχύει $\mu(T, P_{C,V}) = \mu(T, P_L)$ αφού η κρίσιμη φυσαλίδα βρίσκεται υπό συνθήκες ασταθούς θερμοδυναμικής ισορροπίας μέσα στο υγρό.

Κάτω από τις παραπάνω προϋποθέσεις η σχέση (5.1) για τον σχηματισμό της κρίσιμης φυσαλίδας είναι

$$W_{\min} = \frac{4\pi\sigma r^{*2}}{3} = \frac{4\pi\sigma \left(\frac{2\sigma}{P_V - P_L} \right)^{*2}}{3} = \frac{16\pi\sigma^3}{3(P_V - P_L)^2} \quad (5.7)$$

Το ύψος του μεγίστου καθορίζεται από την επιφανειακή τάση του υγρού καθώς και από τον βαθμό υπερθέρμανσής του (ο οποίος εκφράζει την διαφορά της πίεσης του αερίου από την αρχική πίεση του υγρού).

Για μικρές αποκλίσεις από την ισορροπία, η παραπάνω σχέση μπορεί να αναλυθεί με σειρά Taylor οπότε τελικά προκύπτει η σχέση

$$W_{\min}(r, P') \approx \frac{4\pi\sigma r^{*2}}{3} - 4\pi\sigma(r - r^*)^2 \quad (5.8)$$

Τελικά ο ρυθμός πυρήνωσης θεωρείται ότι δίνεται από έναν τύπο της μορφής

$$J \propto J_0 e^{-\frac{W_{\min}}{kT}} \quad (5.9)$$

Ο παράγοντας J_0 διαφέρει ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο θεωρητικό μοντέλο, αλλά βασικά εξαρτάται από την πυκνότητα των μορίων στην υγρή φάση. Ο πιο επακριβής υπολογισμός δίνεται από τους Blander και Katz⁵² ως εξής:

$$J = N_{tot} \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi m B}} \exp\left[-\frac{16\pi}{3kT} \frac{\sigma^3}{\delta^2 (P' - P)^2}\right] \quad (5.10)$$

$$\approx \rho_l \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi m B}} \exp\left[-\frac{16\pi}{3kT} \frac{\sigma^3}{\delta^2 (P' - P)^2}\right]$$

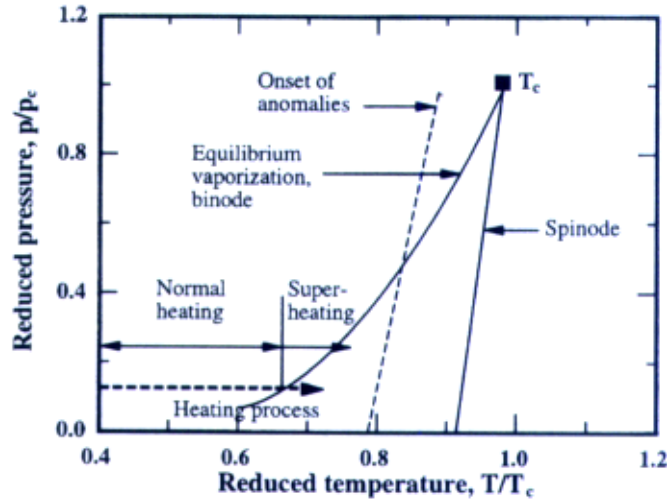
$$\text{όπου } \delta = 1 - \frac{P' u}{kT}, \quad B = 1 - \frac{1}{3} \left(1 - \frac{P}{P^*}\right) \approx 1 - \frac{1}{3} \left(1 - \frac{P}{P'}\right) \quad (5.11)$$

και ρ_l είναι η πυκνότητα της υγρής κατάστασης.

5.3 Αποτελέσματα θεωρητικών υπολογισμών

Για τον υπολογισμό των χαρακτηριστικών ποσοτήτων της θεωρίας του explosive boiling για το σύστημα του κρυογονικού υμενίου το οποίο αποτελείται από τολουόλιο, είναι αναγκαία η προσαρμογή των παραπάνω θεωρητικών εξισώσεων στα δεδομένα του προβλήματος^{56,57}. Στο εξεταζόμενο σύστημα γίνεται το εξής:

Το υμένιο βρίσκεται υπό θερμοκρασία περίπου $T=100$ K και καθώς ακτινοβολείται από τους παλμούς laser η θερμοκρασία του αυξάνεται πάρα πολύ γρήγορα. Το στερεό υμένιο λιώνει και περνά στην υγρή φάση, αλλά επειδή η πίεση παραμένει σταθερή, σχεδόν μηδενική, αντί να ακολουθήσει την binodal καμπύλη, το σύστημα εισέρχεται στην μετασταθή περιοχή, όπως φαίνεται και από το παρακάτω διάγραμμα.



Σχήμα 5.4 Διάγραμμα P-T στο οποίο διακρίνονται οι περιοχές διαφορετικών φάσεων καθώς και οι διαδικασίες μεταβάσεων από την μια φάση στην άλλη

Οι εξισώσεις με τις οποίες θα υπολογιστούν η κρίσιμη ακτίνα της φυσαλίδας, η πιθανότητα σχηματισμού της, J , και η αλλαγή στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs του συστήματος που οφείλεται στην φυσαλίδα είναι:

$$R_{CR} = \frac{2\sigma}{P_L \exp \left[\frac{1}{dRT} (P_{ext} - P_L) - P_{ext} \right]} \quad (5.12)$$

$$J = 3.75 \cdot 10^{35} \cdot \left[\left(\frac{d^2 \sigma}{\frac{2}{3} M^3} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \cdot e^{-\frac{\Delta G}{k_B T}} \quad (5.13)$$

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi r^3 (\eta P_{sat} - P'_{ext})$$

$$\eta P_{sat} = 10^6 P_L \exp \left[\frac{1000}{dRT} (P_{ext} - P_L) \right] - P_{ext} \quad (5.14)$$

Οι παράγοντες που υπάρχουν στις παραπάνω εξισώσεις είναι

P_{sat} : πίεση κορεσμού για το υγρό (Pa),

- P_{ext} : εξωτερική πίεση ($P_{\text{ext}} = 0,10867$ MPa στην ατμόσφαιρα, ενώ $P_{\text{ext}} = 0$ για τις συνθήκες κενού),
- d : η πυκνότητα του υγρού (mol/m^3),
- T : η θερμοκρασία του υγρού (K),
- σ : η επιφανειακή τάση του υγρού (surface tension) (N/m^2),
- R : παγκόσμια σταθερά των αερίων ($R = 8.314 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}/\text{s} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}$) και
- k_B : η σταθερά Boltzmann ($k_B = R / 6,024 \cdot 10^{23}$).

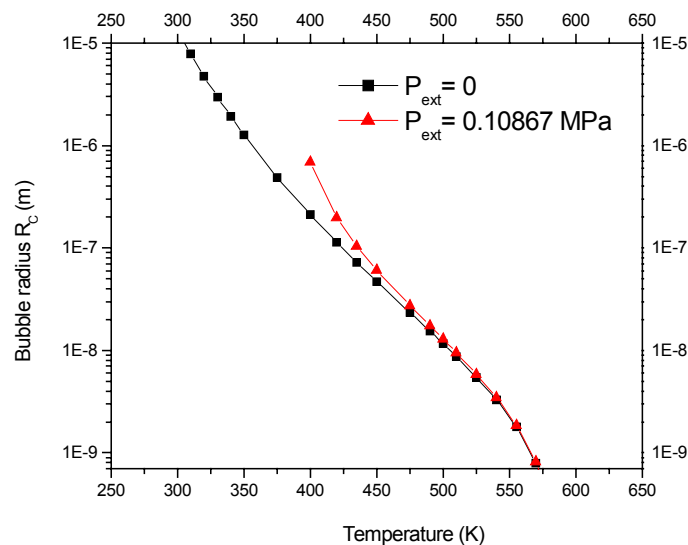
Η επιφανειακή τάση σ για το τολουόλιο υπολογίζεται από τον τύπο

$$\sigma = 0.06685 \cdot \left(1 - \frac{T}{591.75}\right)^{1.246} \quad (5.15)$$

Τα δεδομένα για την πίεση και την πυκνότητα του υγρού τολουολίου προέρχονται από το άρθρο “J. Phys. Chem. Data, vol 17, No 4, 1988” του Goodwin, R. D.

5.3.1 Αποτελέσματα υπολογισμών

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών της κρίσιμης ακτίνας της φυσαλίδας, για τις περιπτώσεις της ατμοσφαιρικής πίεσης ($P_{\text{ext}} = 0,10867$ MPa) καθώς και για συνθήκες κενού ($P_{\text{ext}} = 0$) παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα.

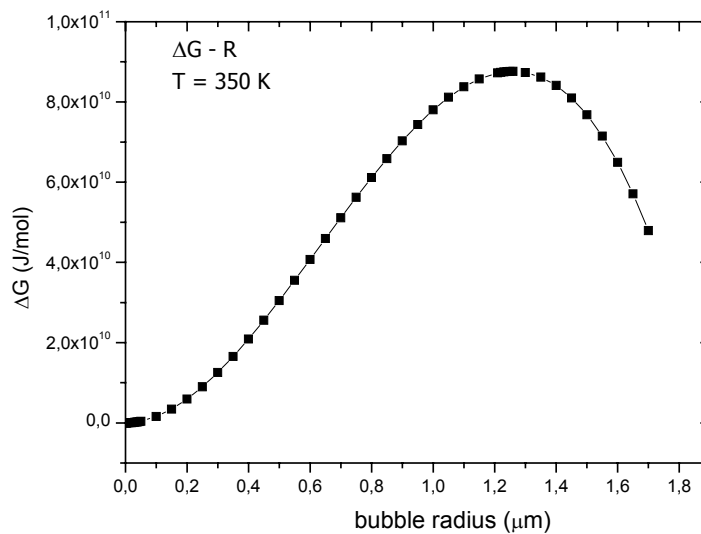


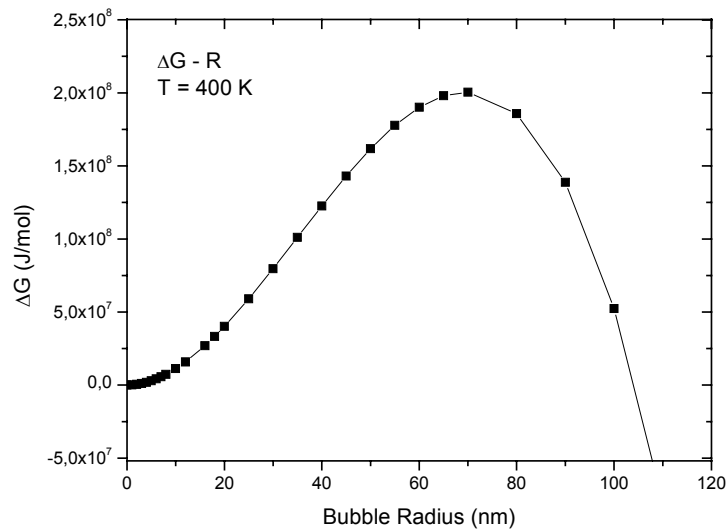
Σχήμα 5.5 Σύγκριση των αποτελεσμάτων της κρίσιμης ακτίνας της φυσαλίδας για ατμοσφαιρική ($P = 0.10867$ MPa) και για συνθήκες κενού ($P = 0$, $R_c = (2\sigma)/(P_V - P_L)$)

Το τελευταίο διάγραμμα παρουσιάζει μια σύγκριση των αποτελεσμάτων της κρίσιμης ακτίνας για τις δυο διαφορετικές πιέσεις. Είναι φανερό ότι για την περίπτωση όπου υπάρχει ατμοσφαιρική πίεση, οι φυσαλίδες κατά την υπερθέρμανση του υγρού δεν μπορούν να αναπτυχθούν λόγω της πίεσης που υπάρχει πάνω από το υγρό, οπότε ο εκρηκτικός βρασμός αντιστοιχεί σε μεγαλύτερες τιμές της r_c .

Το βασικότερο συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι για συνθήκες κενού και για θερμοκρασία περίπου 350 Kelvin αντιστοιχίζεται κρίσιμη φυσαλίδα ακτίνας 1.26 μm . Από υπολογισμούς που έγιναν για τον καθορισμό της θερμοκρασίας του υμενίου κατά την ακτινοβόλησή του, βρέθηκε ότι στα 100 mJ/cm^2 δηλαδή στο κατώφλι του ablation, η θερμοκρασία είναι $T_{\text{film}} = T_{\text{αρχ}} + \Delta T$, όπου $\Delta T = \frac{\alpha F_{\text{LASER}}}{\rho C_p}$, δηλαδή για τα 100 mJ/cm^2 $T_{\text{film}} = T_{\text{αρχ}} + \Delta T = 178 + 212 = 390$ K. Πειραματικά, δεν έχει προσδιοριστεί ακόμη το μέγεθος των φυσαλίδων που σχηματίζονται κατά την UV ακτινοβόληση του film τολουολίου. Πάντως, θεωρείται ότι το μέγεθος αυτό δεν επιτυγχάνεται (το υλικό που εκτινάσσεται σε εντάσεις laser κοντά στο κατώφλι, αντιστοιχεί μόνο σε ~ 10-20 nm).

Προσδιορίστηκε η εξάρτηση του ΔG από την ακτίνα r της φυσαλίδας, από εξωτερική πίεση και θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών για την ελεύθερη ενέργεια φαίνονται σχηματικά παρακάτω, για θερμοκρασίες του υμενίου 350 και 400 Kelvin.

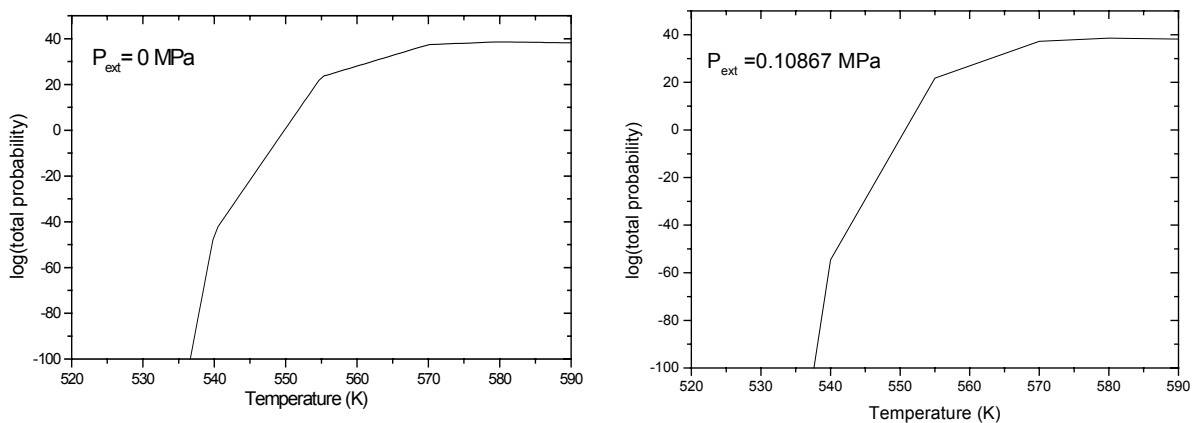




Σχήμα 5.6 Αποτελέσματα υπολογισμού της ελεύθερης ενέργειας ΔG για $T = 350, 400 \text{ K}$, συναρτήσει της ακτίνας της φυσαλίδας

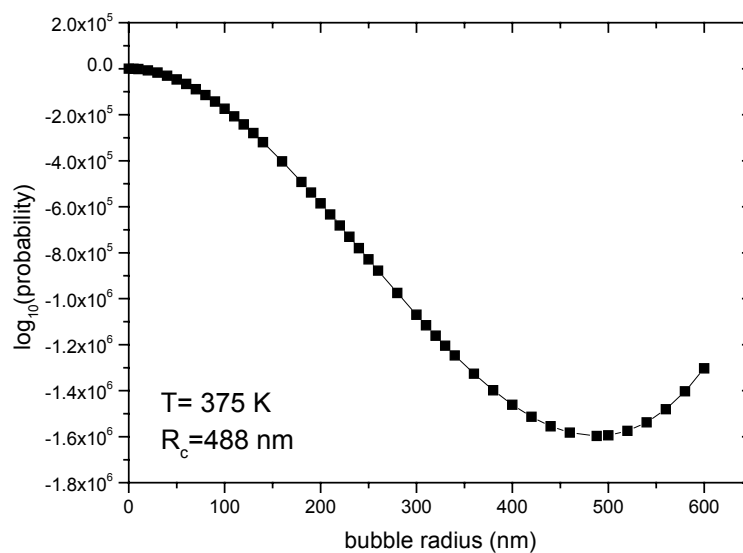
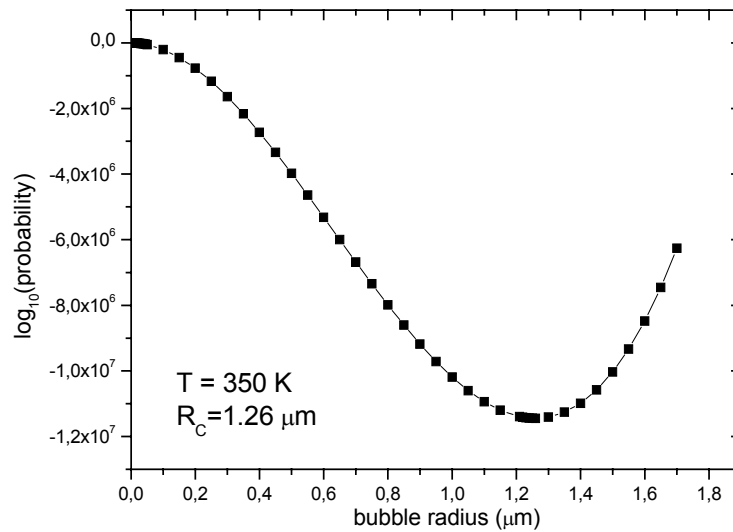
Το μέγιστο των καμπυλών αντιστοιχεί στην κρίσιμη ενέργεια Gibbs η οποία αντιστοιχεί στην κρίσιμη ακτίνα R_C . Συγκρίνοντας τις παραπάνω γραφικές, παρατηρείται ότι και η ΔG_{CR} και η R_C μειώνονται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασίαόπως και αναμένεται με βάση την θεωρία του explosive boiling.

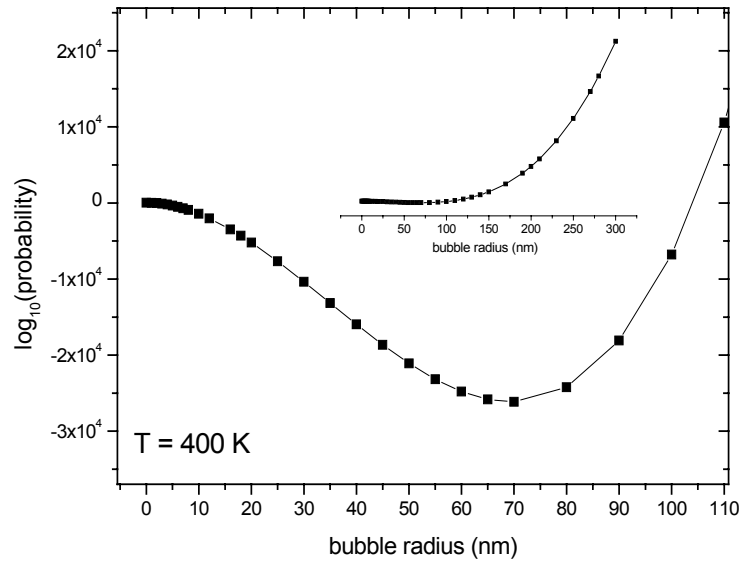
Τέλος, οι υπολογισμοί για την πιθανότητα σχηματισμού της κρίσιμης φυσαλίδας λαμβάνοντας υπόψη διαφορετικές πιέσεις πάνω από το υγρό τολουόλιο φαίνονται στις παρακάτω γραφικές



Σχήμα 5.7 Θεωρητικοί υπολογισμοί της πιθανότητας σχηματισμού φυσαλίδας ακτίνας ίσης με R_C συναρτήσει της θερμοκρασίας

Από την σύγκριση των δυο παραπάνω διαγραμμάτων γίνεται φανερό ότι και για τις δυο περιπτώσεις η εξάρτηση της πιθανότητας από την πίεση που υπάρχει πάνω από το υπέρθερμο υγρό διαφέρει λίγο. Μελετώντας τώρα την πιθανότητα σχηματισμού φυσαλίδας συναρτήσει της ακτίνας της και για θερμοκρασίες αντίστοιχες με αυτές του υπολογισμού του ΔG , τα αποτελέσματα των υπολογισμών δίνονται από τις παρακάτω γραφικές.





Σχήμα 5.8 Θεωρητικοί υπολογισμοί της πιθανότητας σχηματισμού της κρίσιμης φυσαλίδας για διάφορες θερμοκρασίες συναρτήσει της ακτίνας R

Όπως αναμενόταν, η ελάχιστη πιθανότητα σχηματισμού φυσαλίδας είναι για φυσαλίδα με κρίσιμη ακτίνα, οπότε είναι πολύ δύσκολο να σχηματιστεί φυσαλίδα με τέτοια ακτίνα. Από το τελευταίο διάγραμμα φαίνεται πως εάν στο σύστημα δημιουργηθούν φυσαλίδες με $R \geq R_c$ τότε η πιθανότητα σχηματισμού αυξάνεται ραγδαία, πράγμα που σημαίνει πως πλέον στο σύστημα δεν υπάρχει κανένα φράγμα δυναμικού που να αντιτίθεται στον σχηματισμό φυσαλίδων, με αποτέλεσμα τον εκρηκτικό βρασμό.

Αν και πειραματικά έχουμε δείξει την ανάπτυξη των φυσαλίδων, η περαιτέρω σύγκριση με την μαθηματική εξέταση του explosive boiling που παρουσιάζεται στο εδώ κεφάλαιο δείχνει ορισμένες δυσκολίες που χρειάζονται περαιτέρω διερεύνηση:

1. το μέγεθος των φυσαλίδων που υπολογίζεται για το explosive boiling (τουλάχιστον η κρίσιμη ακτίνα – critical radius) φαίνεται να είναι αρκετά μεγάλο ($\sim 1\mu\text{m}$) και όλες οι ενδείξεις δεν επιτυγχάνεται κατά την ακτινοβολήση.
2. Εκτίναξη του υλικού συμβαίνει σε θερμοκρασίες ($\sim 350\text{ K}$) αρκετά μικρότερες από την spinodal θερμοκρασία ($\sim 475\text{ K}$).

Προς το παρόν, οι ποσοτικές αυτές διαφοροποιήσεις δεν έχουν πλήρως επεξηγηθεί. Συμπεραίνουμε ότι η θεωρία του explosive boiling εξηγεί ποσοτικά το φαινόμενο, αλλά η ποσοτική/μαθηματική περιγραφή παρουσιάζει ορισμένα προβλήματα. Υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που μπορεί να ευθύνονται για τις παρατηρούμενες διαφοροποιήσεις.

I. Προβλήματα με την κλασσική θεωρία του explosive boiling έχουν αναφερθεί ακόμη και σε συμβατικές τεχνικές θέρμανσης (δηλαδή, τεχνικές θέρμανσης σε msec χρόνους). Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι διαφοροποιήσεις (δηλαδή, η ανάπτυξη φυσαλίδων σε θερμοκρασίες αρκετά μικρότερες από την spinodal) έχει αποδοθεί στην ύπαρξη ετερογενών «κέντρων» (προσμίξεων, διαλυμένα αέρια κτλ.) στο υγρό. Στην περίπτωση μας, αν και αυτή η πιθανότητα δεν μπορεί να αποκλειστεί πλήρως, δεν φαίνεται ικανή (καθότι το τολουόλιο είναι εξαιρετικής υψηλής καθαρότητας και το υμένιο εναποτίθεται υπό συνθήκες υψηλού κενού – έλλειψη άλλων αερίων)

II. Η θεωρία του explosive boiling όπως παρουσιάστηκε στο 5.1 - 5.3 αναφέρεται σε ομοιόμορφα θερμαινόμενο υγρό. Αντίθετα κατά την ακτινοβολήση, υπάρχει μια κατανομή θερμοκρασίας και στην πραγματικότητα έχουμε ένα σύστημα που αποτελείται από υπέρθερμο υγρό/υποκείμενο (μη λιωμένο) στερεό.

III. Η εκτίναξη του υλικού μπορεί να μην οφείλεται αποκλειστικά στην ανάπτυξη των φυσαλίδων, παράλληλα με την αύξηση των φυσαλίδων, αναπτύσσονται πιέσεις μέσα στο υλικό και αυτές οι πιέσεις είναι πολύ πιθανό να υποβοηθούν την εκτίναξη του υλικού και να εξηγούν την εκτίναξη σε μικρότερες θερμοκρασίες από την spinodal.

Προσομοιώσεις όπως αυτές που παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο αυτό μπορούν να δώσουν περαιτέρω πληροφορίες για αυτές τις ποσοτικές διαφοροποιήσεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6ο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Η συγκεκριμένη μελέτη επικεντρώθηκε στην εξέταση των κινητικών κατανομών των αποπροσροφούμενων σωματιδίων και της οπτικής εξέτασης του explosive boiling που συμβαίνει κατά την UV ακτινοβολία των κρυογονικών υμενίων τολουολίου.

Σε ότι αφορά τις κινητικές κατανομές των αποπροσροφούμενων σωματιδίων, παρατηρήθηκε μια απότομη αύξηση στις κινητικές ενέργειες και παράλληλα η αλλαγή των κινητικών κατανομών από απλές Maxwell-Boltzmann σε shifted Maxwell-Boltzmann. Επίσης, με την μελέτη των μιγμάτων ((CH₃)₂O/C₆H₅CH₃ και C₁₀H₂₂/C₆H₅CH₃) προσδιορίστηκε η επίδραση των κρούσεων των σωματιδίων στην αέρια φάση (gas phase collisions), από όπου προκύπτει το συμπέρασμα ότι αυτές επηρεάζουν μεν τις κινητικές κατανομές των αποπροσροφούμενων σωματιδίων, αλλά όχι αρκετά για την επεξήγηση των χαρακτηριστικών που παρατηρούνται στην φωτοαποδόμηση. Συνολικά, αποδίδουμε τις διαφοροποιήσεις αυτές στο γεγονός ότι κατά την φωτοαποδόμηση μια σημαντική συνιστώσα της ταχύτητας αναπτύσσεται ήδη από τις διαδικασίες στο υμένιο και ως αποτέλεσμα, ο ρόλος των συγκρούσεων στην αέρια φάση (plume) δεν περιγράφεται ικανοποιητικά. Παρατηρήθηκε επίσης ότι η u_{mp} κάτω από το κατώφλι παραμένει σταθερή, αντί να ακολουθεί μια εξάρτηση ανάλογη της F_{LASER} , όπως θα αναμενόταν από ένα θερμικό μηχανισμό. Η διαφοροποίηση αυτή αποδόθηκε στο γεγονός ότι κάτω από το κατώφλι η αποπροσρόφηση των σωματιδίων γίνεται από υπέρθερμο υγρό.

Με την οπτική εξέταση/παρακολούθηση των μορφολογικών αλλαγών των κρυογονικών υμενίων κατά την UV ακτινοβολία, επιβεβαιώθηκε πειραματικά η τήξη του υμενίου για εντάσεις laser μεγαλύτερες από 40 mJ/cm², όπως επίσης επιβεβαιώθηκε για πρώτη φορά ο σχηματισμός φυσαλίδων. Οπότε για το συγκεκριμένο σύστημα, η φωτοαποδόμηση (στα 100 mJ/cm²) μπορεί να αποδοθεί στην λειτουργία του μηχανισμού του explosive boiling.

Από την θεωρητική εξέταση του explosive boiling για το συγκεκριμένο σύστημα, προκύπτει ότι ποιοτικά, ο μηχανισμός αυτός δικαιολογεί όλα τα πειραματικά αποτελέσματα. Όμως, διαπιστώθηκαν ποσοτικές αποκλίσεις μεταξύ της θεωρίας και του πειράματος για την θερμοκρασία που απαιτείται για τον σχηματισμό των φυσαλίδων και για την πιθανότητα σχηματισμού τους.

Είναι φανερό ότι ακόμη απομένουν αρκετά ερωτήματα σχετικά με τους μηχανισμούς φωτοαποδόμησης ακόμη και σε αυτά τα απλά οργανικά συστήματα. Πρώτον, ο λόγος για την ιδιαίτερα έντονη εξάρτηση του σήματος σκέδασης των φυσαλίδων από τους διαδοχικούς παλμούς ακτινοβολήσης. Επίσης, απαιτείται περαιτέρω εξέταση της ανάκλασης του υμενίου (π.χ. με τεχνικές συμβολομετρίας) για την καλύτερη διευκρίνηση των μορφολογικών αλλαγών που παρατηρούνται σε χρόνους msec. Τέλος, η οπτική εξέταση του explosive boiling πρέπει να επεκταθεί και στην περίπτωση των μιγμάτων (τολουολίου/αιθέρα, τολουολίου/δεκανίου). Η οπτική εξέταση σε αυτά τα συστήματα αναμένεται να δώσει περαιτέρω πληροφορίες για το φαινόμενο και κυρίως πώς τα χαρακτηριστικά των προσμίξεων (π.χ. η «πτητικότητα» τους) επηρεάζει το ρυθμό σχηματισμού των φυσαλίδων κατά το explosive boiling.

Όσον αφορά την θεωρητική εξέταση του explosive boiling στο συγκεκριμένο σύστημα, είναι αναγκαία η περαιτέρω μελέτη για την επεξήγηση των παρατηρούμενων ποσοτικών αποκλίσεων μεταξύ θεωρείας και πειραμάτων. Πιθανοί παράμετροι που πρέπει να εξετασθούν περιλαμβάνουν την κατανομή της θερμοκρασίας λόγω αποπροσρόφησης και διάχυσης, τη παράλληλη ανάπτυξη ακουστικού κύματος κατά τον σχηματισμό των φυσαλίδων (που μπορεί να υποβοηθήσει στην εκτίναξη του υλικού σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από ότι αναμένεται).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΕΣ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΚΑΤΑΝΟΜΩΝ

Για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας T και της ταχύτητας u_{drift} έγιναν προσομοώσεις πάνω στα φάσματα TOF που καταγράφονται μέσω του φασματογράφου μάζας. Τα φάσματα αυτά διορθώνονται μέσω των χαρακτηριστικών του φασματογράφου από τον transit time δηλαδή από το χρόνο πτήσης των σωματιδίων μέσα στον φασματογράφο και από την ένταση ιονισμού τους (βλ. κεφ.2). Τα φάσματα, μετά την διόρθωσή τους από το transit time προσαρμόζονται από αθροίσματα κατανομών Boltzmann της μορφής

$$n(t) = t^{-4} \sum_{i=1}^2 c_i \exp \left[-\frac{m}{2kT} \left(\frac{z}{t} - u_{\text{drift}} \right)^2 \right]$$

όπου t και z ο χρόνος και η απόσταση της πτήσης των σωματίων από το film έως τον φασματογράφο αντίστοιχα. Οι προσαρμογές των φασμάτων έδιναν για κάθε φάσμα αποτελέσματα για τον συντελεστή βάρους κάθε φάσματος (c) καθώς και για την θερμοκρασία T και την ταχύτητα u_{drift} , οι οποίες χαρακτηρίζουν το εκάστοτε φάσμα.

Αποτελέσματα προσομοιώσεων για το καθαρό τολουόλιο

Fluence (mJ/cm ²)	U _{drift} (m/sec)	T (K)
23	6,5	305
32	0	300
32	19	303
33	0	295
33	0	319
35	0	290
36	0	230
37	0	287
39	2,5	290
40	33	326
42	57	343
44	0	248
46	0	274
49	0	284
50	3	274
53	0	300
54	52	277
59	55	261
60	0	285
62	69,5	203
65	53,3	240
70	24	245
73	154,3	233
79	111	234
85	118	361
89	167	287
109	266,5	437
112	360,7	485
120	204,5	488
147	336,7	533
183	462,5	554
208	477,6	666
232	514	665
295	367	604

**Αποτελέσματα προσομοιώσεων για το τολουόλιο από το μείγμα
τολουόλιο - δεκάνιο**

Fluence (mJ/cm ²)	U _{drift} (m/sec)	T (K)
38	0	467
45	0	436
46	0	462
52	0	453
56	0	47
61	0	517
67	0	559
69	0	563
72	0	442
80	55,9	244
82	0	492
87	0	407
93	135,9	185
94	0	543
100	0	387
101	111,3	390
106	0	422
107	129,2	488
108	83,7	476
112	228,3	290
116	0	435
123	112,8	471
126	266,5	435
128	9,6	469
134	288,3	387
136	247,9	468
138	24,5	429
144	274,4	514
151	245,2	461
153	0	540
157	275,6	336
165	37,5	537
168	321,1	508
174	319,7	358
177	401,5	657
184	421,0	688
188	157,6	328
193	353,1	417
195	422,4	846
200	376,6	539
210	473,3	891
214	437,4	693
227	505,3	750
243	530,3	883
257	539,3	915

**Αποτελέσματα προσομοιώσεων για το μείγμα
αιθέρας - τολουόλιο**

TOLUENE

Fluence (mJ/cm²)	U_{drift} (m/sec)	T (K)
28	0	420
40	192,4	176
73	225,0	204
78	266,5	183
87	339,4	134
96	239,0	307
103	344,6	167
120	464,0	131
161	482,5	405
128	436,5	282
188	520,0	555
210	539,5	458
221	562,4	627

Ether

Fluence (mJ/cm²)	U_{drift} (m/sec)	T (K)
26	0	230
30	0	213
33	0	214
40	0	207
44	0	199
47	53,2	146
54	28,0	126
55	68,5	266
66	136,1	175
71	0	256
73	114,0	189
77	159,8	188
78	90,0	205
94	213,0	190
128	253,0	230
161	265,0	227
188	235,5	390
210	296,0	296
221	343,5	370

Βιβλιογραφία – Παραπομπές

1. **Laser Ablation**, ed. J.C. Miller, Springer Series in Materials Science, vol 28, Springer-Verlag, 1994.
2. Wang J., Niino H., Yabe A., Appl. Surf. Science 154-155, 571, 2000.
3. Niino H., Yabe A., Appl. Surf. Science 96-98, 572, 1996.
4. Wang J., Niino H., Yabe A., Appl. Phys. A 69, 5271, 1999.
5. Wang J., Niino H., Yabe A., Appl. Phys. A 68, 111, 1999.
6. Dijkkamp D., Venkatesan T., Wu X.d., Appl. Phys.Lett., 51, (8), 619, 1987.
7. Niu C., Lu Y.Z., Lieber C.M., Science, 261, (5119), 3343, 1993
8. Camellin M J, Refract Surg., 19, (6), 666, 2003.
9. Georgiou S., Zafiropoulos V., Anglos D., Balas C., Tornari V., Fotakis C., Appl. Surf. Sci., 127/129, 738, 1998.
10. V. Zafiropulos, T. Stratoudaki, A. Manousaki, K. Melesanaki, G. Oriol, Surface Engineering 17, 249, 2001
11. V. Zafiropulos, S. Georgiou, D. Anglos, Optics & Photonics News (OPN) 10 (11), 4-5 (1999)
12. **Laser Cleaning**, ed. Boris Luk'yanchuk, World scientific Publishing 2002.
13. Interaction of laser radiation with organic polymers, Srinivasan R., Springer Series in Materials Science, vol 28, **Laser Ablation**, ed. J.C. Miller, Springer-Verlag, 1994.
14. **Laser processing and Chemistry**, Bauerle D., Springer-Verlag, Berlin, 2000.
15. **Fullerenes**, Curl R.F., Smalley R.E., Scientific American (International Edition), 265, 4, 32, 1991.
16. Levis R.J., Annu. Rev. Phys. Chem. 45, 383, 1994.

17. Zhigilei L., Kodali P.B.S., Garrison B.J., Chem. Phys. Lett., 276, 269, 1997
18. Zhigilei L., Garrison B., J. Appl. Phys., 88, (3),1281, 2000.
19. Domen, K. Chuang, T.J., Phys. Rev. Lett., 59, 1484, 1987.
20. K. Domen and T.J. Chuang, J. Chem. Phys. 90, 3318, 1989 ; 90, 3332, 1989.
21. W. C. Natzle, D. Padowitz and S.J. Sibener, J. Chem. Phys. 88, 7975, 1988.
22. Cousins, L.M.; Leone, S.R.; J. Mater. Res., 3, 1158, 1988.
23. Cousins L.M., R.J. Levis and S.R. Leone, J. Chem. Phys. 91, 5731, 1989.
24. Cousins L.M., R.J. Levis and S.R. Leone, J. Phys. Chem. 93, 5325, 1989.
25. Levis, R.J.; Waltman, C.J.; Cousins, L.M.; Copeland, R.G.; Leone, S.R.; J. Vac. Sci. Technol., A8, 3118, 1990.
26. Campos, F.X.; Weaver, G.C.; Waltman, C.J.; Leone, S.R.; J. Vac. Sci. Technol., B10, 2217, 1992.
27. F. X. Campos, C. J. Waltman and S. R Leone, Chem. Phys. Lett. 201, 399, 1993.
28. Weaver, G.C.; Leone, S.R.; Surf. Sci., 328, 197, 1995.
29. G.C. Weaver and S.R. Leone, J. Phys. Chem. 100, 4188, 1996.
30. Braun R., Hess P., J. Chem. Phys., 99 (10), 8330, 1993.
31. PhD Thesis, Koubenakis A., University of Crete, 2002.
32. Master Thesis, Labrakis J., University of Crete, 2000.
33. Georgiou S., Koubenakis A., Chem. Rev. 103, 349, 2003.
34. Georgiou S., Koubenakis A., Syrrou M., Kontoleta P., Chem. Phys. Lett. 270, 491, 1997
35. Koubenakis A., Labrakis J., Georgiou S., J. Chem. Soc.: Faraday Trans., 94, 3427, 1998
36. Koubenakis A., Labrakis J., Georgiou S., Chem. Phys. Lett., 346, 54, 2001
37. Yingling Y.G., Zhigilei L.V., Garrison B.J., Koubenakis A., Labrakis J., Georgiou S., Appl. Phys. Lett., 78 (11) 2001
38. Balzers Operating Instructions QMA 2nd Edition:5. 1989.

39. **Clusters of atoms and molecules I: Theory, experiment and clusters of atoms**
ed. Haberland H., Springer series in Chemical Physics, Springer-Verlag.
40. Haberland H., Buck U., Tolle M., Rev. Sci. Instrum. *56* (9), 1712, 1985.
41. Sibold D., Urbassek H.M., Physical Review A, *43*, 12, 6722, 1991.
42. Sibold D., Urbassek H.M., Phys. Rev. Lett. *70*, 1886, 1993
43. NoorBatcha I., Luucchese R.R., Phys. Rev. B, *36*, 4978, 1987
44. Kelly R., Dreyfus R.W., Surf. Sci. *198*, 263, 1988.
45. Kelly R., J. Chem. Phys., *92*, (8), 5047, 1990.
46. Chen K.R., Leboeuf J.N., Wood R.F., Geohegan D.B., Donato J.M., Liu C.,
Puretzky A., Phys. Rev. Lett., *75*, 4706, 1997
47. Comsa G., David R., Surf. Scien. Rep., *5* (4), 1985.
48. Georgiou S., Kosmidis C, Koubenakis A., Phys. Chem. Chem. Phys. *1*, 5339, 1999
49. Zhigilei L., Garrison B., Appl. Phys. Lett., *4*, 71, 1997.
50. **Φυσικοχημεία, Τόμος I**, Atkins P.W., Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης
51. **Cavitation and Bubble dynamics**, Brennen C.E., Oxford University Press, 1995
52. Blander M., Katz J. AlChe Journal *21* (5), 1975.
53. Vogel A., Venugopalan V., Chem. Rev., *103*, 577, 2003.
54. **Metastable Liquids: Concepts and Principles**, Debenedetti P., Princeton
University Press: Princeton, NJ 1996.
55. **Metastable Liquids**, Skripov, V.P., Israel Program for Scientific Translation:
Jerusalem; Wiley:New York
56. Schmit J.L., Zalabsky R.A., Adams G.W., J. Chem. Phys., *79* (9) 1983.
57. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database National Institute of
Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>)
58. Miotello A., Kelly R., Appl. Phys. A, *69*, 567, 1999.