

*ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ*  
*ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ*

*ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ*

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**« ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ  
ΠΥΡΙΤΙΟΥ ΜΕ ΜΕΘΑΝΟΛΗ ΣΤΗΝ ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ »**

ΑΝΑΓΝΩΣΤΙΔΟΥ ΔΑΝΑΗ

*ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2003*

*«Η βασική έρευνα είναι σαν να εκτοξεύεις βέλος στον αέρα και  
όταν προσγειωθεί, τότε να σχεδιάζεις τον στόχο» P.W. Atkins*

Στον Μάνο και την Κική, τους γονείς μου

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης στα πλαίσια του Γενικού Μεταπτυχιακού Προγράμματος, υπό την επίβλεψη του καθηγητή κ. Πάνου Παπαγιαννακόπουλου.

Θα ήθελα λοιπόν να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας και το Γενικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα που με επέλεξαν ως μεταπτυχιακή φοιτήτρια.

Τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Πάνο Παπαγιαννακόπουλο για την επιστημονική και ηθική υποστήριξη που μου παρείχε, την οικονομική στήριξη μέσω του ερευνητικού προγράμματος “Ανάπτυξη στην Ελλάδα των Τεχνολογιών Υδρογόνου”, αλλά κυρίως για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε.

Τον καθηγητή κ. Αθανάσιο Κουτσολέλο και τον επίκουρο καθηγητή κ. Γιώργο Φρουδάκη που δέχθηκαν να αποτελέσουν την τριμελή εξεταστική μου επιτροπή μαζί με τον επιβλέποντα καθηγητή μου.

Τον συνεργάτη μου Βασίλειο Παπαδημητρίου για την άψογη συνεργασία, την επιστημονική βοήθεια και την ηθική συμπαράσταση.

Την ερευνητική ομάδα του Dr. Josef Pola, που μας παρείχε το δείγμα του στερεού οξειδίου του πυριτίου για τις ανάγκες των πειραμάτων.

Την τεχνική υπηρεσία του Πανεπιστημίου Κρήτης και κυρίως τον υαλουργό Χαράλαμπο Τσικαλά και τον ηλεκτρονικό Γιώργο Παπαδάκη.

Το μεγαλύτερο όμως ευχαριστώ, το οφείλω στους γονείς μου, την μόνη αδιαπραγμάτευτη σχέση στη ζωή μου.

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η κατανόηση των στοιχειωδών αντιδράσεων SiO και Si με μικρά μόρια στην αέρια φάση είναι πολύ σημαντική στην διαλεύκανση των φυσικοχημικών διεργασιών που συμβαίνουν για την παραγωγή νέων σύνθετων πυριτιούχων υλικών και γενικότερα στην επιστήμη και τεχνολογία των υλικών. Ιδιαίτερα, η γνώση της χημικής δραστηρότητας του μονοξειδίου του πυριτίου (SiO) και του ατομικού πυριτίου (Si) με μικρά μόρια που εμπεριέχουν άτομα με ασύζευκτα ηλεκτρόνια (π.χ. O, N, S), παρουσιάζει τεράστιο επιστημονικό ενδιαφέρον.

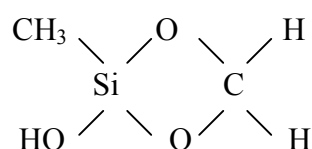
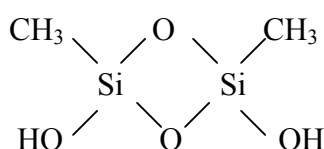
Αντικειμενικός σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη των χημικών αντιδράσεων μονοξειδίου του πυριτίου (SiO) και ατομικού πυριτίου (Si) με CH<sub>3</sub>OH στην αέρια φάση, με έμφαση στην κατανόηση του χημικού μηχανισμού που οδηγεί στον σχηματισμό νέων σύνθετων στερεών επιστρωμάτων που εμπεριέχουν διάφορες σύνθετες ομάδες Si/O/H, Si/C/O/H, C/Si/H, κ.τ.λ.

Η παραγωγή μονοξειδίου του πυριτίου (SiO) και ατόμων πυριτίου (Si) πραγματοποιήθηκε εστιάζοντας την δέσμη ενός laser CO<sub>2</sub> πάνω σε στερεούς στόχους (SiO) και (Si), αντίστοιχα. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε στατικό αντιδραστήρα υπό συνθήκες κενού ή παρουσία ατμών μεθανόλης (CH<sub>3</sub>OH), δευτεριωμένης μεθανόλης (CD<sub>3</sub>OH) και αδρανούς αερίου (Ar), σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Τα εκτοξευόμενα θραύσματα SiO και Si της φωτοαποδόμησης αντιδρούν κατά κύριο λόγο με τα υπερκείμενα μόρια μεθανόλης και οδηγούν στον σχηματισμό πολύ δραστικών και δονητικά διεγερμένων προϊόντων, κυρίως σιλανονών, είτε σχηματίζουν διάφορα συσσωματώματα της μορφής (SiO)<sub>n</sub>, Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub> και Si<sub>n</sub> που επικάθονται στις επιφάνειες του αντιδραστήρα. Οι παραγόμενες σιλανόνες συγκρούονται κυρίως με μόρια μεθανόλης ή μεταξύ τους και υφίστανται είτε δονητική αποδιέγερση είτε αντίδραση, τα προϊόντα της οποίας είναι διάφορα διμερή της μορφής κυκλο-SiOSi και κυκλο-SiOCO τα οποία επίσης επικάθονται στις επιφάνειες του αντιδραστήρα. Η τοποθέτηση πλακιδίων KBr πλησίον και κάθετα του σημείου φωτοαποδόμησης οδηγεί στον σχηματισμό στερεών εναποθέσεων των παραπάνω διμερών προϊόντων τα οποία χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία FTIR. Τα πτητικά προϊόντα των παραπάνω πρωτογενών και δευτερογενών αντιδράσεων προσδιορίστηκαν με τις φασματοσκοπίες FTIR και μάζας. Πραγματοποιήθηκαν

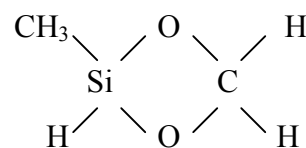
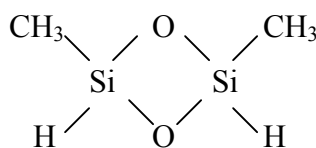
πειράματα με διαφορετικές εντάσεις της ακτινοβολίας laser και με διαφορετικούς αριθμούς παλμών.

Τα φάσματα υπέρυθρου έδειξαν ότι τα στερεά προϊόντα εμπεριέχουν τις δονητικές συχνότητες  $\delta(\text{Si-CH}_3)$ ,  $\rho(\text{Si-CH}_3)$ ,  $\nu(\text{OSi-H})$ ,  $\nu(\text{Si-OH})$ ,  $\nu(\text{C-H})$ , καθώς και τις βασικές δονήσεις  $\nu(\text{SiO})$ ,  $\nu(\text{SiOSi})$  και  $\nu(\text{SiOC})$ . Στα πειράματα με δευτεριωμένη μεθανόλη ( $\text{CD}_3\text{OH}$ ) προέκυψαν οι αντίστοιχες ομάδες  $\delta(\text{Si-CD}_3)$ ,  $\rho(\text{Si-CD}_3)$ ,  $\nu(\text{OSi-H})$ ,  $\nu(\text{Si-OH})$ ,  $\nu(\text{C-H})$ . Η ανάλυση των τελικών πτητικών προϊόντων με φασματοσκοπία μάζας έδειξε ότι τα κύρια τελικά προϊόντα ήταν  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}$  και  $\text{CO}_2$ , τα οποία προκύπτουν σχεδόν αποκλειστικά από την υπέρυθη πολυφωτονική διάσπαση της  $\text{CH}_3\text{OH}$  στην αέρια φάση. Όμως στα τελικά πτητικά προϊόντα εμπεριέχοντα επίσης σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις και οι ενώσεις  $(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$  και κυκλο- $(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{SiO}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OH})$ , που προκύπτουν από τη δευτερογενή αντίδραση σιλανόνης και μεθανόλης.

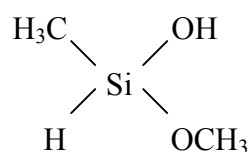
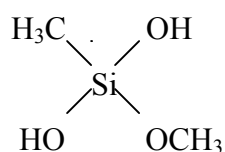
Οι πιο πιθανές δομές των στερεών προϊόντων από την αντίδραση  $\text{SiO}$  με την μεθανόλη είναι:



Ενώ από την αντίδραση  $\text{Si}$  με μεθανόλη είναι:



Συγχρόνως προκύπτουν και αέρια προϊόντα από τις άνωθι αντιδράσεις  $\text{SiO} + \text{CH}_3\text{OH}$  και  $\text{Si} + \text{CH}_3\text{OH}$ , αντιστοίχως τα εξής:



Παράλληλα πραγματοποιήθηκαν κβαντομηχανικοί υπολογισμοί (DFT) για τον προσδιορισμό της θερμοχημείας, των δομών και των συχνοτήτων δόνησης των αντιδρώντων, ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων των αντιδράσεων, για την πληρέστερη κατανόηση του χημικού μηχανισμού που οδηγεί στον σχηματισμό των τελικών προϊόντων. Οι υπολογισμοί έδειξαν ότι τα πιο πιθανά σταθερά προϊόντα της αντίδρασης του SiO με CH<sub>3</sub>OH είναι τα μόρια CH<sub>3</sub>Si(OH)=O, CH<sub>3</sub>OSi(H) και κ-CH<sub>2</sub>OSi(OH)H ενώ της αντίδρασης των ατόμων Si με CH<sub>3</sub>OH είναι τα μόρια CH<sub>3</sub>Si(H)=O, H<sub>2</sub>C=Si(H)OH και κ-CH<sub>2</sub>OSiH<sub>2</sub>. Ο σχηματισμός των παραπάνω προϊόντων συμβαίνει μέσω ισχυρά εξώθερμων αντιδράσεων, που πραγματοποιούνται διαμέσου διαφόρων ενδιάμεσων μεταβατικών καταστάσεων. Από τις παραπάνω εξώθερμες πορείες μόνο εκείνες που οδηγούν στις σιλανόλες CH<sub>3</sub>Si(OH)=O και CH<sub>3</sub>OSi(H)=O είναι οι πιο πιθανές καθώς δεν έχουν μεγάλα φράγματα ενεργοποίησης.

Γενικά οι αντιδράσεις του μονοξειδίου του πυριτίου και των ατόμων πυριτίου με την μεθανόλη πραγματοποιούνται μέσω εισδοχής των μεταξύ των δεσμών CH<sub>3</sub>O-H ή CH<sub>3</sub>-OH, οδηγώντας στον σχηματισμό των αντίστοιχων σιλυλενίων CH<sub>3</sub>SiOH, CH<sub>3</sub>Si(O)OH, CH<sub>3</sub>OSiH, και CH<sub>3</sub>OSi(O)H. Ακολούθως τα σιλυλένια σταθεροποιούνται είτε με τη μετακίνηση ατομικού υδρογόνου, είτε με την κυκλοποίηση προς έναν δακτύλιο COSi ο οποίος οδηγεί στον σχηματισμό (α) CH<sub>3</sub>Si(H)=O με διάσπαση του C---O δεσμού, (β) H<sub>2</sub>C=Si(H)OH με διάσπαση του C—O δεσμού και μετακίνηση του υδρογόνου από το μεθύλιο στο O, καθώς και (γ) κ-CH<sub>2</sub>OSiH<sub>2</sub> με την μετακίνηση ατομικού υδρογόνου από το μεθύλιο στο πυρίτιο.

### ABSTRACT

The understanding of the basic reactions of SiO or Si and small molecules in the gas phase and the study of the physico-chemical processes that take place are very important for the production of novel silicic materials and generally for the science and technology of materials. Especially the knowledge of SiO and Si chemical reactivity towards small molecules that contain atoms with lone free pair of electrons (e.g. O, N, S), is of great scientific interest.

The present thesis aims fundamentally to the study of chemical reactions of silicon monoxide (SiO) and elemental silicon (Si) with CH<sub>3</sub>OH in the gas phase, as well as to the understanding of the chemical mechanism that leads to the formation of novel solid deposited products containing complicated groups of Si/O/H, Si/C/O/H, and Si/C/O/D.

SiO and Si fragments are born through evaporation when a CO<sub>2</sub> laser beam is directed towards a SiO solid target. The experiments took place in a static reactor under vacuum or in presence of vapors of methanol (CH<sub>3</sub>OH), d<sub>3</sub>-methanol (CD<sub>3</sub>OH) and of an inert gas (Ar) in various concentrations. The extracted Si and SiO fragments during laser ablation react mainly with the molecules of methanol and lead to the formation of very reactive and vibrationally excited products, mainly silanones or they form various clusters as the following: (SiO)<sub>n</sub>, Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub> and Si<sub>n</sub> that deposit on to the surfaces of the reactor. The silanones that are produced collide mainly with methanol molecules or with each other and undergo either vibrational relaxation or reactions that produce several dimmers like cyc-SiOSiO and cyc-SiOCO which deposit onto the surfaces of the reactor as well.

The placement of KBr substrates vertically and close to the point where the ablation takes place leads to the formation of thin deposits of the previous dimeric products which were characterized using FTIR spectroscopy. The volatile products of the previous primary and secondary reactions were characterized using FTIR and mass spectroscopies. Experiments were held using several laser outputs and several number of laser pulses.

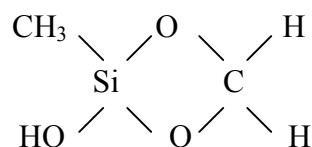
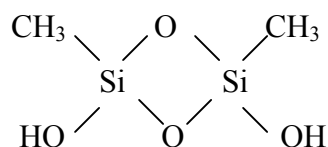


## ABSTRACT

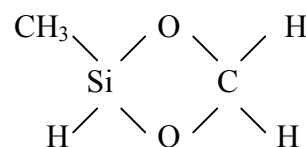
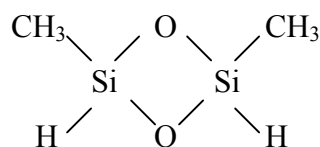
---

The IR spectra showed that the solid products contain the vibrational frequencies  $\delta(\text{Si-CH}_3)$ ,  $\rho(\text{Si-CH}_3)$ ,  $\nu(\text{OSi-H})$ ,  $\nu(\text{Si-OH})$ ,  $\nu(\text{C-H})$ , as well as the basic vibrations  $\nu(\text{SiO})$ ,  $\nu(\text{SiOSi})$  και  $\nu(\text{SiOC})$ . The equivalent groups  $\delta(\text{Si-CD}_3)$ ,  $\rho(\text{Si-CD}_3)$ ,  $\nu(\text{OSi-H})$ ,  $\nu(\text{Si-OH})$ ,  $\nu(\text{C-H})$  resulted from the experiments with d3-methanol ( $\text{CD}_3\text{OH}$ ). The analysis of the final volatile products with mass spectroscopy showed that the main final products were  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}$  and  $\text{CO}_2$ , which come along almost exclusively through the IR multiphoton decomposition of  $\text{CH}_3\text{OH}$  in the gas phase. However the compounds  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$  and cyclo- $(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{SiO}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OH})$ , that stem from the secondary reaction between silanone and methanol exist as well in the final volatile products in very small concentrations.

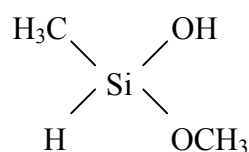
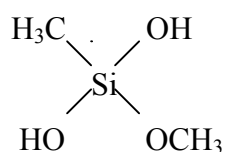
The most probable structures of the solid products of the reaction between  $\text{SiO}$  and methanol are:



Whereas from the reaction between  $\text{Si}$  and methanol are:



Parallel to those volatile products of the following structure are being produced from the reactions:  $\text{SiO} + \text{CH}_3\text{OH}$  και  $\text{Si} + \text{CH}_3\text{OH}$  respectively:



## ABSTRACT

---

Theoretical calculations (DFT) were also carried out for the determination of thermochemistry, structures and vibrational frequencies of the reactants, the intermediate and the final products. The calculations proved that the most stable products of the  $\text{SiO} + \text{CH}_3\text{OH}$  reaction are the molecules  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})=\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OSi}(\text{H})$  and cyclo- $\text{CH}_2\text{OSi}(\text{OH})\text{H}$ , while of the reaction  $\text{Si} + \text{CH}_3\text{OH}$  are the molecules  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{H})=\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{Si}(\text{H})\text{OH}$  and cyclo- $\text{CH}_2\text{OSiH}_2$ . The formation of these products is achieved through highly exothermic reactions that take place through several intermediate states. Among the previous exothermic pathways only those that lead to silanones  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})=\text{O}$  and  $\text{CH}_3\text{OSi}(\text{H})=\text{O}$  are the most probable as their energetic barriers are low.

Generally the reactions of  $\text{SiO}$  and  $\text{Si}$  atoms with methanol molecules are achieved through intervention between the  $\text{CH}_3\text{O}-\text{H}$  or  $\text{CH}_3-\text{OH}$  bonds, leading to the formation of the corresponding sililenes  $\text{CH}_3\text{OSiH}$  and  $\text{CH}_3\text{OSi}(\text{O})\text{H}$  or  $\text{CH}_3\text{SiOH}$  and  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{O})\text{OH}$ . Next the stabilization of the intermediate complexes happens (a) through hydrogen approach towards  $\text{Si}$  or through a  $\text{COSi}$  ring formation that leads to the formation of (a)  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{H})\text{O}$  through dissociation of the  $\text{C}\cdots\text{O}$  bond, (b)  $\text{H}_2\text{C}=\text{Si}(\text{H})\text{OH}$  through dissociation of  $\text{C}\cdots\text{O}$  bond and transfer of hydrogen from the methyl towards  $\text{Si}$ .

**ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ**

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	1
1.1 ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ SiO	2
1.1 Φωτοαποδόμηση του SiO	3
1.2 ΣΠΟΥΔΑΙΟΤΗΤΑ ΜΕΛΕΤΗΣ	4
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΥΠΕΡΥΘΡΗΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ &amp; ΘΕΩΡΙΑ LASERS</b>	7
2.1 ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ	7
2.1.1 Αρμονικός ταλαντωτής	7
2.1.2 Αναρμονικότητα	10
2.1.3 Διατομικός δονούμενος στροφέας	13
2.1.4 Πολυατομικά μόρια	15
2.1.5 Το διοξείδιο του άνθρακα	17
2.2 ΘΕΩΡΙΑ LASERS	19
2.2.1 Laser διοξειδίου του άνθρακα	23
2.2.1.1 Διέγερση και αποδιέγερση-Δονητικά επίπεδα	27
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ LASER ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ &amp; ΥΛΗΣ</b>	29
3.1 ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΟΥ “PLUME”	30
3.1.1 Στάδια φωτοαποδόμησης	30
3.1.2 Επίδραση υπερκείμενου αερίου	37
3.1.3 Πολυφωτονική απορρόφηση	40

3.2 ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΠΟΛΥΦΩΤΟΝΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ .....	40
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>42</b>
4.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ .....	42
4.2 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ – ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ .....	44
4.2.1 Laser TEA CO <sub>2</sub> .....	44
4.2.1.1 Μέτρηση ισχύος της laser ακτινοβολίας .....	46
4.2.1.2 Βαθμονόμηση – Επιλογή μήκους κύματος .....	47
4.2.2 IR Φασματοσκοπία .....	48
4.2.3 Φασματομετρία Μάζας .....	48
4.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....	49
4.4 ΜΟΡΙΑΚΟΙ ΚΒΑΝΤΟΜΗΧΑΝΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ .....	51
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>53</b>
5.1 ΣΤΕΡΕΕΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟ LASER CO <sub>2</sub> ΦΩΤΟΑΠΟΔΟΜΗΣΗ SiO ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΑΕΡΙΑΣ CH <sub>3</sub> OH .....	53
5.1.1 Φωτοαποδόμηση SiO παρουσία CH <sub>3</sub> OH .....	53
5.1.2 Φωτοαποδόμηση SiO υπό κενό .....	54
5.1.3 Φωτοαποδόμηση SiO παρουσία αερίου Ar .....	54
5.1.4 Φωτοαποδόμηση Si παρουσία CH <sub>3</sub> OH .....	55
5.1.5 Φωτοαποδόμηση SiO παρουσία CD <sub>3</sub> OH .....	55
5.2 ΑΕΡΙΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΑΠΟ LASER CO <sub>2</sub> ΦΩΤΟΑΠΟΔΟΜΗΣΗ SiO ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΑΕΡΙΑΣ CH <sub>3</sub> OH .....	56
5.2.1 Φωτοαποδόμηση SiO παρουσία CH <sub>3</sub> OH .....	56
5.2.2 Υπέρυθρη πολυφωτονική διάσπαση CH <sub>3</sub> OH .....	58

5.3 ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΒΕΛΤΙΣΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ .....	59
5.3.1 Εξάρτηση συγκέντρωσης στερεών εναποθέσεων από την απόσταση φακού εστίασης – στόχου .....	59
5.3.2 Εξάρτηση συγκέντρωσης στερεών εναποθέσεων από τον αριθμό εφαρμοζόμενων παλμών laser .....	59
5.3.3 Εξάρτηση συγκέντρωσης στερεών εναποθέσεων από την τροφοδοτούμενη πίεση του αερίου αντιδραστήριου .....	60
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΑΝΑΛΥΣΗ &amp; ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ</b> .....	<b>61</b>
6.1 Ο ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ CH <sub>3</sub> OH .....	61
6.1.1 Στερεές εναποθέσεις από φωτοαποδόμηση SiO παρουσία CH <sub>3</sub> OH .....	61
6.1.2 Φωτοαποδόμηση SiO υπό κενό .....	63
6.1.3 Φωτοαποδόμηση SiO παρουσία Ar .....	64
6.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ & ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ .....	64
6.2.1 Προτεινόμενες πορείες αντιδράσεων .....	65
6.2.2 Φωτοαποδόμηση Si παρουσία CH <sub>3</sub> OH .....	74
6.2.3 Φωτοαποδόμηση SiO παρουσία CD <sub>3</sub> OH .....	75
6.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΟΛΥΦΩΤΟΝΙΚΗΣ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ CH <sub>3</sub> OH .....	77
6.3.1 Φωτοαποδόμηση SiO παρουσία CH <sub>3</sub> OH .....	77
6.3.2 Υπέρυθρη πολυφωτονική διάσπαση CH <sub>3</sub> OH .....	78
6.4 ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΒΑΘΜΟΥ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΑΠΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ .....	81
6.4.1 Εξάρτηση από εστίαση .....	81
6.4.2 Εξάρτηση από αριθμό παλμών laser .....	81
6.4.3 Εξάρτηση από αρχική πίεση της CH <sub>3</sub> OH .....	82

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

---

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>84</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ .....</b>	<b>87</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>104</b>

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια διαφαίνεται ένα ολοένα αυξανόμενο ενδιαφέρον σχετικά με την χημεία του πυριτίου σε ερευνητικό και τεχνολογικό επίπεδο. Οι εφαρμογές νέων πυριτικών υλικών και ιδιαίτερα υδρογονωμένων διευρύνονται με ταχείς ρυθμούς καθιστώντας ιδιαίτερος πολύτιμη την έρευνα πάνω σε σύγχρονες και όσο κατά το δυνατόν βέλτιστες μεθόδους σύνθεσής τους.

Από την σχετική βιβλιογραφία προκύπτει ότι ο αριθμός των σχετικών πειραματικών μελετών είναι πολύ περιορισμένος, πράγμα που οφείλεται κατά κύριο λόγο στις απαιτούμενες ειδικές τεχνικές παραγωγής ατομικού πυριτίου και μονοξειδίου του πυριτίου στην αέρια φάση. Τα τελευταία χρόνια όμως η αξιοποίηση της διεργασίας φωτοαποδόμησης στερεών στόχων με laser [3-7] έδωσε την δυνατότητα να μελετηθούν οι αντιδράσεις ατομικού πυριτίου (Si) με H<sub>2</sub> [8-10], N<sub>2</sub> [11], O<sub>2</sub> [11, 12] και πρόσφατα με NH<sub>3</sub> [13-15]. Επίσης έχει μελετηθεί πολύ παλαιότερα η αντίδραση του μονοξειδίου του πυριτίου (SiO) με σειρά πτητικών οργανικών ενώσεων [16] και πρόσφατα η αντίδραση με H<sub>2</sub>O [17]. Γενικότερα η χημεία των ενώσεων του πυριτίου, όπως υδρίδια του πυριτίου, σιλάνια και οργανοπυριτιούχες ενώσεις αποτελούμενες από Si/C/H, Si/C/H/O και Si/C/H/N, έχει μελετηθεί στο παρελθόν πειραματικά και θεωρητικά από πολλές ερευνητικές ομάδες [18-23]. Παραμένει όμως ακόμα άγνωστη η χημεία πολλών πυριτιούχων ενώσεων, όπως των σιλοξανίων, σιλανονών, σιλαζανίων, και άλλων.

Αντιδράσεις μεταξύ πυριτίου ή οξειδίου του πυριτίου και οργανικών μορίων όπως η μεθανόλη είναι αντιδράσεις που δεν έχουν μελετηθεί καθόλου στο παρελθόν λόγω πολλαπλών πειραματικών δυσκολιών, παρουσιάζουν όμως τεράστιο επιστημονικό ενδιαφέρον καθόσον αναμένεται να αποκαλύψουν βασικές διεργασίες που συμβαίνουν στη φύση.

Όπως αποδεικνύεται στην παρούσα διατριβή, παρουσία ενός δραστικού αερίου μορίου όπως η CH<sub>3</sub>OH συμβαίνουν αντιδράσεις στην αέρια φάση που οδηγούν σε πολυσύστατα προϊόντα. Τα προϊόντα αυτά εναποτίθενται σε κατάλληλο υπόστρωμα

και η ταυτοποίησή τους δίνει παράλληλα απαντήσεις για τον μηχανισμό των αντιδράσεων σύνθεσής τους.

### 1.1 ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ SiO

Από τη μελέτη της δομής μικρών συσσωματωμάτων  $Si_xO_y$  ( $x=1-3$ ,  $y=1-6$ ) τόσο με τη φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων όσο και με θεωρητικούς υπολογισμούς προκύπτει ότι:

1. Τα άτομα O τείνουν να σχηματίζουν γέφυρες δεσμών με δύο άτομα πυριτίου
2. Τα άτομα Si προτιμούν να δεσμεύονται τετραεδρικά με τέσσερα O όταν υπάρχει τέτοια δυνατότητα. [24]

Η παραγωγή στερεού άμορφου SiO από Si και SiO<sub>2</sub> γίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες με τεχνικές εναπόθεσης με ατμούς. Εκτός μερικών απλών αντιδράσεων, γενικά είναι ανεξερεύνητη η χημεία του ακόμη [25].

Είναι γνωστό ότι το μονοξείδιο του πυριτίου (SiO) [26, 27] υφίσταται χημικές αντιδράσεις παρόμοιες με αυτές του στοιχειακού πυριτίου (Si), όπως αντιδράσεις με μεταλλικούς γλυκολίτες δίνοντας μονομερείς πυριτιούχες ενώσεις συναρμογής με αριθμό συναρμογής 5. Επίσης στην αέρια φάση δύναται να συμπυκνωθεί σε κρυογονικές μήτρες αδρανούς αερίου, όπου υφίσταται ταχύ πολυμερισμό [28,29], αντιδράσεις με αλογόνα [30-32], με οργανικές ενώσεις [33] καθώς και με αλκάλια και αλκαλικές γαίες σχηματίζοντας σιλικίδια [34, 35]. Αυτό βέβαια δε σημαίνει ότι το SiO είναι απλώς μίγμα υψηλής διασποράς Si και SiO. Κάποιες αντιδράσεις του δεν αντιστοιχούν ούτε στο πυρίτιο ούτε στο διοξείδιό του.

Η δομή του στερεού μονοξειδίου του πυριτίου φαίνεται ότι εξαρτάται από τις συνθήκες σχηματισμού του στην αέρια φάση. Η σύστασή του είναι αυτή του SiO όταν συντίθεται χωρίς ίχνος παρουσίας οξυγόνου [36].

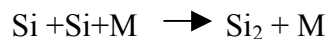
Το Si-O χρωμοφόρο έχει δύο ηλεκτρονικές μεταβάσεις στην περιοχή 200nm [37].



### 1.1.1 Φωτοαποδόμηση SiO

Στη σύνθεση νανοδομών πυριτίου μέσω μονοξειδίου του πυριτίου αποδεικνύονται με βάση κβαντομηχανικούς υπολογισμούς ότι τα μικρά SiO συσσωματώματα με ατομικές ακτίνες ~0.6 είναι τα πιο ευνοημένα ενεργειακά, ενώ υπάρχει μεγάλη δραστηριότητα στα άτομα πυριτίου των Si<sub>n</sub>O<sub>m</sub> συσσωματωμάτων με 2n > m. Η αντίδραση των SiO συσσωματωμάτων με οποιοδήποτε τύπο (SiO)<sub>x</sub> συσσωματωμάτων οδηγεί σε δημιουργία δεσμών Si-Si ενώ η αντίδραση μεταξύ (SiO)<sub>x</sub> συσσωματωμάτων πλούσιων σε οξυγόνα, δημιουργεί δεσμούς Si-O με χαμηλή δραστηριότητα. Ο βέλτιστος λόγος Si/O στα SiO συσσωματώματα ώστε να επιτυγχάνεται η μεγαλύτερη απόδοση σχηματισμού νανοσωληνιδίων πυριτίου υπολογίζεται ~ 1 το οποίο έχει επιβεβαιωθεί και πειραματικά. Έτσι τα Si<sub>n</sub>O<sub>m</sub> (m < 2n) συσσωματώματα εμφανίζουν υψηλή δραστηριότητα στα άτομα Si ενώ τα μικρά συσσωματώματα είναι πιο ευνοημένα ενεργειακά στην αέρια φάση. Η συσσωμάτωση λοιπόν των Si νανοδομών μέσω οξειδίων οφείλεται στον σχηματισμό δεσμών Si-Si όταν αλληλεπιδρούν τα υψηλής δραστηριότητας Si-O συσσωματώματα [32, 38].

Στην φωτοαποδόμηση Si στόχου σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου παρατηρείται μείωση του Si στο κέντρο του πλούμιου γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα πως το κύριο κανάλι εξαφάνισης δεν είναι η διάχυση αλλά η αντίδραση μέσα στο πλούμιο\*:



Τα Si<sub>2</sub> συσσωματώματα ανιχνεύονται περίπου 15 mm μακριά από τον στόχο. Όσο αυξάνεται η πίεση του αερίου τα Si<sub>2</sub> μόρια παράγονται ταχύτερα. Αυτό συμβαίνει διότι το πλούμιο περιορίζεται σε μικρότερο όγκο οπότε η επαγόμενη μεγαλύτερη πυκνότητα των ατόμων Si οδηγεί σε σχηματισμό συσσωματωμάτων. Έτσι αύξηση της πίεσης του αερίου ευνοεί τον σχηματισμό συσσωματωμάτων και μειώνει τον χρόνο σχηματισμού τους [39].

\* Με τον όρο «πλούμιο» αναφέρεται το χαρακτηριστικό νέφος που δημιουργείται κατά την φωτοαποδόμηση (βλ. ΚΕΦ.3)

### 1.2 ΣΠΟΥΔΑΙΟΤΗΤΑ ΜΕΛΕΤΗΣ

Λέγεται πως η επιστήμη και η τεχνολογία βρίσκεται σήμερα στο κατώφλι μιας «Δεύτερης επανάστασης του πυριτίου». Οι πρόοδοι στην μικροηλεκτρονική εξελίσσονται ραγδαία με στόχο την παραγωγή ολοένα και μικρότερων τρανζίστορ. Η έρευνα στα πυριτικά υλικά προσανατολίζεται στην εισαγωγή νέων δομών, μικροσκοπικών μηχανών στα τσιπ μαζί με τα τρανζίστορ δημιουργώντας μια νέα γενιά τσιπ υπολογιστών. Τσιπ που όχι μόνο θα «σκέφτονται» αλλά και θα «αισθάνονται», θα «δρουν» και θα «επικοινωνούν». Για τον αποτελεσματικό σχεδιασμό και τον χειρισμό των μικρομηχανών είναι απαραίτητη η κατανόηση υλικών και επιφανειών στη νανο-περιοχή διαστάσεων [40].

Παρ' όλα τα έμφυτα μειονεκτήματα από άποψη σταθερότητας και ταχύτητας του άμορφου υδρογονωμένου πυριτίου ( $\alpha$ -Si:H) συγκριτικά με το πολυκρυσταλλικό ή κρυσταλλικό πυρίτιο, υπάρχει εντούτοις πολύ έντονο ενδιαφέρον για την τεχνολογία αυτή ως προς τις διάφορες εφαρμογές της. Συγκεκριμένα η ανάπτυξη συμπαγών κυκλωμάτων TFTs (Thin Film Transistors) και η εφαρμογή τους σε pixel υψηλής απόδοσης και σε ενισχυτές γυάλινων και πλαστικών υποστρωμάτων αποτελούν σύγχρονα πεδία εφαρμογών [41]. Η χημική δραστικότητα που παρουσιάζουν οι υδρογονωμένες πυριτικές επιφάνειες αποβαίνει ιδιαίτερα χρήσιμη για την μικροηλεκτρονική, σε κατασκευές ευαισθητοποιητών και σε φωτοβολταϊκά τόξα [42].

Ημιαγωγοί σε διαστάσεις nm βρίσκουν τεχνολογικές εφαρμογές και έχουν σημαντικές οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες. Υπάρχει λοιπόν μεγάλο ενδιαφέρον για την κατασκευή σιλικονούχων ακτινοβόλων υλικών [43].

Η τεχνολογία καρβιδίου του πυριτίου χρησιμοποιείται για την κατασκευή συσκευών για modem υψηλής ταχύτητας, στρατιωτικών ραντάρ και διαστημικού εξοπλισμού. Επίσης φαίνεται ότι σε υψηλή θερμοκρασία και σε υψηλή συχνότητα καθίστανται σημαντικές οι ιδιότητες των υλικών αυτών [44]. Τα οξυγονούχα καρβίδια του πυριτίου χρησιμοποιούνται ως κεραμικοί ευαισθητοποιητές στην ανίχνευση οξυγόνου, ως φωτοανιχνευτές και σε ηλιακά κελιά.

Στο πεδίο της κατάλυσης υπάρχει έντονο ενδιαφέρον για την «κινητοποίηση» ενός εν δυνάμει χρήσιμου χημικού «κομματιού» (π.χ. καταλυτικό κέντρο, κέντρο αντίδρασης ή διαχωριστικό περιβάλλον) πάνω σε μια επιφάνεια silica ( $\text{SiO}_2$ ). Η άμεση προσάρτηση αλκυλο-ή αρυλο- ομάδων στην επιφάνεια  $\text{SiO}_2$  μέσω Si-C δεσμών είναι μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος με σκοπό την ανάπτυξη τροποποιημένων επιφανειών υψηλής ακριβείας για κατάλυση και για στάσιμες φάσεις στην χρωματογραφία. Τα οργανοπυριτικά παράγωγα με δεσμούς Si-C φαίνεται να είναι πολύ σταθερά σε υδρολυτικές διασπάσεις. Τα τροποποιημένα υλικά επιφανειών που έχουν σαν βάση τις Si-C συνδέσεις μπορούν στο μέλλον να χρησιμεύσουν στην δημιουργία νέας τάξης τροποποιημένων πυριτικών επιφανειών υψηλής σταθερότητας, όπου η συνδεόμενη αλκυλο- ή αρυλο- ομάδα μπορεί να χαρακτηρίζεται από κάποια επιθυμητή χημική λειτουργικότητα η οποία θα κινητοποιείται σε μια επιφάνεια  $\text{SiO}_2$  για εφαρμογή στην χρωματογραφία ή στην κατάλυση [45].

Ένα από τα σημαντικά πεδία έρευνας στη σύγχρονη τεχνολογία είναι η τροποποίηση επιφανειών ημιαγωγών μέσω χημειορρόφησης. Οι μέθοδοι προς το παρόν βασίζονται στην προσάρτηση ηλεκτρενεργών και λειτουργικών ομάδων στις επιφάνειες αυτές και στην επαγόμενη σταθεροποίηση των ηλεκτρονικών ή/και των οπτικών ιδιοτήτων των ημιαγωγών. Το πορώδες στοιχειακό πυρίτιο παρουσιάζει σημαντικές φωτεινές και ηλεκτρικές ιδιότητες καθώς και δυνατότητα συμβατότητας με τις τρέχουσες μεθόδους επεξεργασίας.

Η επιφάνεια του πορώδους πυριτίου μπορεί να παραγοντοποιείται με αντίδραση με αλκοόλες δημιουργώντας έτσι ένα ομοιοπολικώς δεσμευμένο στρώμα. Σχηματίζονται έτσι ανθεκτικά οργανικά φιλμ που βασίζονται στην ομοιοπολική σύνδεση [46].

Μια σημαντική πρόκληση όσον αφορά τη χημεία του πυριτίου είναι και η πιθανότητα χρησιμοποίησης τού διοξειδίου του πυριτίου (silica) ως άμεση πηγή σχηματισμού χημικών και πολυμερών. Αντιδράσεις σύνθεσης συμπλόκων πυριτιούχων ενώσεων από silica gel, fused silica ή άμμο και υδροξείδια ή οξείδια οδηγούν σε νέα υλικά που χαρακτηρίζονται από ιδιότητες όπως ιοντική επαγωγή,

υγρού κρυστάλλου, μεταφοράς φορτίου ή και ιδιότητες προδρόμων κεραμικών υλικών [47].

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ & ΘΕΩΡΙΑ LASERS**

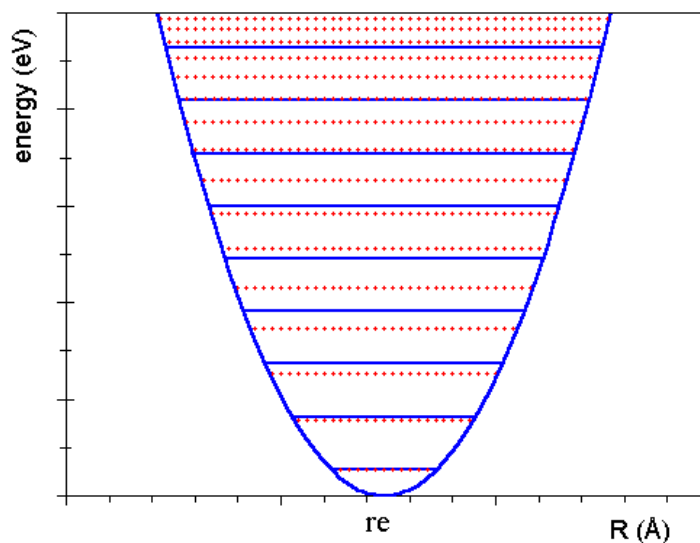
### **2.1 ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ**

#### **2.1.1 Αρμονικός ταλαντωτής**

Εξετάζεται το φαινόμενο σχηματισμού ενός χημικού δεσμού από δύο άτομα ως ισορρόπηση δυνάμεων. Τα άτομα εντοπίζονται σε μια ενδιάμεση διαπυρηνική απόσταση ώστε οι δυνάμεις να ισορροπούν και η συνολική ενέργεια του συστήματος να ελαχιστοποιείται. Όταν δύο άτομα πλησιάζουν πέραν κάποιας διαπυρηνικής απόστασης αναπτύσσονται έντονες απωστικές δυνάμεις ενώ όταν απομακρύνονται αναπτύσσονται ελκτικές δυνάμεις. Με την επονομαζόμενη προσέγγιση του αρμονικού ταλαντωτή παρομοιάζουμε το διατομικό μόριο με ένα σύστημα σώματος (ακίνητου) – ελατηρίου. Κάθε παραμόρφωση του μήκους του δεσμού απαιτεί ενέργεια. Για μικρές μετατοπίσεις η έκταση και η συμπίεση του χημικού δεσμού υπακούν στον νόμο του Hooke :

$$\text{Δύναμη επαναφοράς} = - \frac{dV(x)}{dx} = - kx$$

Όπου  $V$  η δυναμική ενέργεια,  $k$  η σταθερά δύναμης (μέτρο της ισχύος του δεσμού) και  $x (= r-r_e)$  η μετατόπιση από το μήκος ισορροπίας – μήκος δεσμού ( $r_e$ )



Σχήμα 2.1 Συσχέτιση  $V(r)$  (Ενέργεια) και  $r$  (απόσταση πυρήνων) για το μοντέλο δόνησης του αρμονικού ταλαντωτή

Με ολοκλήρωση προκύπτει :

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2$$

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.1 είναι μια παραβολική ενεργειακή καμπύλη.

Αυτό το μοντέλο του αρμονικού ταλαντωτή για το δονούμενο διατομικό μόριο αποτελεί έναυσμα για τη μελέτη του δονητικού φάσματος.

Ένας χημικός δεσμός παρομοιάζεται με ένα ελατήριο, δηλαδή έχει μια καθορισμένη συχνότητα δόνησης που εξαρτάται από τη μάζα του συστήματος και τη σταθερά δύναμης αλλά είναι ανεξάρτητη του βαθμού παραμόρφωσης. Κλασικά η συχνότητα ταλάντωσης δίνεται από τον τύπο :

$$\nu = (1/2\pi) (k/\mu)^{1/2} \text{ Hz, όπου } \mu \text{ η ανηγμένη μάζα } [m_1 m_2 / (m_1 + m_2)].$$

Οι δονητικές ενέργειες όπως όλες οι άλλες μοριακές ενέργειες, είναι κβαντισμένες και οι επιτρεπτές δονητικές ενέργειες για οποιοδήποτε σύστημα υπολογίζονται από την εξίσωση Schrödinger. Για τον απλό αρμονικό ταλαντωτή θα είναι :

$$E_v = h\nu (v+1/2) \quad [v = 0, 1, 2, \dots],$$

όπου  $\nu$  : δονητικός κβαντικός αριθμός.

Όπως αναμενόταν η συχνότητα αυξάνεται με το  $k$  (ισχύς του δεσμού) και μειώνεται με την ανηγμένη μάζα  $\mu$ . Συνήθως χρησιμοποιείται η μονάδα κυματαριθμού  $\omega$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) αντί της συχνότητας οπότε :

$$E_\nu = hc\omega(\nu+1/2)$$

Η εξίσωση δείχνει ότι τα δονητικά επίπεδα ισαπέχουν μεταξύ τους κατά  $hc\omega$  καθώς και ότι το επίπεδο  $\nu=0$  έχει ενέργεια  $1/2hc\omega$  γνωστή ως «Ενέργεια μηδενικού σημείου» η οποία εξαρτάται μόνο από την κλασική συχνότητα δόνησης, δηλαδή από την ισχύ του χημικού δεσμού και από τις επιμέρους ατομικές μάζες. Αυτή είναι η ελάχιστη ενέργεια που μπορεί να έχει το μόριο ακόμη και σε μηδενική θερμοκρασία και η ύπαρξή της προβλέπεται από την αρχή απροσδιοριστίας του Heisenberg. Κάθε σημείο διασταύρωσης ενός ενεργειακού επιπέδου με την καμπύλη αντιστοιχεί στο κλασικό σημείο επαναφοράς μιας δόνησης όπου η ταχύτητα των πυρήνων είναι μηδέν και όλη η ενέργεια του συστήματος είναι δυναμική. Αντίθετα στο μισό κάθε ενεργειακού επιπέδου όλη η ενέργεια είναι κινητική.

Η ροπή μετάπτωσης μεταξύ υψηλής και χαμηλής κατάστασης οι οποίες περιγράφονται με κυματοσυναρτήσεις  $\psi_\nu'$  και  $\psi_\nu''$  αντίστοιχα, δίνεται από τον τύπο  $R_\nu = \int \psi_\nu' * \mu \psi_\nu'' dx$ , όπου  $\mu$  η διπολική ροπή. Η ροπή μετάπτωσης μπορεί να θεωρηθεί ως η ταλαντούμενη διπολική ροπή λόγω μετάπτωσης. Η διπολική ροπή είναι μηδέν για ένα ομοπυρηνικό διατομικό μόριο, οπότε και  $R_\nu = 0$  και έτσι όλες οι δονητικές μεταπτώσεις είναι απαγορευμένες. Για τις υπόλοιπες περιπτώσεις η  $\mu$  είναι διάφορη του μηδενός και μεταβάλλεται ως προς  $x$ . Η διακύμανση αυτή εκφραζόμενη μαθηματικά ως σειρά Taylor και με κάποιες αντικαταστάσεις καταλήγει στην

$$\text{εξίσωση: } R_\nu = \left(\frac{d\mu}{dx}\right) \int_e \psi_\nu' * x \psi_\nu'' dx + \dots$$

Ο πρώτος όρος είναι μη μηδενικός αν  $\Delta\nu = \pm 1$ . Αυτή η προϋπόθεση αποτελεί και τον δονητικό κανόνα επιλογής. Εκτός όμως από αυτήν την προϋπόθεση για ένα παρατηρητέο φάσμα θα πρέπει η δόνηση να αλληλεπιδρά με την ακτινοβολία, δηλαδή η δόνηση να σχετίζεται με μεταβολή στη διπολική ροπή του μορίου. Γι' αυτό και δεν παρατηρείται δονητικό φάσμα ομοατομικών διατομικών μορίων.

Παρατηρώντας το φάσμα απορρόφησης σε κανονικές θερμοκρασίες, οι εντάσεις των μεταπτώσεων μειώνονται ραγδαία με την αύξηση του  $\nu''$ , εφ' όσον ο πληθυσμός  $N_\nu$  του δονητικού επιπέδου  $\nu$  σχετίζεται με τον πληθυσμό  $N_0$  σύμφωνα με τον παράγοντα Boltzmann.

$$\frac{N_\nu}{N_0} = \exp\left(-\frac{E_\nu}{kT}\right)$$

Κάθε δονητική μετάπτωση που παρατηρείται στην αέρια φάση δημιουργεί μια αντίστοιχη κορυφή στο φάσμα. Ο όρος «γραμμή» περιγράφει συνήθως μια περιστροφική μετάπτωση μεταξύ των δύο δονητικών επιπέδων δημιουργώντας την λεπτή υφή της κορυφής. Σε στερεά και υγρά δείγματα δεν παρατηρείται η λεπτή υφή.

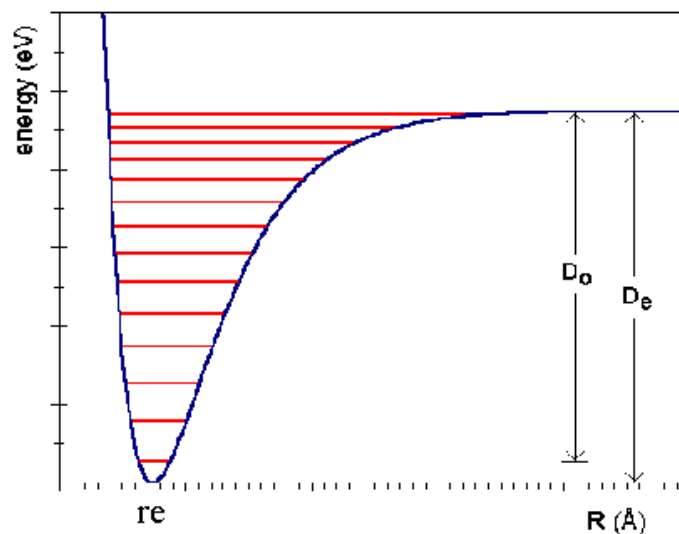
Οι ταινίες με  $\nu'' \neq 0$  ονομάζονται θερμές διότι όπως φαίνεται και στην εξίσωση οι πληθυσμοί των χαμηλών επιπέδων γι' αυτές τις μεταπτώσεις, οπότε και οι εντάσεις των μεταπτώσεων αυξάνονται με τη θερμοκρασία. Αξίζει να τονιστεί πως οι φασματοσκοπικοί κανόνες επιλογής καθορίζουν μόνο το αν μπορεί μια μετάπτωση να συμβεί αλλά όχι και τις εντάσεις οι οποίες μπορούν να είναι και σχεδόν μηδενικές [48].

### 2.1.2 Αναρμονικότητα

Το γεγονός ότι η διπολική ροπή δεν μεταβάλλεται γραμμικά με το  $x$  αλλά υπάρχουν και ανώτεροι όροι, δημιουργεί το φαινόμενο της *αναρμονικότητας*. Έτσι ο κανόνας επιλογής των δονητικών μεταπτώσεων  $\Delta\nu = \pm 1$  τροποποιείται στον  $\Delta\nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ . Συνήθως όμως η διόρθωση αυτή είναι μικρή, ώστε να μην επηρεάζονται πολύ οι εντάσεις των  $\Delta\nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$  μεταπτώσεων, δηλαδή των διαφόρων αρμονικών.

Τα πραγματικά μόρια δεν κινούνται ακριβώς αρμονικά και οι πραγματικοί δεσμοί δεν υπακούν στο νόμο του Hooke. Η προσέγγιση του αρμονικού ταλαντωτή είναι χρήσιμη για μικρές μετατοπίσεις. Σε μεγάλα  $r$  ως γνωστό το μόριο σπάει στα ουδέτερα άτομα, η σταθερά δύναμης τείνει στο μηδέν, και η δυναμική ενέργεια παραμένει αμετάβλητη.





Σχήμα 2.2 Καμπύλη δυναμικής ενέργειας και ενεργειακά επίπεδα για διατομικό μόριο με συμπεριφορά αναρμονικού ταλαντωτή

Στο Σχήμα 2.2,  $D_e$  είναι η ενέργεια διάσπασης, ενώ  $D_0$  η δυναμική ενέργεια ισορροπίας. Η αναντιστοιχία των δύο αυτών καμπυλών εκφράζει τη μηχανική αναρμονικότητα. Η δυναμική ενέργεια δίνεται τώρα από μια μαθηματική σειρά του τύπου :

$$E_v = \omega_e(v+1/2) - \omega_e x_e(v+1/2)^2 + \omega_e y_e(v+1/2)^3 + \dots$$

Όπου  $\omega_e$  είναι ο δονητικός κυματαριθμός που θα είχε ο κλασικός ταλαντωτής για απειροελάχιστη μετατόπιση απ' τη θέση ισορροπίας,  $\omega_e x_e$ ,  $\omega_e y_e$  είναι σταθερές αναρμονικότητας.

Το 1929 ο Morse πρότεινε μια αρκετά καλή προσέγγιση για τον αναρμονικό ταλαντωτή :

$$V(x) = D_e [1 - \exp(-ax)]^2,$$

όπου  $x = r - r_e$ , ενώ  $a$  και  $D_e$  είναι χαρακτηριστικές σταθερές για την βασική ηλεκτρονική κατάσταση του μορίου. Σύμφωνα με την συνάρτηση,

$$\text{για } x \rightarrow \infty, \quad V(x) \rightarrow D_e.$$

Η ενέργεια θα είναι:  $E_v = \omega_e(v+1/2) - \omega_e x_e (v+1/2)^2$  και  $\omega_0 = \omega_e (1-1/2 x_e)$

Έτσι ο αναρμονικός ταλαντωτής συμπεριφέρεται όπως ο αρμονικός αλλά με μια συχνότητα ταλάντωσης που μειώνεται σταθερά με την αύξηση του  $v$ . Για την βασική κατάσταση ( $v=0$ ) θα είναι :  $E_0 = \frac{1}{2} \omega_e (1- \frac{1}{2} x_e) \text{ cm}^{-1}$ . Βλέπουμε ότι διαφέρει ελάχιστα από την αντίστοιχη ενέργεια μηδενικού σημείου για τον αρμονικό ταλαντωτή.

Συνήθως μόνο οι μεταπτώσεις  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3$  έχουν παρατηρήσιμη ένταση και η τιμή  $x_e \cong 0,01$ . Οι τρεις φασματικές γραμμές είναι πολύ κοντά στο  $\omega_e, 2\omega_e, 2\omega_e$ . Αυτή κοντά στο  $\omega_e$  ονομάζεται βασική απορρόφηση ενώ αυτές κοντά στην  $2\omega_e$  και την  $3\omega_e$  ονομάζονται 1<sup>η</sup> και 2<sup>η</sup> αρμονική αντίστοιχα.

**2.1.3. Διατομικός δονούμενος στροφέας**

Υπάρχει μια δέσμη περιστροφικών επιπέδων που επικαλύπτονται όχι μόνο με το μηδενικό δονητικό επίπεδο αλλά και με όλα τα άλλα δονητικά επίπεδα. Γενικά οι περιστροφικές μεταπτώσεις σε διεγερμένες δονητικές καταστάσεις είναι πολύ ασθενείς εκτός αν το μόριο είναι πολύ βαρύ ή η θερμοκρασία είναι πολύ υψηλή.

Η ενέργεια των περιστροφικών επιπέδων ενός διατομικού μορίου για την προσέγγιση του συμπαγούς στροφέα, δίνεται από τον τύπο :

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

Όπου  $I$  η ροπή αδράνειας και  $J$  ο περιστροφικός κβαντικός αριθμός  $J = 0, 1, 2, \dots$

Η ίδια έκφραση αρμόζει και για ένα γραμμικό πολυατομικό μόριο (π.χ.  $\text{CO}_2$ ) μόνο που σ' εκείνη την περίπτωση η  $I$  θα είναι λίγο μεγαλύτερη οπότε τα ενεργειακά επίπεδα είναι λίγο πιο πυκνά. Σε μονάδες πυκνότητας, μπορεί να γραφτεί :

$$F(J) = \frac{E_r}{h} = \frac{h}{8\pi^2 I} J(J+1) = BJ(J+1)$$

όπου  $B$  είναι η περιστροφική σταθερά.

Τα περιστροφικά επίπεδα διαφέρουν μεταξύ τους κατά  $2BJ(J+1)$ .

Η μικρή μείωση στα διαστήματα μεταξύ των μεταπτώσεων με την αύξηση του  $J$  αντί για ίσες αποστάσεις όπως θα αναμενόταν, αποδεικνύει ότι η προσέγγιση του συμπαγούς στροφέα δεν είναι ακριβής. Στην πραγματικότητα ο δεσμός δεν είναι συμπαγής αλλά δονείται. Έτσι, όσο η ταχύτητα περιστροφής αυξάνεται (δηλαδή το  $J$ ), οι πυρήνες τείνουν να ξεφύγουν τελείως λόγω κεντρομόλου δύναμης. Η προηγούμενη εξίσωση γράφεται σωστότερα :

$$F(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2$$

Όπου  $D$  είναι η κεντρομόλος σταθερά

Οι περιστροφικές μεταπτώσεις συνοδεύουν όλες τις δονητικές μεταπτώσεις, μόνο που οι περιστροφικές μεταπτώσεις είναι παρατηρήσιμες μόνο για την αέρια φάση σε χαμηλές πιέσεις. Έτσι η συνολική ενέργεια του μορίου θα είναι :

$$E_{o\lambda} = G(v) + F_v(J)$$

$$= \omega_e(v+1/2) - \omega_e x_e(v+1/2)^2 + \dots + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2$$

Για τα δύο χαμηλότερα δονητικά επίπεδα  $v=0$  και  $v=1$ . Τα διαστήματα μεταξύ γειτονικών  $J$  είναι μόνο το 1/1000 των αντίστοιχων γειτονικών  $v$ . Βάσει της αρχής Born-Oppenheimer η περιστροφική σταθερά  $B$  θεωρείται η ίδια για όλα τα  $J$  και  $v$  και έτσι το διάστημα μεταξύ δύο επιπέδων  $J$  είναι το ίδιο στην  $v=0$  ή στην  $v=1$  κατάσταση. Ο περιστροφικός κανόνας επιλογής είναι  $\Delta J = \pm 1$ . Έτσι προκύπτουν δύο περιστροφικοί κλάδοι, ο R ( $\Delta J = +1$ ) και ο P ( $\Delta J = -1$ ). Άρα εκτός από λίγες περιπτώσεις μια δονητική μετάπτωση θα συνοδεύεται αναγκαστικά από ταυτόχρονη περιστροφική μετάπτωση. Κάθε μετάπτωση ονομάζεται R(J) ή P(J) όπου το J αντιπροσωπεύει το J', την τιμή της χαμηλότερης κατάστασης. Οι εξαιρέσεις του κανόνα επιλογής, δηλ η συνθήκη  $\Delta J = 0$  ισχύει σε μόρια που έχουν ηλεκτρονική στροφορμή στη βασική ηλεκτρονική κατάσταση όπως το νιτρικό οξύ. Άρα ο γενικός κανόνας για τις περιστροφικές μεταπτώσεις είναι :

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

Και η μετάπτωση ( $J' = 0$ ) - ( $J'' = 0$ ), η πρώτη γραμμή του Q κλάδου ( $\Delta J = 0$ ) βρίσκεται στο κέντρο της κορυφής.

Οι αντίστοιχοι κυματαριθμοί για τα ενεργειακά επίπεδα των κλάδων θα δίνονται από τις σχέσεις :

$$\Delta J = +1 \longrightarrow \nu[R(J)] = \omega_0 + 2B(J+1) \text{ cm}^{-1},$$

$$\Delta J = -1 \longrightarrow \nu[P(J)] = \omega_0 - 2BJ \text{ cm}^{-1}$$

όπου  $\omega_0$  ο κυματαριθμός της καθαρής δονητικής μετάπτωσης.

Το φάσμα θα περιλαμβάνει ίσων αποστάσεων γραμμές (απόσταση =  $2B$ ) σε κάθε πλευρά του κέντρου κορυφής. Το κέντρο κορυφής δε βρίσκεται ακριβώς στο μισό μεταξύ  $R(0)$  και  $P(1)$  αλλά ο κυματαριθμός του  $\omega_0$  μπορεί να υπολογιστεί από τις εξισώσεις :

$$\begin{aligned}\omega &= \nu [R(0)] - 2B' \\ &= \nu [P(1)] + 2B''\end{aligned}$$

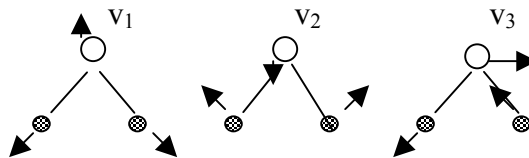
Η επίδραση της κεντρομόλου παραμόρφωσης φαίνεται ως μια μικρή καμπυλότητα στις γραφικές παραστάσεις  $\Delta F(J)$  ως προς  $(J+1/2)$ . Το  $B$  είναι περίπου  $10 \text{ cm}^{-1}$  ή λιγότερο ενώ το  $D$  είναι μόνο  $0,01\%$  του  $B$ . Με μια διακριτική ανάλυση στο φασματόμετρο υπέρυθρου στα  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  είναι φανερό πως το  $D$  θα είναι αμελητέο για υψηλή ακρίβεια.

Αντίθετα ο συντελεστής αναρμονικότητας δεν είναι αμελητέος. Επηρεάζει όχι μόνο τη θέση του κέντρου κορυφής (αφού  $\omega_0 = \omega_e (1-2x_e)$ ) αλλά προκαλεί και την εμφάνιση αρμονικών ( $\Delta\nu = \pm 2, \pm 3, \dots$ ) που έχουν ταυτόσημη περιστροφική δομή. Από τα κέντρα ταινίας υπολογίζεται η συχνότητα ισορροπίας  $\omega_e$  και η σταθερά αναρμονικότητας  $x_e$  [49, 50].

#### **2.1.4 Πολυατομικά μόρια**

Για ένα μόριο  $N$  ατόμων θεωρούμε τρεις συντεταγμένες  $x, y, z$  για το καθένα προκειμένου να περιγραφεί η θέση τους. Έτσι συνολικά θα υπάρχουν  $3N$  συντεταγμένες ή αλλιώς  $3N$  βαθμοί ελευθερίας για το μόριο. Η μεταφορική κίνηση απαιτεί 3 βαθμούς ελευθερίας, ενώ η περιστροφική 3 για τα μη γραμμικά μόρια και δύο για τα γραμμικά. Έτσι για τα μη γραμμικά μόρια θα υπάρχουν  $3N-6$  βασικές δονήσεις ενώ για τα γραμμικά  $3N-5$ . Ως «κανονικός τρόπος δόνησης» ορίζεται μια μοριακή κίνηση στην οποία όλα τα άτομα ταλαντώνονται με την ίδια συχνότητα και περνούν ταυτόχρονα από τις θέσεις ισορροπίας. Κρίνοντας από το αν μεταβάλλεται η διπολική ροπή κατά τη δόνηση, συμπεραίνουμε ποιες δονήσεις είναι ενεργές στο υπέρυθρο και ποιες όχι. Σε έναν κανονικό τρόπο δόνησης όλοι οι πυρήνες κινούνται αρμονικά, έχουν την ίδια συχνότητα ταλάντωσης και κινούνται σε φάση αλλά γενικά

με διαφορετικό πλάτος. Τέτοιο παράδειγμα φαίνεται στο Σχήμα 2.3 για το H<sub>2</sub>O (ν<sub>1</sub> έως ν<sub>3</sub>).



Σχήμα 2.3 Βασικές δονήσεις του μορίου H<sub>2</sub>O

Με μια προσέγγιση ανάλογη με αυτήν που χρησιμοποιείται για το διατομικό μόριο, κάθε δόνηση του πολυατομικού μορίου μπορεί να θεωρηθεί ως αρμονική. Η κβαντομηχανική επεξεργασία στην προσέγγιση του αρμονικού ταλαντωτή δείχνει ότι οι τιμές των δονητικών όρων που σχετίζονται με κάθε κανονική δόνηση  $i$  θεωρώντας τις όλες μη εκφυλισμένες δίνονται από τον τύπο:

$$G(v_i) = \omega_i(v_i + 1/2)$$

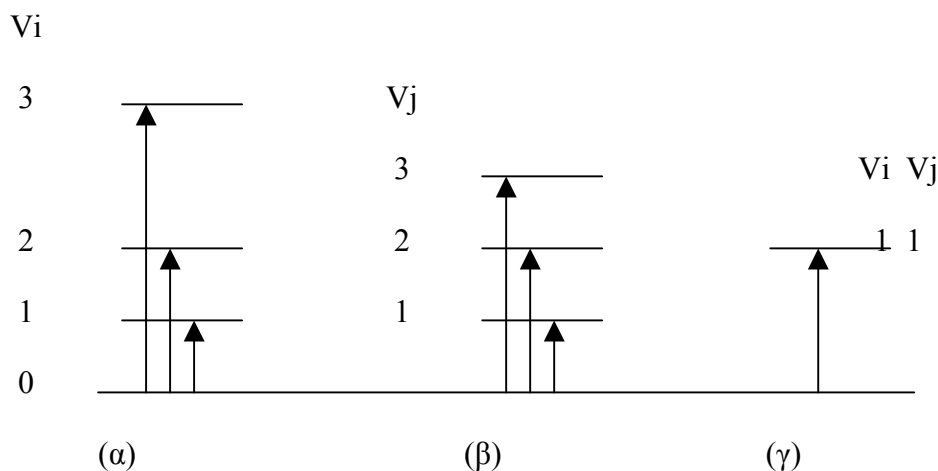
Όπου  $\omega_i$  είναι ο κλασικός δονητικός κυματαριθμός και  $v_i$  ο δονητικός κβαντικός αριθμός με  $v_i = 0, 1, 2, 3, \dots$ . Για δονήσεις με βαθμό εκφυλισμού  $d_i$  η παραπάνω εξίσωση γίνεται:

$$G(v_i) = \omega_i(v_i + d_i/2)$$

Ο κανόνας επιλογής για τις δονήσεις στο υπέρυθρο είναι ο ίδιος με αυτόν στα διατομικά μόρια:

$\Delta v_i = \pm 1$  για κάθε δόνηση, με  $\Delta v_i = \pm 2, \pm 3, \dots$  για τις επιτρεπτές αρμονικές μεταπτώσεις.

Επίσης υπάρχει η δυνατότητα του συνδυασμού των επιπέδων που σημαίνει μεταπτώσεις σε δονητικά διεγερμένες καταστάσεις στις οποίες διεγείρονται περισσότερες της μιας κανονικές δονήσεις. Οι θεμελιώδεις αρμονικές και οι συνδυασμένες μεταπτώσεις που περιλαμβάνουν δύο δονήσεις  $v_i$  και  $v_j$  φαίνονται στο Σχήμα 2.4.

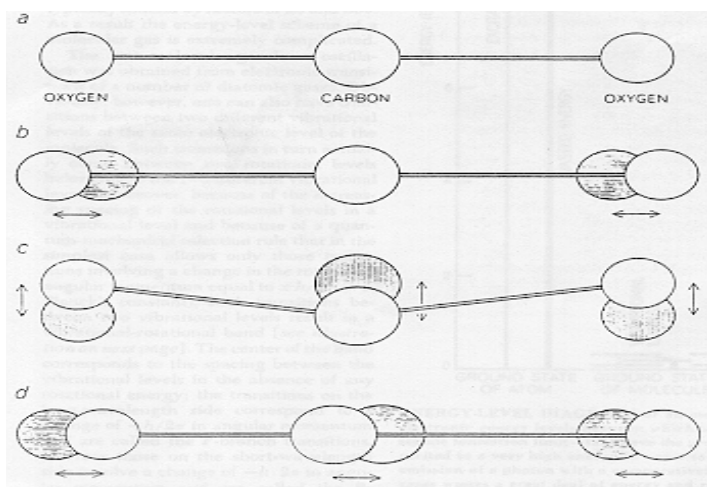


*Σχήμα 2.4 (α, β) Βασικές και αρμονικές και (γ) συνδυασμένες δονητικές μεταπτώσεις*

Τις δονητικές μεταπτώσεις στο υπέρυθρο διέπουν και κάποιοι επιπλέον κανόνες επιλογής εκτός της προϋπόθεσης της μεταβολής διπόλου. Αυτοί οι κανόνες εξαρτώνται από τη συμμετρία του μορίου.[48]

### 2.1.5. Δονητικο-περιστροφικό φάσμα του διοξειδίου του άνθρακα ( $CO_2$ )

Στο Σχήμα 2.5 φαίνονται οι τέσσερις κανονικοί τρόποι δόνησης του  $CO_2$  (3N-5).



*Σχήμα 2.5 Κανονικοί τρόποι δόνησης για το  $CO_2$*

Το CO<sub>2</sub> είναι γραμμικό και βλέπουμε πως η δόνηση κάμψης ( $\nu_2$ ) είναι διπλά εκφυλισμένη – η μια δόνηση είναι στο επίπεδο του χαρτιού και στην άλλη το άτομο του οξυγόνου κινείται ταυτόχρονα μέσα κι έξω από το επίπεδο. Οι δυο κινήσεις είναι ταυτόσημες σε όλα εκτός από τη διεύθυνση. Η δόνηση συμμετρικής τάσης ( $\nu_1$ ) είναι μη ενεργή στο υπέρυθρο διότι δεν προκαλεί μεταβολή της διπολικής ροπής. Η ασύμμετρη τάση ( $\nu_3$ ) είναι ενεργή και εμφανίζει μια κορυφή στους 2349 cm<sup>-1</sup> ενώ οι δύο κάμψεις είναι και αυτές ενεργές στο υπέρυθρο αλλά εμφανίζουν μία μόνο κορυφή στους 667 cm<sup>-1</sup> λόγω του εκφυλισμού. Οι δύο ενεργοί κανονικοί τρόποι του CO<sub>2</sub> διαφέρουν σε ένα σημαντικό στοιχείο. Στην ασύμμετρη τάση, η διπολική ροπή ταλαντώνεται παράλληλα στον μοριακό άξονα, ενώ στην κάμψη ταλαντώνεται κάθετα στον μοριακό άξονα. Αυτοί οι δύο τρόποι οδηγούν σε αρκετά διαφορετικά δονητικό – περιστροφικά φάσματα. Η παράλληλη ταλάντωση μοιάζει με την περίπτωση του διατομικού μορίου. Οι κανόνες επιλογής

$$\Delta\nu = +1 \text{ (απορρόφηση)}$$

$$\Delta J = \pm 1 \text{ (παράλληλη ταινία)}$$

είναι οι ίδιοι με αυτούς του διατομικού μορίου και οδηγεί σε δονητικό-περιστροφικό φάσμα που περιλαμβάνει P και R κλάδο. Αυτή η απορρόφηση ονομάζεται παράλληλη ταινία. Όταν η διπολική ροπή ταλαντώνεται κάθετα στον διαμοριακό άξονα, οι κανόνες επιλογής είναι:

$$\Delta\nu = +1 \text{ (απορρόφηση)}$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ (κάθετη ταινία)}$$

Σ' αυτήν την περίπτωση, υπάρχει ταινία που αντιστοιχεί στο  $\Delta J = 0$  και ονομάζεται Q κλάδος και βρίσκεται μεταξύ των P και R κλάδων.



**2.2 ΘΕΩΡΙΑ LASERS**

Για την κατανόηση της λειτουργίας των lasers θα πρέπει να εξετάσει κανείς τους ρυθμούς με τους οποίους άτομα και μόρια υφίστανται μεταπτώσεις μέσω ακτινοβολίας. Αν θεωρήσουμε την αλληλεπίδραση του φωτός με  $N_{ολ}$  όμοια άτομα για το καθένα από τα οποία υπάρχουν δύο ηλεκτρονικά επίπεδα (βασικό  $E_1$  και διεγερμένο  $E_2$ ). Ο αριθμός των ατόμων σε κάθε επίπεδο συμβολίζεται με  $N_1$  και  $N_2$  αντίστοιχα, όπου  $N_{ολ} = N_1 + N_2$ . Σε κανονικές συνθήκες ισχύει  $E_2 - E_1 \gg k_B T$ , δηλαδή τα άτομα δεν έχουν αρκετή θερμική ενέργεια για τη μετάπτωση  $1 \rightarrow 2$ . Έτσι ισχύει  $N_1 = N_{ολ}$ . Όταν στο δείγμα δοθεί ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συχνότητας  $\nu_{12}$ , για την οποία ισχύει:  $h\nu_{12} = E_2 - E_1$ , τότε κάποια άτομα την απορροφούν και μεταβαίνουν στην κατάσταση 2 (Σχήμα 2.5).



*Σχήμα 2.5 Διεργασία απορρόφησης ακτινοβολίας ενέργειας  $h\nu_{12} = E_2 - E_1$  από άτομο και μετάβαση σε ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση*

Η ενεργειακή πυκνότητα του φωτός περιγράφεται με το μέγεθος της ακτινικής ενεργειακής πυκνότητας  $\rho$ , που ορίζεται ως ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα όγκου και έχει μονάδες  $Jm^{-3}$ . Ως φασματική ακτινική ενεργειακή πυκνότητα  $\rho_\nu$  ορίζεται η ακτινική ενεργειακή πυκνότητα ανα μονάδα συχνότητας  $\rho_\nu = d\rho/d\nu$  με μονάδες  $Jm^{-3}s$ . Σύμφωνα με τύπους του Einstein ισχύει:

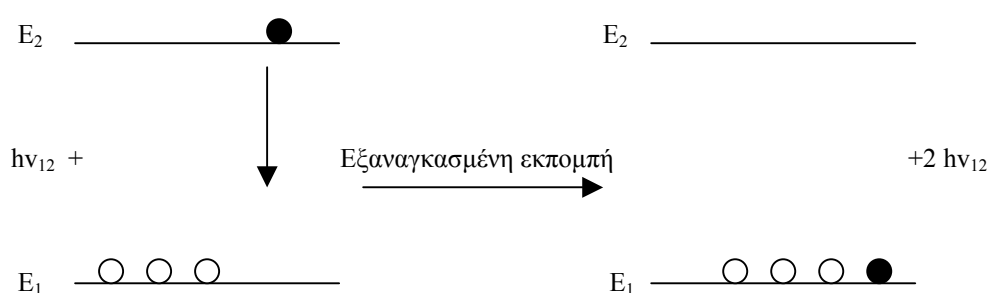
$$\text{Ρυθμός διέγερσης} = - dN_1(t)/dt = B_{12}\rho_\nu(\nu_{12})N_1(t)$$

Αυτό σημαίνει ότι ο ρυθμός διέγερσης από τη βασική ηλεκτρονική κατάσταση στη διεγερμένη είναι ανάλογος της φασματικής ακτινικής ενεργειακής πυκνότητας για τη συγκεκριμένη συχνότητα  $\nu_{12}$   $\rho_\nu(\nu_{12})$  και ανάλογος του  $N_1$ , του αριθμού δηλαδή των ατόμων που βρίσκονται στη βασική κατάσταση σε χρόνο  $t$ , με σταθερά αναλογίας τον συντελεστή Einstein  $B_{12}$ . Αν αποκλειστεί η πιθανότητα αποδιεγέρσεων τότε, θα ισχύει:

$$-dN_1(t)/dt = dN_2(t)/dt = B_{12}\rho_\nu(\nu_{12})N_1(t) \quad (\text{μόνο για απορρόφηση})$$

Δηλαδή μείωση του πληθυσμού στην βασική κατάσταση σημαίνει αύξηση του πληθυσμού στη διεγερμένη.

Μετά την απορρόφηση ακολουθεί αποδιέγερση στη βασική κατάσταση με ταυτόχρονη εκπομπή ακτινοβολίας είτε αυθόρμητη είτε εξαναγκασμένη. Στην περίπτωση της εξαναγκασμένης εκπομπής, το άτομο στην διεγερμένη ηλεκτρονική κατάσταση εκτίθεται σε επιπλέον ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ενέργειας  $h\nu_{12} = E_2 - E_1$ . Με αυτόν τον τρόπο εξαναγκάζεται η εκπομπή φωτονίου και το άτομο επανέρχεται στην βασική κατάσταση [51].



*Σχήμα 2.6 Ακτινοβολία ενέργειας  $h\nu_{12} = E_2 - E_1$  εξαναγκάζει άτομο από την ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση να εκπέμψει φωτόνιο ενέργειας  $h\nu_{12}$  και έτσι το άτομο μεταβαίνει στη βασική ηλεκτρονική κατάσταση.*

Ο ρυθμός της μείωσης του  $N_2(t)$  λόγω εξαναγκασμένης εκπομπής δίνεται από τη σχέση:

$$-dN_2(t)/dt = B_{21}p_\nu(\nu_{12})N_2(t) \quad (\text{μόνο εξαναγκασμένη εκπομπή})$$

Ο δείκτης «21» στον συντελεστή Einstein  $B_{21}$  υποδηλώνει ότι η μετάπτωση λαμβάνει χώρα από τη διεγερμένη κατάσταση (επίπεδο 2) στη βασική ( $2 \rightarrow 1$ )

Ισχύει όμως  $B_{12}=B_{21}$ . Όπως φαίνεται με την εξαναγκασμένη εκπομπή ενισχύεται η ένταση του φωτός. Ένα φωτόνιο συχνότητας  $\nu_{12}$  εξαναγκάζει το άτομο να εκπέμψει ακόμη ένα συχνότητας  $\nu_{21}$ . Σε μεγάλη ποσότητα δείγματος ατόμων αυτή η διαδικασία μπορεί να συμβεί πολλές φορές οδηγώντας σε ιδιαίτερος μεγάλη ενίσχυση του αρχικού φωτός  $\nu_{12}$ . Ένα laser όπως δηλώνουν και τα αρχικά του (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) είναι μια συσκευή που εκμεταλλεύεται αυτήν την ενίσχυση του φωτός [52]. Για να συμβεί η εν λόγω ενίσχυση θα πρέπει το φωτόνιο που διαπερνά το δείγμα ατόμων να έχει μεγαλύτερη πιθανότητα να εξαναγκάσει την εκπομπή από ένα διεγερμένο ηλεκτρονικά άτομο από ότι να απορροφηθεί από ένα άτομο της βασικής κατάστασης. Αυτός ο όρος προϋποθέτει ότι ο ρυθμός της εξαναγκασμένης εκπομπής θα είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό απορρόφησης, δηλαδή:

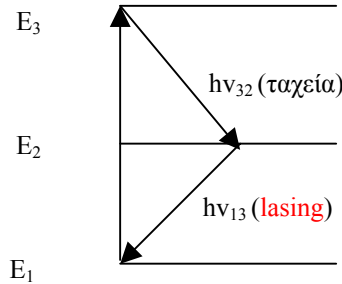
$$B_{21} p_\nu(\nu_{12})N_2 > B_{12} p_\nu(\nu_{12})N_1$$

Πιο απλά αρκεί να ισχύει η συνθήκη:

$$N_2 > N_1$$

Έτσι θα πρέπει ο πληθυσμός της διεγερμένης κατάστασης να είναι μεγαλύτερος από αυτόν της βασικής. Μια τέτοια κατάσταση ονομάζεται «αναστροφή πληθυσμών».

Η αναστροφή πληθυσμών είναι εφικτή σε σύστημα περισσοτέρων των δύο επιπέδων. Συνήθως πρόκειται για σύστημα τριών επιπέδων (Σχήμα 2.7).



*Σχήμα 2.7 Σύστημα lasing τριών επιπέδων*

Αρχικά «αντλείται» φως  $h\nu_{13} = E_3 - E_1$  προκαλώντας διέγερση στην διεγερμένη κατάσταση 3. Από το επίπεδο 3 το άτομο μπορεί να αποδιεγερθεί: 1) με αυθόρμητη εκπομπή στις καταστάσεις 2 και 1, 2) με εξαναγκασμένη εκπομπή στην κατάσταση 1. Όταν προσφερθεί επιπλέον φως ενέργειας  $h\nu_{32} = E_3 - E_2$  τότε μπορεί να συμβεί απορρόφηση και εξαναγκασμένη εκπομπή μεταξύ των επιπέδων 2 και 3. (Σχήμα 2.3)

Αναστροφή πληθυσμών μπορεί να συμβεί μεταξύ των επιπέδων 3 και 2 όταν τα άτομα που βρίσκονται διεγερμένα στο επίπεδο 3 αποδιεγείρονται αργά στο επίπεδο 2 και από εκεί ταχύτατα στο βασικό. Τότε δημιουργείται συνεχώς πληθυσμός στο επίπεδο 3 οπότε το σύστημα των ατόμων μπορεί να ονομαστεί «ενεργό μέσο» laser.

Ένα laser απαρτίζεται από τρία βασικά μέρη: (1) το «ενεργό μέσο» που ενισχύει το φως στο επιθυμητό μήκος κύματος, (2) την «πηγή άντλησης» που διεγείρει το ενεργό μέσο και (3) καθρέφτες οι οποίοι κατευθύνουν την δέσμη της ακτινοβολίας μπρος και πίσω μέσα στο ενεργό μέσο. Το τελευταίο βρίσκεται ανάμεσα στους δυο καθρέφτες οι οποίοι ανακλούν ισχυρά με τον έναν από τους δυο να ανακλά λιγότερο από τον άλλον ούτως ώστε μέρος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας να μπορεί να διαφεύγει και να αποτελεί την ακτίνα του laser. Η περιοχή μεταξύ των καθρεφτών ονομάζεται κοιλότητα. Οι καθρέφτες διαχωρίζουν ακέραια μισά μήκους κύματος,  $n\lambda/2$  κάτι που απαιτεί αρχική ευθυγράμμιση μεγάλης ακριβείας. Η συχνότητα συντονισμού  $\nu$  της κοιλότητας ορίζεται:

$$\nu = nc/2d$$

όπου  $c$  η ταχύτητα του φωτός και  $d$  η απόσταση των δύο καθρεφτών.

Η laser ακτινοβολία παρουσιάζει τέσσερα σημαντικά πλεονεκτήματα [52]:

1. *Κατευθυντικότητα.*
2. *Μονοχρωματικότητα.* Η κοιλότητα του laser συντονίζεται μόνο για τις συχνότητες της προηγούμενης εξίσωσης και έτσι περιορίζεται το εύρος των μηκών κύματος.
3. *Λαμπρότητα.* Ορίζεται σαν ισχύς εκπεμπόμενη ανά μονάδα χώρου του «καθρέφτη output» και ανά μονάδα στερεής γωνίας και είναι ιδιαίτερα υψηλή σε σχέση με άλλες πηγές.
4. *Συμφωνία.*

### 2.2.1 Laser διοξειδίου του άνθρακα

Το laser διοξειδίου του άνθρακα εκπέμπει ακτινοβολία στην περιοχή του υπερύθρου μεταξύ 9.6 και 10.6  $\mu\text{m}$ , διαθέτει μεγάλη ισχύ και έχει αποτελεσματικότητα που φτάνει περίπου το 20%.

Το συμμετρικό μόριο του διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) έχει τρεις τρόπους δόνησης,  $\nu_1$  τη συμμετρική τάση,  $\nu_2$  τη δόνηση κάμψης και  $\nu_3$  την αντισυμμετρική τάση με συμμετρικά είδη  $\sigma_g^+$ ,  $\pi_u$  και  $\sigma_u^+$  και βασικές δονητικές απορροφήσεις στους 1354, 673 και 2396  $\text{cm}^{-1}$  αντίστοιχα. Η εκπομπή του laser βασίζεται τόσο στην δονητικο-περιστροφική μετάβαση  $3_0^1 2_2^0$  στα 10.6  $\mu\text{m}$  όσο και στην μετάβαση  $3_0^1 1_1^0$  στα 9.6  $\mu\text{m}$ .

Ο πληθυσμός του επιπέδου  $3^1$  δημιουργείται τόσο με τις κρούσεις του μορίου με ηλεκτρόνια όσο και με την μεταφορά ενέργειας από μόρια αζώτου στο επίπεδο  $\nu=1$  το οποίο είναι μετασταθές καθ' όσον η μετάβαση στο επίπεδο  $\nu=0$  είναι απαγορευμένη. Η μεταφορά ενέργειας από το μόριο του αζώτου είναι αρκετά αποτελεσματική επειδή το επίπεδο  $\nu=1$  βρίσκεται μόνο 18  $\text{cm}^{-1}$  χαμηλότερα από το επίπεδο  $3^1$  του  $\text{CO}_2$ . Πραγματοποιούνται επίσης και οι μεταβάσεις στα επίπεδα  $3^2$ ,  $3^3$ , ...κ.α, καθ' όσον υπάρχει εκφυλισμός των υψηλότερων δονητικών επιπέδων του αζώτου και των

δονητικών επιπέδων της συχνότητας  $\nu_3$  του  $\text{CO}_2$ . Οι μεταβάσεις προς τη συχνότητα  $\nu_3$  είναι ταχύτερες μέχρι το επίπεδο  $3^1$ .

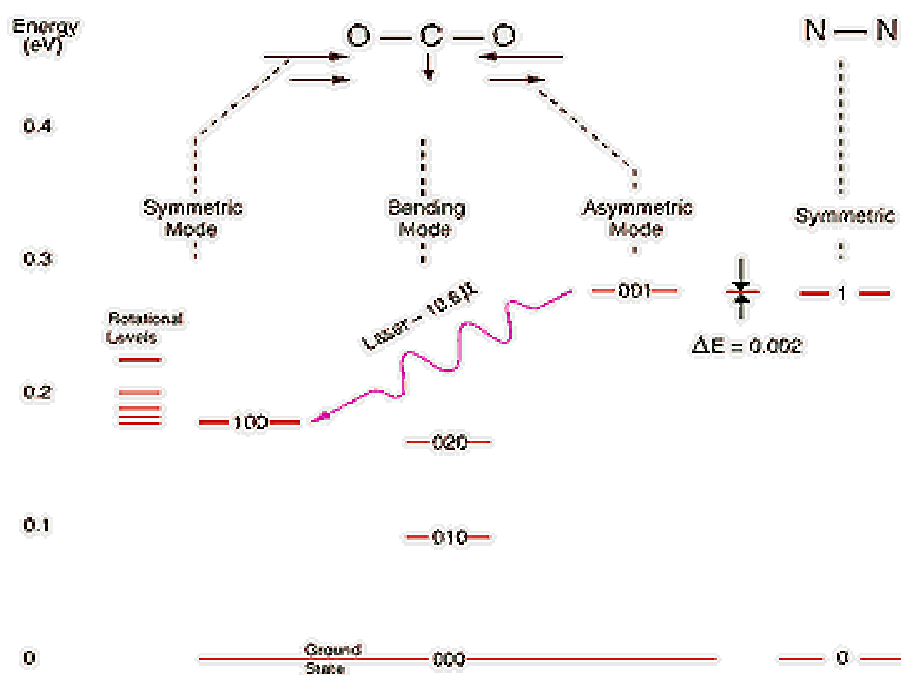
Από τις αποδιεγέρσεις προς τα χαμηλότερα επίπεδα  $1^1$  και  $2^2$  εκείνη προς το επίπεδο  $2^1$  είναι η ταχύτερη. Από το επίπεδο όμως αυτό ο πληθυσμός εξαντλείται κυρίως με κρούσεις με άτομα ηλίου που υπάρχει στο μίγμα του αερίου  $\text{CO}_2 : \text{N}_2 : \text{He}$ . Οι χρόνοι ζωής των υψηλών και χαμηλών καταστάσεων εξαρτώνται από κρούσεις, ενώ αυτός των υψηλότερων καταστάσεων είναι πάντα μεγαλύτερος.

Η ενέργεια τροφοδότησης στο laser  $\text{CO}_2$  είναι υπό μορφή ηλεκτρικής εκκένωσης διαμέσου του αερίου μίγματος. Η κοιλότητα μπορεί να είναι αεροστεγής, και στην περίπτωση αυτή προστίθεται μικρή ποσότητα υδρατμών ούτως ώστε τυχόν παραγόμενο  $\text{CO}$  να μετατρέπεται σε  $\text{CO}_2$ . Προτιμάται η εγκάρσια ροή των αερίων μέσω της κοιλότητας. Τα laser  $\text{CO}_2$  λειτουργούν είτε σε συνεχή είτε σε παλμική μορφή. Κάθε μια από τις δονητικές μεταβάσεις του laser έχει αντίστοιχη περιστροφική λεπτή υφή. Η μετάβαση  $3_0^1 1_1^0$  πρόκειται για την μετάπτωση  $\Sigma_u^+ - \Sigma_g^+$  με τους κλάδους P και R, για τους οποίους ισχύει  $\Delta J = -1$  και  $+1$  αντίστοιχα. Η μετάβαση  $3_0^1 2_2^0$  πρόκειται για την μετάπτωση  $\Sigma_u^+ - \Sigma_g^+$  με κλάδους P και R. Αν η κοιλότητα δεν ρυθμιστεί σε κάποιο συγκεκριμένο μήκος κύματος η δονητικοπεριστροφική μετάβαση με την μεγαλύτερη ισχύ είναι εκείνη του κλάδου P και ιδιαίτερα εκείνη η κατάσταση  $3^1$  με τον μεγαλύτερο πληθυσμό. Η κατάσταση αυτή είναι η P(22) με  $J'' = 22$  και  $J' = 21$  σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας. Η γραμμή του P κλάδου είναι η ισχυρότερη καθ' όσον η θερμική ανακατανομή των πληθυσμών στα περιστροφικά επίπεδα είναι ταχύτερη απ' ό,τι η μείωση των πληθυσμών λόγω εκπομπής.

Η κοιλότητα μπορεί να ρυθμιστεί σε μια συγκεκριμένη μετάβαση με ένα πρίσμα ή προτιμότερα με την αντικατάσταση ενός εκ των καθρεφτών της κοιλότητας με ένα οπτικό φράγμα.

Η μόνη ηλεκτρονική κατάσταση που έχει σημασία για ένα laser  $\text{CO}_2$  είναι η βασική. Έτσι, οι βασικές μορφές ενεργειακής αποθήκευσης και ανταλλαγής είναι η μεταφορά, η δόνηση και η περιστροφή. Τα σημαντικά ενεργειακά επίπεδα του μορίου φαίνονται στο Σχήμα 2.8. Το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα γραμμικό συμμετρικό μόριο με το άτομο του άνθρακα να ισορροπεί μεταξύ των δύο ατόμων οξυγόνου, O-C-O. Υπάρχουν τρεις χαρακτηριστικοί τρόποι δόνησης: η συμμετρική τάση, όπου τα δύο

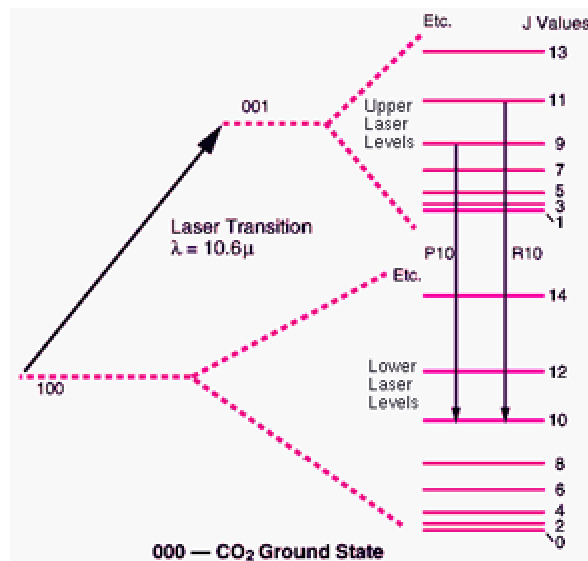
οξυγόνα δονούνται αντίθετα το ένα ως προς το άλλο, η κάμψη όπου το άτομο του άνθρακα κινείται έξω από το μοριακό άξονα ώστε το μόριο κάμπτεται και η ασύμμετρη τάση όπου τα δύο οξυγόνα ταλαντώνονται αντίθετα στο άτομο άνθρακα. Κάθε ένας από αυτούς τους τρόπους δόνησης είναι κβαντισμένος και η συγκεκριμένη δονητική κατάσταση του μορίου χαρακτηρίζεται με τρεις ακέραιους αριθμούς. Ο πρώτος είναι ο αριθμός διέγερσης της συμμετρικής τάσης, ο δεύτερος της κάμψης και ο τρίτος της αντισυμμετρικής. Συνυπάρχουν επίσης και όλοι οι συνδυασμένοι δονητικοί τρόποι [53].



Σχήμα 2.8 Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων CO<sub>2</sub> και N<sub>2</sub>

Κάθε δονητική κατάσταση είναι εκφυλισμένη ή περαιτέρω διαιρεμένη σε μια σειρά επιπέδων που προκύπτουν από μεγάλη περιστροφή ενός δονούμενου μορίου. Αυτά τα επίπεδα είναι επίσης κβαντισμένα και σημειώνονται με J, τον περιστροφικό κβαντικό αριθμό. Φαίνονται στο Σχήμα 2.9 σε εκτεταμένη ενεργειακή κλίμακα για τα 001 και 100 δονητικά επίπεδα. Η lasing μετάπτωση στα 10.6 μ είναι μια ταυτόχρονη

μεταβολή αυτών των δονητικών και περιστροφικών κβαντικών καταστάσεων. Αυτό μπορεί να συμβεί σε οποιαδήποτε από τις περιστροφικές μεταπτώσεις. Οι κανόνες επιλογής για τις δονητικο-περιστροφικές μεταπτώσεις είναι  $\Delta J = \pm 1$ . Οι μεταπτώσεις για τις οποίες ισχύει  $\Delta J = +1$ , ονομάζονται μεταπτώσεις P-κλάδου (π.χ. P10) ενώ για  $\Delta J = -1$  ονομάζονται μεταπτώσεις R- κλάδου. Τα μήκη κύματος για τις κύριες μεταπτώσεις είναι η P(18) στα 10.57  $\mu\text{m}$ , η P(20) στα 10.59  $\mu\text{m}$ , η P(22) στα 10.61  $\mu\text{m}$ , κ.τ.λ. Κατά την ηλεκτρική εκκένωση συμβαίνει αναστροφή των πληθυσμών των δονητικών επιπέδων, από τις οποίες οι P μεταπτώσεις είναι ισχυρότερες απ' ότι οι R μεταπτώσεις. Έτσι οι P κλάδοι εκπομπής ακτινοβολίας laser είναι ισχυρότεροι από ότι οι R κλάδοι εκτός αν ισχύουν ειδικές συνθήκες.



Σχήμα 2.9 Περιστροφικά επίπεδα του δονούμενου μορίου σε διεγερμένη κλίμακα για τα 001 και 100 δονητικά επίπεδα



### 2.2.1.1. Διέγερση και αποδιέγερση – Δονητικά επίπεδα

Τα πειράματα δείχνουν ότι η αναστροφή δεν είναι αποτέλεσμα άμεσης ηλεκτρονικής διέγερσης αλλά προκύπτει από ανταλλαγή δονητικής ενέργειας μεταξύ αζώτου και διοξειδίου του άνθρακα. Το χαμηλότερο δονητικό επίπεδο του αζώτου είναι μετασταθές λόγω του ότι το μόριο είναι συμμετρικό και δεν μπορεί να ακτινοβολεί. Σε μια ηλεκτρική εκκένωση περίπου 20-30% των μορίων του αζώτου διεγείρονται δονητικά. Το ενεργειακό επίπεδο  $n=1$  ταιριάζει (σχεδόν συμπίπτει) με το επίπεδο της 001 κατάστασης του διοξειδίου του άνθρακα με 2 mV (Σχήμα 2.8). Όταν τα δύο αέρια αναμιγνύονται, λαμβάνει χώρα αποτελεσματική μεταφορά με συντονισμό μέσω συγκρούσεων μεταξύ των δύο καταστάσεων. Επίσης το δεύτερο επίπεδο του αζώτου ταιριάζει με τον 002 τρόπο του διοξειδίου του άνθρακα κ.ο.κ. Το καθαρό αποτέλεσμα είναι η ασύμμετρη κλίμακα 00n γίνεται «υψηλής διέγερσης» ή αλλιώς έχει υψηλή δονητική θερμοκρασία.

Το χαμηλότερο επίπεδο lasing και η αντίστοιχη συμμετρική κλίμακα δεν διεγείρεται από το άζωτο διότι δεν υπάρχουν ενεργειακοί συντονισμοί. Εντούτοις όταν λειτουργεί το laser, ο 100 τρόπος και η αλυσίδα του αποκτούν μεγάλο πληθυσμό. Αυτή η αλυσίδα δεν μπορεί να ακτινοβολεί στη βασική κατάσταση ενώ μπορεί να ακτινοβολεί ελάχιστα στις χαμηλότερες δονήσεις κάμψεις. Υπάρχει όμως ένας συντονισμός του 100 με τον 020 τρόπο και αυτή η μετάπτωση μπορεί να επιτευχθεί με συγκρούσεις.

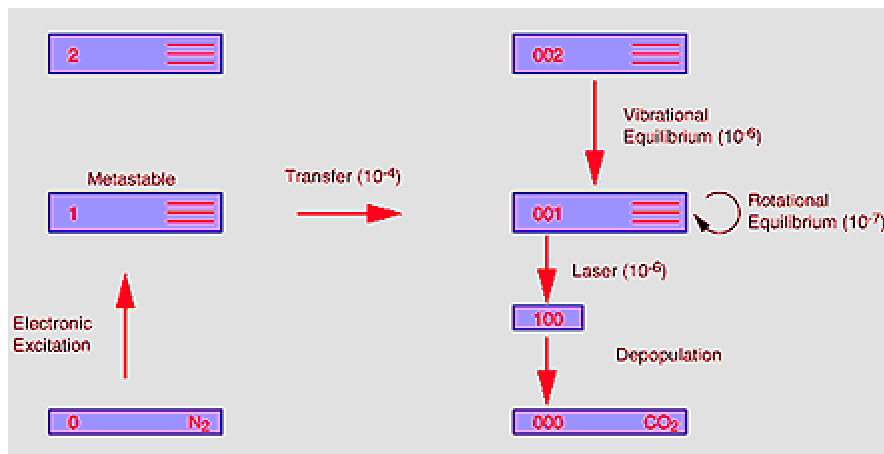
Η προσθήκη του αερίου ηλίου συμβάλλει στην αύξηση της ισχύος του laser. Η μικρή του μάζα το καθιστά αποτελεσματικό στην ανταλλαγή της κινητικής του ενέργειας με την εσωτερική ενέργεια του μορίου για μικρές ενεργειακές μεταβολές.

Σαν αποτέλεσμα, το ήλιο συμβάλλει στην :

- Ψύξη της περιστροφικής θερμοκρασίας του  $\text{CO}_2$  (όχι της δονητικής)
- Αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας στα τοιχώματα (διατηρώντας έτσι χαμηλή την μεταφορική θερμοκρασία, μικρό πάχος Doppler και υψηλή απόδοση).
- Αύξηση του ρυθμού καταστροφής πληθυσμού του 010 επιπέδου του  $\text{CO}_2$  το οποίο με τη σειρά του καταστρέφει τον πληθυσμό του χαμηλότερου 100 επιπέδου. Αυτό

συμβαίνει διότι τα 010, 020 και 100 επίπεδα είναι όλα συζευγμένα μεταξύ τους μέσω συγκρούσεων με συντονισμό.

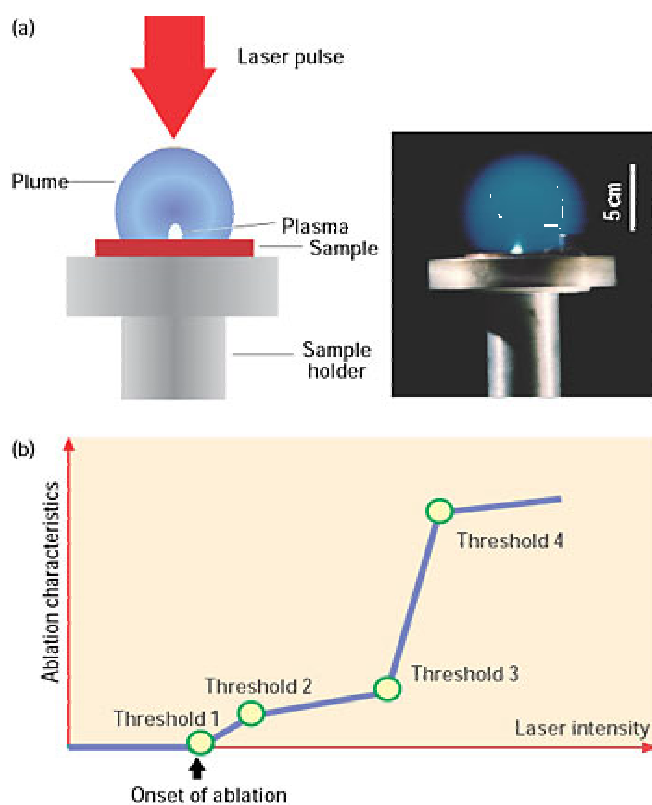
Οι σημαντικοί χρόνοι ζωής στο laser CO<sub>2</sub> καθορίζονται όλοι στην ουσία από φαινόμενα συγκρούσεων. Οι χρόνοι ζωής με ακτινοβολία ποικίλλουν από λίγα ms σε λίγα s, ενώ ο μέσος ελεύθερος χρόνος μεταξύ μοριακών συγκρούσεων είναι της τάξης 10-100 ns. Αυτοί οι χρόνοι πρέπει να τοποθετηθούν σε κλίμακα σύμφωνα με τον αριθμό των συγκρούσεων που χρειάζονται για να επιτευχθεί μια συγκεκριμένη ενεργειακή μεταφορά. Οι σημαντικοί χρόνοι μεταφοράς φαίνονται εν περιλήψει στο Σχήμα 2.10.



Σχ.2.10 Ενεργειακό διάγραμμα laser CO<sub>2</sub>

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ LASER & ΥΛΗΣ

Η φωτοαποδόμηση με laser είναι η διεργασία κατά την οποία ένα ισχυρό «κύμα» ενέργειας που μεταφέρεται μέσω παλμών laser μικρής διάρκειας χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση πολύ μικρής ποσότητας υλικού από δείγμα. (Σχήμα 3.1a) [54].



Σχήμα 3.1 Φωτοαποδόμηση με laser (a) Αλληλεπίδραση παλμού laser με στερεό δείγμα. Φωτοαποδόμηση και δημιουργία νέφους εξάχνωσης “πλούμιο”. Το αστραφτερό μπλε χρώμα του πλουμίου οφείλεται σε ανασυνδυασμό ιόντων χαλκού τα οποία επεκτείνονται έξω από το συγκεκριμένο δείγμα. (b) Μεταβολές στα χαρακτηριστικά της φωτοαποδόμησης καθώς αυξάνεται η ένταση του laser ανά παλμό.

Η μελέτη της αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας laser υψηλής ισχύος με την στερεή ύλη είναι τόσο παλιά όσο και τα ίδια τα laser. Οι σχετικές φυσικές διεργασίες που ορίζονται ως φωτοαποδόμηση με laser, εξάχνωση, “sputtering”, εκρόφηση, “spallation”, φωτοαποδόμηση, κ.τ.λ. είναι ιδιαίτερος πολύπλοκες. Η

ηλεκτρομαγνητική ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρονική, θερμική, χημική ή μηχανική ενέργεια στην στερεή επιφάνεια. Το αποσπώμενο υλικό μπορεί να περιλαμβάνει ουδέτερα άτομα και μόρια, κατιόντα και ανιόντα, “συσσωματώματα”( clusters αποτελούμενα από βοτρυοειδή σύμπλοκα), ηλεκτρόνια και φωτόνια. Το δημιουργούμενο πλάσμα μπορεί να έχει ηλεκτρονικές θερμοκρασίες χιλιάδων βαθμών [55].

Οποιοδήποτε είδος στερεού δείγματος μπορεί να υποστεί φωτοαποδόμηση καθώς δεν τίθενται προϋποθέσεις ως προς το μέγεθός του. Η φωτοαποδόμηση με laser δεν απαιτεί πολύπλοκη προετοιμασία του δείγματος, οπότε αποφεύγεται τυχόν κίνδυνος απώλειας του δείγματος ή μόλυνσής του.

### **3.1 ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΟΥ “ΠΛΟΥΜΙΟΥ”**

#### **3.1.1 Στάδια φωτοαποδόμησης**

Η φωτοαποδόμηση με laser αποτελεί ακόμα μια περιπλεγμένη διεργασία που καθορίζεται από μια ποικιλία διακριτών μη γραμμικών μηχανισμών. Η φωτοαποδόμηση είναι ένα εγγενώς πολυδιάστατο φαινόμενο καθώς ποσότητα υλικού αποσπάται από την επιφάνεια υπό μορφή ηλεκτρονίων, ιόντων, ατόμων, μορίων, συσσωματωμάτων και σωματιδίων αποσπώμενων στον χρόνο και στον χώρο.

Η φωτοαποδόμηση με παλμικό laser χαρακτηρίζεται από εκρηκτική εκπομπή ουδέτερων ατόμων, ιόντων με μεγάλη κινητική ενέργεια, ηλεκτρονίων, συσσωματωμάτων, συνοδευόμενη από δημιουργία πλάσματος κοντά στην επιφάνεια (πλούμιο) [56]. Η ανάλυση του πλουμίου που δημιουργείται στην φωτοαποδόμηση προσφέρει πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με τις ιδιότητες του δείγματος, ενώ η σύνθεση του πλουμίου και οι αντιδράσεις μέσα σ’ αυτό επηρεάζουν τη στοιχειομετρία και τις ιδιότητες των τελικών εναποθέσεων. Η σύνθεση και η δυναμική του πλουμίου αποκαλύπτει την παρουσία δομικών ή χημικών ατελειών στο δείγμα τα οποία επηρεάζουν ισχυρά τη φύση της αλληλεπίδρασης υλικού – laser. Ο σχηματισμός των συσσωματωμάτων παρέχει ενδείξεις για τον βασικό μηχανισμό της φωτοαποδόμησης. Έχει δειχθεί ότι στην φωτοαποδόμηση των μετάλλων, όσο αυξάνεται η ενεργειακή ροή

του laser, υπάρχει μετάβαση από μια μη θερμική εκρόφηση σε θερμική εξάχνωση. Αυτό συνοδεύεται από έναν αυξανόμενο ρυθμό σχηματισμού συσσωματωμάτων [22].

Αποτελέσματα από μικροανάλυση (απόσπαση υλικού ανά παλμό, όγκος κρατήρα, ένταση πλάσματος) ως προς την ένταση του laser δείχνει πέντε διακριτές περιοχές με τέσσερα μεταβατικά σημεία ή όρια. Αυτές οι μεταβάσεις χαρακτηρίζουν τις μεταβολές στον κυρίαρχο μηχανισμό φωτοαποδόμησης για διάφορες εντάσεις laser (Σχήμα 3.1b). Το πρώτο μεταβατικό σημείο στην μικρότερη ένταση laser αντιπροσωπεύει την απαρχή της φωτοαποδόμησης ή την μη αντιστρέψιμη καταστροφή επιφάνειας σε μικροκλίμακα δείγματος (συνήθως αόρατη σε γυμνό μάτι).

#### **A. Η απαρχή της φωτοαποδόμησης**

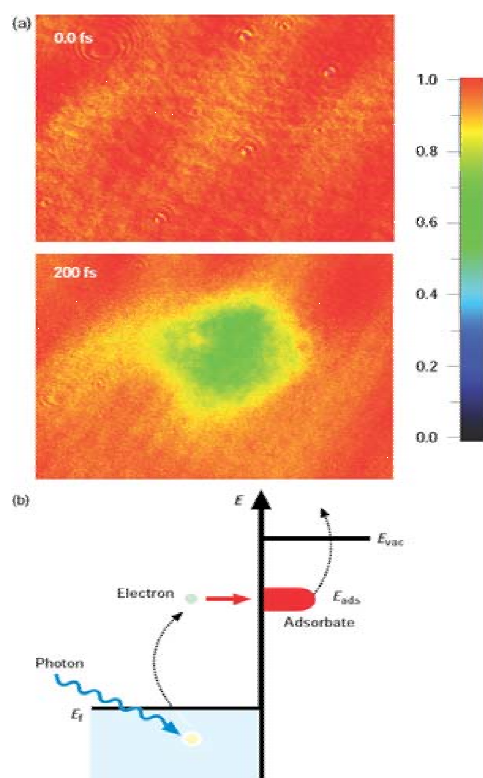
Όταν η ακτίνα παλμικού laser πέφτει στην επιφάνεια του δείγματος, ακολουθεί ηλεκτρονική ή δονητική διέγερση παρ' ότι δε λαμβάνει χώρα τήξη ή εξάχνωση.

Στο Σχήμα 3.2a φαίνεται η εικόνα της απορρόφησης μιας πλάκας SiO<sub>2</sub> που ακτινοβολήθηκε με υπερβραχείς (100 fs) παλμούς.

Αρχικά δημιουργούνται θερμά ηλεκτρόνια μέσω φωτός τα οποία δεν βρίσκονται σε ισορροπία με το υπόλοιπο υλικό, ούτε καν με το ίδιο το αέριο των ηλεκτρονίων. Μπορεί να λάβει χώρα εκπομπή ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του δείγματος μέσω ενός συνδυασμού θερμιονικών και φωτοηλεκτρικών φαινομένων καθώς τα ηλεκτρόνια έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να υπερνικήσουν το ενεργειακό φράγμα της επιφάνειας. Τα ηλεκτρόνια της επιφάνειας που δεν διαφεύγουν υφίστανται έναν εσωτερικό ανταγωνισμό μεταξύ διαφορετικών διεργασιών αποδιέγερσης (εντοπισμένης ή όχι), που γενικά περιλαμβάνουν συγκρούσεις με φωνόνια και πλασμόνια, ατέλειες και προσμίξεις και ηλεκτρόνια και οπές.

Μπορεί να συμβεί εκρόφηση μεμονωμένων ατόμων αν κυριαρχήσουν οι διεργασίες εντοπισμένης αποδιέγερσης. Για παράδειγμα, η απορροφημένη ενέργεια laser του ηλεκτρονικού συστήματος μπορεί να μεταφερθεί σε μια μόνη θέση της ατομικής κλίμακας όπως π.χ. σε μια ατέλεια ή μια ουσία που προσροφάται. Αν αυτή η ενέργεια παραμένει στη συγκεκριμένη θέση αρκετά, συνήθως για λίγες δονητικές περιόδους, χημικοί δεσμοί μπορούν να σπάσουν και το άτομο ή το ιόν θα αφήσει τη

θέση ισορροπίας του. Το Σχήμα 3.2b δείχνει σχηματικά τη μεταφορά ενέργειας σε μια προσροφημένη σε μεταλλικό υπόστρωμα ουσία. Τα φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια του μεταλλικού υποστρώματος μπορούν να περάσουν μέσω ενός φράγματος της επιφάνειας, να προσκολληθούν στο προσροφημένο άτομο και να σχηματίσουν αρνητικό ιόν. Μετά λίγο χρόνο, το ηλεκτρόνιο σκεδάζεται πίσω σε μια μη κατελιμμένη ηλεκτρονική κατάσταση του υποστρώματος, αφήνοντας πίσω το προσροφητικό σύστημα διεγερμένο με μια ενέργεια που μπορεί να είναι αρκετά μεγάλη για να ελευθερωθεί η προσροφημένη ουσία.



*Σχήμα 3.2 Ηλεκτρονική διεγερση σε κλίμακα femtosecond. (α) Απορρόφηση 100-fs, 400-nm ακτίνας laser από φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια δείγματος SiO<sub>2</sub>. Τα ηλεκτρόνια διεγέρθηκαν με έναν 100-fs, 800-nm laser παλμό. Η στήλη των χρωμάτων δείχνει την κλίμακα μετάδοσης για μια 400-nm probe laser ακτίνα. (β) Σχηματική αναπαράσταση της ανταλλαγής ενέργειας μεταξύ ενός φωτοδιεγερμένου ηλεκτρονίου και μιας ουσίας που προσροφάται.  $E_f$ ,  $E_{vac}$  και  $E_{ads}$  είναι η ενέργεια Fermi, η ενέργεια του κενού και η ενέργεια της ουσίας που προσροφάται αντίστοιχα*

Όσο η ένταση του laser αυξάνεται, στην απαρχή της φωτοαποδόμησης, αποσπάται ένα σημαντικό ποσοστό δείγματος από την ακτινοβολημένη περιοχή. Ο απλούστερος μηχανισμός της απαρχής της φωτοαποδόμησης είναι η τήξη και η εξαχνωση με laser μαζί με ενεργειακή καταστροφή στο υλικό μέσω θερμικής αγωγής. Για μήκη κύματος στο υπεριώδες και στο εγγύς υπέρυθρο, το πρώτο στάδιο της φωτοαποδόμησης είναι η απορρόφηση της ενέργειας των φωτονίων από ελεύθερα ή δεσμευμένα ηλεκτρόνια μέσα στο δείγμα. Αυτά τα ενεργητικά ηλεκτρόνια (και οι οπές για τα μη μεταλλικά δείγματα) συγκρούονται με φωνόνια του πλέγματος και επομένως μεταφέρουν ενέργεια στο πλέγμα μέσω μηχανισμών απεντοπισμένης αποδιέγερσης. Όταν η θερμοκρασία του πλέγματος υπερβαίνει το σημείο τήξης του υλικού του δείγματος, συμβαίνει μη αναστρέψιμη καταστροφή επιφάνειας στο σημείο που ακτινοβολείται από το laser. Αν προστεθεί επιπλέον ενέργεια laser στο τετηγμένο υλικό, αυτό θα εξαχνωθεί. Επειδή η πίεση του ταχέως εξαχνούμενου υλικού είναι συνήθως πολύ μεγαλύτερη από αυτήν του περιβάλλοντος, θα σχηματιστεί ένα πλούμιο από τον ατμό και θα επεκταθεί πέρα από την επιφάνεια του δείγματος.

Οι θερμικές ιδιότητες όπως οι θερμοκρασίες τήξης και εξαχνωσης ποικίλλουν σε τάξεις μεγέθους, και γι' αυτό η φωτοαποδόμηση με laser των πολυατομικών κραμάτων μπορεί να προκαλέσει *κλασματοποίηση*, δηλαδή η αποσπώμενη μάζα να έχει διαφορετική σύσταση από αυτήν του δείγματος. Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας του laser, η διάρκεια του παλμού και η μεταφορά της αποσπώμενης μάζας μπορούν να συμβάλλουν στην κλασματοποίηση για την φωτοαποδόμηση με laser.

#### ***B Προστασία της ιονισμένης μάζας***

Όσο η ένταση του laser αυξάνεται, το εκτεινόμενο πλούμιο του αποσπώμενου υλικού από το δείγμα μπορεί να ιονιστεί εν μέρει. Αυτό το ιονισμένο πλούμιο συμβάλλει στην παρατηρούμενη μείωση της αποτελεσματικής φωτοαποδόμησης και σε άλλα μετρήσιμα αποτελέσματα σε υψηλές εντάσεις laser. Η συμπεριφορά αυτή στο όριο 2 οφείλεται στην προστασία ή απορρόφηση μέρους της ακτίνας του παλμικού laser από το ιονισμένο πλούμιο του δείγματος.

Επειδή η εκπομπή ηλεκτρονίων αρχίζει στο πρώιμο στάδιο της φωτοαποδόμησης, τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια κερδίζουν ενέργεια από τον εισερχόμενο παλμό του laser μέσω κρούσεων με τον ιονισμένο ατμό διαφεύγοντας από την επιφάνεια του δείγματος. Ο αποτελεσματικός ιονισμός του ατμού συμβαίνει όταν η κινητική ενέργεια των ενεργητικών ηλεκτρονίων είναι μεγαλύτερη από το δυναμικό ιονισμού των ατμοποιημένων ατόμων από το δείγμα. Σαν συνέπεια του ιονισμού του ατμού, το ιονισμένο πλούμιο μπορεί να απορροφήσει ισχυρά την ενέργεια του laser και να προστατεύσει την επιφάνεια του δείγματος από περαιτέρω έκθεση σε ακτινοβολία laser, οπότε μειώνεται η αποτελεσματική απόσπαση υλικού.

#### ***Γ Εκρηκτική φωτοαποδόμηση***

Καθώς η θερμοκρασία της επιφάνειας του δείγματος πλησιάζει μια κρίσιμη θερμοκρασία τυπικά πολλαπλάσια της θερμοκρασίας εξάχνωσης, η ίδια ποσότητα ενέργειας laser που απορροφάται από την επιφάνεια μπορεί να μετατρέψει πολύ μεγαλύτερη ποσότητα υλικού σε ατμό.

Υπό υψηλή ένταση laser, ο ακτινοβολούμενος όγκος δείγματος θερμαίνεται πάνω από το σημείο ζέσης του και γίνεται μετασταθής. Κοντά στο θερμοδυναμικό κρίσιμο σημείο οι διακυμάνσεις της πυκνότητας προκαλούν φυσαλίδες μέσα στον υπέρθερμο υγρό όγκο του δείγματος. Οι φυσαλίδες μεγαλώνουν όταν οι ακτίνες τους υπερβαίνουν συγκεκριμένες κρίσιμες τιμές. Όταν σχηματίζονται μεγάλες φυσαλίδες στο υπέρθερμο υγρό στρώμα, το δείγμα υφίσταται ταχεία μετάβαση σε μίγμα ατμών και υγρών σταγονιδίων. Η ταχεία διαστολή των φυσαλίδων υψηλής πίεσης στο τετηγμένο δείγμα οδηγεί σε βίαιη διαφυγή υγρών σταγονιδίων από την επιφάνεια του στόχου.

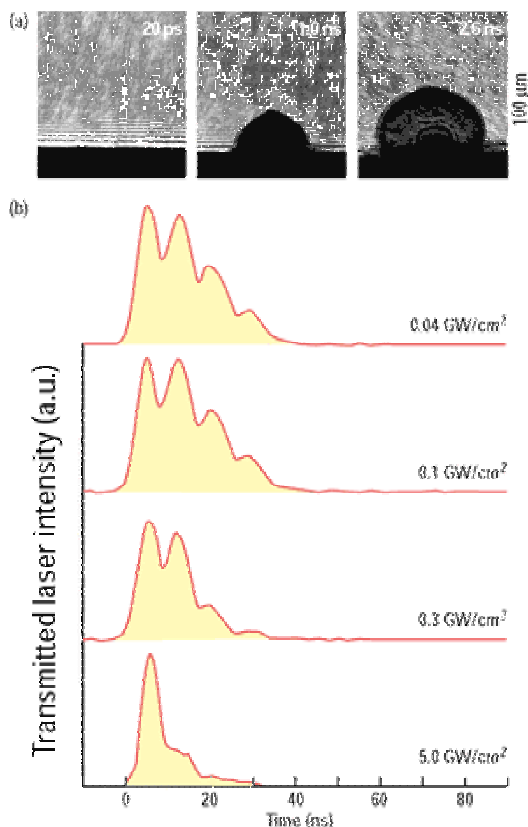
Πειραματικά το όριο 3 αντιπροσωπεύει τη μετάβαση του μηχανισμού φωτοαποδόμησης στην εκρηκτική φωτοαποδόμηση. Με μετρήσεις αποδεικνύεται ότι η βίαιη διαφυγή των σωματιδίων συμβαίνει σε κλίμακα microsecond.



**Δ Προστασία από το ηλεκτρονικό πλάσμα**

Το τελευταίο σημείο μετάβασης στο Σχήμα 3.1b, το όριο 4, σχετίζεται με το πλάσμα που σχηματίζεται στα πρώτα στάδια της φωτοαποδόμησης. Όταν μια εστιασμένη, υψηλής έντασης ακτίνα παλμικού laser αποδομεί ένα δείγμα σε περιβάλλον αέρα, μπορεί να σχηματιστεί πλάσμα σε ps χρονική κλίμακα πολύ πριν τον σχηματισμό του πλουμίου του ατμοποιημένου υλικού.

Με διάφορα πειράματα προκύπτει ότι η ηλεκτρονική πυκνότητα αυτού του πρώιμου πλάσματος αριθμητικά είναι  $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Αυτή η υψηλή πυκνότητα δείχνει ότι τα ηλεκτρόνια μέσα στο πλάσμα προέρχονται πρωτίστως από την επιφάνεια του δείγματος και όχι από τον άμεσο ιονισμό του αέρα. Στο πρώιμο στάδιο της ακτινοβόλησης με laser, τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια (θερμιονική ή φωτοηλεκτρική εκπομπή) από την επιφάνεια του δείγματος συγκρούονται με μόρια του αέρα και απορροφούν ενέργεια laser κυρίως με αντίστροφες διεργασίες Bremsstrahlung. Αυτά τα ενεργητικά ηλεκτρόνια ακολούθως ιονίζουν τον αέρα ο οποίος εκτείνεται ταχέως κατά τη διάρκεια του παλμού του laser (τα ηλεκτρόνια συμβάλλουν στην επέκταση του πλάσματος του ιονισμένου αέρα).



**Σχήμα 3.3** Ανάπτυξη ιονισμένου πλουμίου μάζας δείγματος. (a) Χωρικές-Χρονικές εικόνες πλουμίου καταγεγραμμένες σε τρεις διαφορετικούς χρόνους (35-ps, 1064-nm, single-pulse laser (ενός παλμού) φωτοαποδόμηση χαλκού με ένταση laser  $\sim 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ). (b) Προστασία του παλμού του laser της φωτοαποδόμησης από το πλούμιο της μάζας (30-ns, 248-nm LA ορείχαλκου).

Το σχηματιζόμενο ηλεκτρονικό πλάσμα του πρώιμου σταδίου απορροφά σημαντικό ποσό ενέργειας από την ακτίνα laser. Σαν αποτέλεσμα ο ρυθμός απόσπασης του υλικού θα μειωθεί εξ' αιτίας του μικρότερου ρυθμού ενέργειας που επιδρά στο δείγμα.

Το ηλεκτρονικό πλάσμα σχηματίζεται σε χρόνους ps και εκτείνεται διαμήκως σχεδόν ακαριαία. Η κωνική γεωμετρία του ηλεκτρονικού πλάσματος είναι πολύ διαφορετική από αυτή του πλουμίου το οποίο έχει ημισφαιρικό σχήμα και σχηματίζεται σε χρόνους της τάξης των ns. (Σχήμα 3.3a)

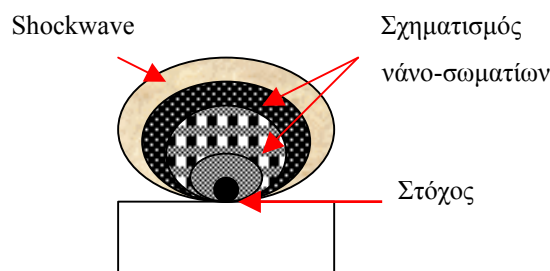
Επειδή το ηλεκτρονικό πλάσμα σχηματίζεται σε χρόνους της τάξης των ps απορροφά το αρχικό κομμάτι της laser ενέργειας για την ns φωτοαποδόμηση, σε αντίθεση με τον ιονισμένο ατμό που απορροφά το τελικό κομμάτι της laser ενέργειας. Σ' αυτήν την περιοχή υψηλής έντασης laser, η αποτελεσματικότητα της φωτοαποδόμησης θα μειωθεί από την απορρόφηση του πλάσματος ειδικά η picosecond και η nanosecond φωτοαποδόμηση.

#### 3.1.2 Επίδραση υπερκείμενου αερίου

Σχηματίζεται μια περιοχή υψηλής πυκνότητας του αερίου (π.χ. Ar) στην κορυφή του πλουμίου των αποσπόμενων σωματιδίων, ενώ η ελεύθερη ανάπτυξη των σωματιδίων περιορίζεται από το νέφος του αερίου και χρειάζονται περισσότερα από 120 ns για τον σχηματισμό συσσωματωμάτων. Σε χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα, δεν σχηματίζεται νέφος αερίου. Το αέριο παραμερίζεται και δεν δημιουργούνται περιοχές υψηλής πυκνότητας. Η διαδικασία εναπόθεσης λεπτών φιλμ με φωτοαποδόμηση με laser μπορεί να χωριστεί σε τρεις περιοχές: 1) Απορρόφηση του παλμού του laser από τον στόχο, σχηματισμός πλουμίου υψηλής πυκνότητας και εξάπλωση των αποσπόμενων σωματιδίων, 2) Σύγκρουση των εκπεμπόμενων σωματιδίων μεταξύ τους και με τα αέρια σωματίδια, 3) Εναπόθεση σχηματιζόμενων σωματιδίων σε υπόστρωμα [57].

Τα νανο-σωματίδια έχουν μικρότερες ταχύτητες και ευρύτερη ενεργειακή κατανομή από τα ουδέτερα άτομα και ιόντα. Στο πλούμιο θεωρούνται δύο ροές για τα συσσωματώματα: προς τα μπροστά και προς τα πίσω. Η πρώτη αφορά την εξάπλωσή τους μακριά από τον στόχο, ενώ η δεύτερη την επιστροφή τους στο πλούμιο και τον στόχο, όπου σχηματίζονται εναποθέσεις ίδιας σύστασης με αυτές στο υπόστρωμα. Ο χρόνος καθυστέρησης, ο χρόνος δηλαδή από την επίδραση του παλμού μέχρι τη στιγμή που κάποια σωματίδια φτάνουν σε συγκεντρώσεις παρατηρήσιμες, διαφέρει για μονοατομικά είδη και συσσωματώματα. Συνήθως τα ιόντα και τα άτομα φτάνουν σε κάποια συγκεκριμένη απόσταση από τον στόχο συγχρόνως, ενώ τα συσσωματώματα καθυστερούν για 100-150 ns. Αργότερα, τα ιόντα συνεχίζουν να κινούνται με την ίδια αρχική ταχύτητα, μόνο που τα ιόντα με υψηλότερο φορτίο κινούνται ταχύτερα από εκείνα με χαμηλότερο φορτίο. Τα ουδέτερα σωματίδια επιβραδύνονται αλλά είναι πάλι ταχύτερα των συσσωματωμάτων. Σε υψηλές πιέσεις του υπερκείμενου αερίου, ο αυξανόμενος αριθμός των κρούσεων επιβραδύνει την ροή προς τα μπρος και το σημείο αναστροφής έρχεται πλησιέστερα στον στόχο ώστε η ροή προς τα πίσω συμβαίνει ταχύτερα. Η χωρική συμπεριφορά και η εξάρτηση από την πίεση εξηγείται από τον χαρακτήρα της κίνησής τους ο οποίος καθορίζεται πιθανόν από την υδροδυναμική του σχηματισμού και της διάδοσης του ωστικού κύματος στην εξωτερική ζώνη του πλουμίου [43].

Παρουσία υπερκείμενου αδρανούς αερίου, τα αποσπώμενα από τον στόχο φωτοαποδόμησης σωματίδια συμπιέζουν το αέριο και η εξάπλωση του πλουμίου παρεμποδίζεται σχηματίζοντας ζώνη ωστικού κύματος (shockwave) η οποία εξαπλώνεται ημισφαιρικά (Σχήμα 3.4). Σύμφωνα με ένα υπολογιστικό μοντέλο διάδοσης του ωστικού κύματος ως προς χρόνο, ισχύει η εξίσωση  $R = (u_0/\beta)[1 - \exp(-\beta t)]$ , όπου  $u_0$ : η αρχική ταχύτητα και  $\beta$ : σταθερά επιβράδυνσης.



Σχήμα 3.4 Εξάπλωση του πλουμίου σε ατμόσφαιρα υπερκείμενου αερίου. Η πυκνότητα των ατόμων είναι ανάλογη της κλιμάκωσης στην σκοτεινότητα του γκρίζου.

Είναι πιθανό οι κρούσεις των σωματιδίων με άτομα του αερίου και η σκέδασή τους να προκαλούν την κίνηση προς τα πίσω και τον περιορισμό τους σε μια ζώνη πολύ κοντά στον στόχο, κοντά στο ίχνος του παλμού [58].

Η μέγιστη ατομική πυκνότητα του πλουμίου βρίσκεται πίσω από το ωστικό κύμα. Επίσης η δημιουργία του ωστικού κύματος λόγω ατομικών κρούσεων μεταξύ ατόμων αερίου και στόχου θερμοποιεί τον τελευταίο και επέρχεται υπερκορεσμός. Συνοπτικά τα βασικά στάδια σύνθεσης νανο-σωματιδίων με φωτοαποδόμηση με laser σε αδρανές αέριο (Ar) είναι:

1. Εκπομπή πλουμίου από τον στόχο στη διάρκεια του παλμού
2. Κρούσεις σωματιδίων εξάχνωσης με το αέριο και ταχεία θερμική ισορροπία των ατόμων στο πλούμιο (10-100 μs μετά τον παλμό). Η ταχύτερη επίτευξη θερμικής ισορροπίας σχετίζεται με την αποτελεσματική ενεργειακή μεταφορά στη διάρκεια των ατομικών κρούσεων που εξαρτάται από τις ατομικές μάζες. Ακολουθεί η δημιουργία ωστικού κύματος.

3. Περιορισμός του κρούου πλουμίου πίσω από το ωστικό κύμα και υπερκορεσμός. Δημιουργία νανο-σωματίων μέσω ομογενούς πυρηνοποίησης.
4. Συσσωμάτωση νανο-σωματίων. Νανο-κρυσταλλικά δίκτυα ή μεγάλα σφαιρικά σωματίδια. Η συσσωμάτωση συνεχίζεται ώσπου τα αρχικά σωματίδια σπανίζουν λόγω εξάπλωσης.

Αυτή η διεργασία εξηγεί τα παρατηρούμενα χαρακτηριστικά της δημιουργίας των νανο-δομών στη διάρκεια της εξάχνωσης. Η ύπαρξη μιας οριακής πίεσης είναι άμεση συνέπεια της ανάγκης για θερμική ισορροπία σε περιορισμένο χωρικά όγκο. Σε μειωμένη πίεση πιο πολλά άτομα από τον στόχο αποφεύγουν την συμπύκνωση και φτάνουν στο υπόστρωμα όπου αρχίζει η ετερογενής πυρηνοποίηση. Αύξηση της πίεσης αυξάνει την ταχύτητα θερμοποίησης ενώ ο όγκος που περιέχει τον ατμό του στόχου μειώνεται και έτσι αυξάνεται ο υπερκορεσμός. Αυξάνεται λοιπόν με αυτόν τον τρόπο ο αριθμός και η πυκνότητα των αρχικώς συμπυκνωμένων σωματιδίων και σχηματίζονται μεγαλύτερα συσσωματώματα ή μονά σωματίδια [59].

Σε ατμόσφαιρα αερίου η διάδοση του πλουμίου συμπιέζεται από το αέριο και τα συμπιεσμένα σωματίδια γίνονται πρόδρομα για συσσωματώματα, μεσοσκοπικά σωματίδια, πολυσύστατα στρώματα οξειδίων.

Τα αποσπώμενα σωματίδια εν μέρει διεγείρονται, εν μέρει ιονίζονται και έχουν υψηλές κινητικές ενέργειες και υψηλές πυκνότητες. Συνεπώς το πλούμιο αποτελεί «όχημα» για τη δημιουργία νέων υλικών. Ένα απλό σύστημα όπως το οξείδιο του πυριτίου ως στερεός στόχος προσφέρεται για μελέτη.

Στην περίπτωση διοχέτευσης ενός δραστικού αερίου όπως η  $\text{CH}_3\text{OH}$  για παράδειγμα, τα φαινόμενα περιπλέκονται. Μπορούν γενικά να θεωρηθούν δύο πιθανοί μηχανισμοί χημικών αντιδράσεων στην αέρια φάση:

- Κρούσεις με άτομα αερίου μετατρέπουν άτομα και ιόντα από τον στόχο σε ουδέτερα διεγερμένα άτομα. Τα διεγερμένα αυτά άτομα έχουν περίσσεια ενέργειας για κάποιον χρόνο. Η ενέργεια αυτή χρησιμοποιείται για την εκκίνηση των χημικών αντιδράσεων.
- Το αέριο επιβραδύνει την εξάπλωση των αποσπώμενων σωματιδίων. Έτσι χρειάζεται περισσότερος χρόνος έως ότου τα σωματίδια να φτάσουν στο υπόστρωμα οπότε αυξάνεται η πιθανότητα κρούσεων με το αέριο.

### 3.1.3 Πολυφωτονική απορρόφηση

Η εναπόθεση πολυμερών με εξάχνωση μέσω υπέρυθρης ακτινοβολίας laser επιτυγχάνεται μέσω πολυφωτονικής απορρόφησης σε συντονισμό από τις χρωμοφόρες ομάδες του υλικού, φτωχών ενεργειακά φωτονίων υπερύθρου οδηγώντας σε μεγάλη πυκνότητα δονητικής διέγερσης στο στερεό. Η ενεργειακή συσσώρευση στο στερεό πρέπει να είναι επαρκής ώστε να σπάει ο ασθενέστερος δεσμός και επιτυγχάνεται μέσω πολυφωτονικής απορρόφησης υπερύθρων φωτονίων σε κατάλληλο τρόπο δόνησης που συμπίπτει με τον κυματαριθμό της ρυθμισμένης ακτινοβολίας του laser. Η μετατροπή της ενέργειας για την αρχικά δονητική διέγερση σε τυχαία θερμική ενέργεια είναι μια πολύπλοκη διαδικασία στην οποία η δονητική ενέργεια μεταφέρεται σε περιστροφικούς και μεταφορικούς βαθμούς ελευθερίας [60].

Σε μια πολυφωτονική απορρόφηση οι χρόνοι ζωής των ενδιάμεσων επιπέδων είναι αρκετά μικροί ώστε να παραβλέπονται, παρ' ότι η κατάσταση που φτάνει το σύστημα μετά από απορρόφηση  $n$  φωτονίων μπορεί να έχει μεγάλο χρόνο ζωής κοντά στον παλμό του laser. Για να λάβει χώρα φωτοαποδόμηση μέσω πολυφωτονικής απορρόφησης, πρέπει η δημιουργία της διεγερμένης κατάστασης να προκαλέσει είτε άμεση καταστροφή του πολυμερούς είτε δημιουργία ριζών οι οποίες σπάνε τους δεσμούς στις αλυσίδες και μετατρέπουν το υλικό σε πτητικά θραύσματα [61].

### 3.2 ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΠΟΛΥΦΩΤΟΝΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ

Τα laser υπερύθρου όπως το παλμικό laser CO<sub>2</sub> παρέχουν κατάλληλη μονοχρωματική ακτινοβολία ώστε η μελετούμενη ένωση να διεγείρεται και να διασπάται πολυφωτονικά. Η απορρόφηση των φωτονίων από το μόριο γίνεται σταδιακά μέσω των δονητικο-περιστροφικών ενεργειακών επιπέδων – μαζί και των. Ο μηχανισμός της απορρόφησης φαίνεται να εξαρτάται από το μέγεθος του μορίου και την ένταση (ενεργειακή ροή/χρόνος) του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου του laser. Η υπέρυθρη πολυφωτονική απορρόφηση συμβαίνει συνήθως σε μεγάλα μόρια.

Η ένταση του laser ενισχύει την IRMPE ώστε δημιουργούνται επιπλέον δονητικά επίπεδα προερχόμενα από την αλληλεπίδραση του laser πεδίου και της ύλης (Stark effect). Ειδικά όταν η ακτινοβολία του laser εστιάζεται σε κάποιο σημείο του χώρου τα μοριακά ενεργειακά επίπεδα διαταράσσονται αρκετά. Στην περιοχή της

εστίας και σε ατμόσφαιρα αερίου λίγων Torr προκαλείται ιονισμός του αερίου με δημιουργία πλάσματος και φωτεινών φαινομένων.

Η απόδοση της υπέρυθρης πολυφωτονικής απορρόφησης καθώς και η τελική ενεργειακή κατανομή στα μόρια του δείγματος εξαρτώνται σημαντικά από την πυκνότητα της ακτινοβολούμενης ύλης. Η πίεση του αερίου αποτελεί επίσης μια σημαντική παράμετρο της ποσότητας και της ποιότητας διέγερσης. Σε μεγάλες πιέσεις η συχνότητα των διαμοριακών κρούσεων αυξάνεται με αποτέλεσμα να συμβαίνουν αρκετές κρούσεις ενός μορίου με διάφορα άλλα μόρια διεγείροντας έτσι (μεταφορικά, περιστροφικά και δονητικά) ακόμα και μόρια που δεν απορροφούν την laser ακτινοβολία.

Για την υπέρυθρη πολυφωτονική διέγερση θα μπορούσε να πει κανείς συνοπτικά:

- Είναι μια επιλεκτική μεταφορά της ενέργειας του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου του laser στους δονητικούς και περιστροφικούς βαθμούς ελευθερίας των μορίων.
- Αφορά μόνο μόρια που απορροφούν την laser ακτινοβολία και έτσι αποφεύγονται πιθανές δευτερογενείς διασπάσεις προϊόντων.
- Είναι μια ταχεία διαδικασία που ακολουθεί μια ενδιάμεση κατανομή μεταξύ Boltzmann και Poisson για τους δονητικο-περιστροφικούς βαθμούς ελευθερίας και όχι τους μεταφορικούς.

Θεωρητικά φαίνεται πραγματοποιήσιμη η θραύση συγκεκριμένων μορίων με την βοήθεια του laser υπέρυθρου. Πειραματικά κάτι τέτοιο είναι αδύνατο διότι η χημική διαδικασία που ακολουθεί την αρχική διέγερση δεν εξαρτάται από το είδος του δεσμού που διεγείρεται δονητικά αλλά μόνο από το συνολικό ποσό ενέργειας που αποθηκεύεται στο μόριο. Η ιδιότητα αυτή οφείλεται στην ενδομοριακή μεταφορά ενέργειας μεταξύ των διαφόρων δονητικών και περιστροφικών βαθμών ελευθερίας του μορίου ώστε τελικά η συνολική αυτή ενέργεια να διασπείρεται ομοιόμορφα σε όλο το μόριο [62].

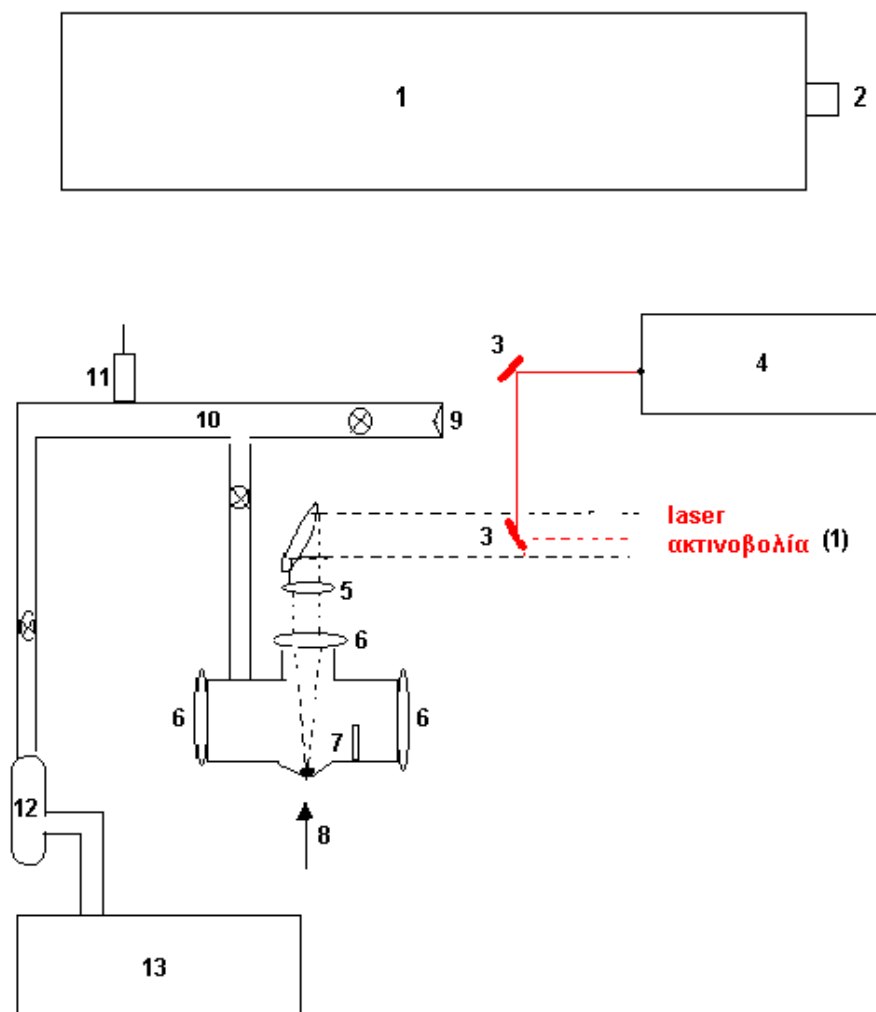
### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 4.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Για τα πειράματα φωτοαποδόμησης στερεών στόχων SiO και Si χρησιμοποιήθηκε ως πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας ένα παλμικό TEA (Transversely Excited Atmospheric) 103-2 laser CO<sub>2</sub> ενώ για τη διεξαγωγή τους επιλέχθηκε ένας κυλινδρικός αντιδραστήρας μήκους 10 cm και διαμέτρου 3 cm, κατασκευασμένος από πυρίμαχο γυαλί. Προκειμένου να είναι εφικτή τόσο η εκκένωσή του όσο και η παροχή διαφόρων αερίων αντιδραστηρίων, ο αντιδραστήρας προσαρτήθηκε σε γραμμή κενού, για την άντληση της οποίας χρησιμοποιήθηκε περιστροφική αντλία (~10<sup>-2</sup> mbar). Η συνολική διάταξη φαίνεται στο *Σχήμα 4.1*.

Ο αντιδραστήρας διαθέτει δύο παράθυρα από NaCl πλευρικά και ένα στην κορυφή ώστε να είναι διαπερατά στην υπέρυθρη ακτινοβολία. Ο στόχος του στερεού άμορφου μονοξειδίου του πυριτίου (Aldrich, 99.99%) ή του πυριτίου (Aldrich, 99.99%) όπως φαίνεται και στο σχήμα, τοποθετήθηκε σε ειδικά κατασκευασμένο υποδοχέα στον πυθμένα του αντιδραστήρα. Τέλος, υπόστρωμα βρωμιούχου καλίου (1.7 cm x 1.8 cm) πάχους 5 mm βρίσκεται σταθερά τοποθετημένο κατακόρυφα σε απόσταση 1 cm από τον στερεό στόχο. Για την εστίαση της υπέρυθρης ακτινοβολίας του laser στον στερεό στόχο (άμορφο SiO ή Si) χρησιμοποιείται φακός γερμανίου εστιακής απόστασης 15 cm. Κατά την πειραματική διαδικασία ο αντιδραστήρας πριν και μετά από κάθε ακτινοβολήση, συνδέεται στη γραμμή κενού όπου είτε τροφοδοτείται με κάποιο αέριο είτε εκκενώνεται ανάλογα με τις ανάγκες του πειράματος. Όλα τα πειράματα της παρούσας διατριβής διεξήχθησαν στατικώς δηλαδή, υπό ασυνεχή τροφοδοσία αερίων. Η πίεση όλων των αερίων μετρήθηκε χρησιμοποιώντας μανόμετρα βαθμονομημένης χωρητικότητας (Validyne DP15, DP30).





Σχήμα 4.1 Πειραματική διάταξη- 1: Laser CO<sub>2</sub> TEA, 2: Οπτικό φράγμα (επιλογή μήκους κύματος), 3: Κάτοπτρα (Au), 4: Φασματικός αναλυτής, 5: Φακός εστίασης (Ge), 6: Παράθυρα(NaCl), 7: Υπόστρωμα (KBr), 8: Στόχος φωτοαποδόμησης (SiO), 9: Είσοδος τροφοδοσίας με αέριο αντιδραστήριο, 10: Γυάλινη γραμμή κενού, 11: Μανόμετρο, 12: Παγίδα κενού, 13: Μηχανική αντλία

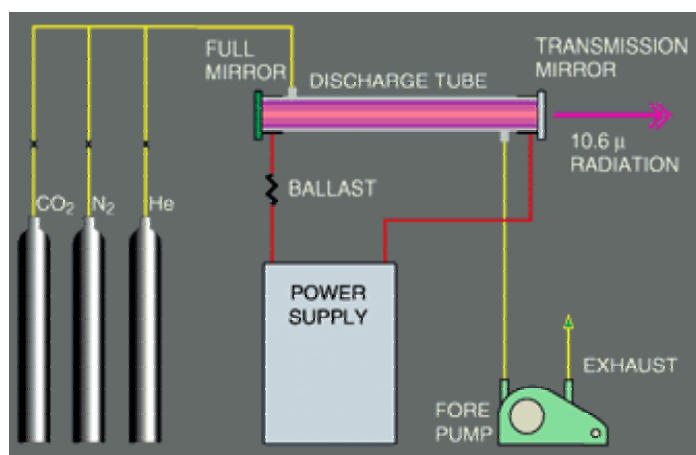
### 4.2 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

#### 4.2.1 Laser CO<sub>2</sub> TEA

Η ευρεία χρησιμότητα των laser διοξειδίου του άνθρακα έγκειται στην δυνατότητα συνεχούς λειτουργίας τους, στην υψηλή ενεργειακή απόδοση και στην ευκολία της κατασκευής τους. Στον Πίνακα 4Α\* καταγράφονται κάποια πλεονεκτήματα του laser διοξειδίου του άνθρακα σε σχέση με άλλα laser αερίων.

Το Σχήμα 4.2 απεικονίζει το σύστημα του συγκεκριμένου laser. Τα τρία αέρια (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, He) αναμιγνύονται και εισέρχονται από το ένα άκρο του discharge σωλήνα υπό πίεση λίγων Torr. Το αέριο μίγμα ρέει μέσα στον σωλήνα μέσα σε ένα περίπου δευτερόλεπτο και αντλείται στην έξοδο από μια μηχανική αντλία. Με έναν 100% ανακλαστικό καθρέφτη στα αριστερά και έναν μερικώς ανακλαστικό καθρέφτη στα δεξιά, η συσκευή αποτελεί ένα laser που εκπέμπει ακτινοβολία στο υπέρυθρο στα 10.6μ [53].

Σχήμα.4.2 Διάταξη laser διοξειδίου του άνθρακα



\* Τα Φάσματα, οι Πίνακες και τα Διαγράμματα παρατίθενται στο Παράρτημα

Το laser CO<sub>2</sub> TEA λειτουργεί με τη μέθοδο της εγκάρσιας διέγερσης (Transversely Excited Atmospheric) του αερίου μίγματος (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, He) σε ατμοσφαιρική πίεση. Η εγκάρσια διέγερση επιτρέπει ένα μεγάλο ποσό ενέργειας από την ηλεκτρική εκκένωση να μετατρέπεται σε εσωτερική ενέργεια των μορίων του αερίου στο οποίο παράγεται η ακτινοβολία laser. Η έκθεση των αερίων σε μεγάλες ηλεκτρικές εντάσεις οδηγεί στον σχηματισμό ασταθούς πλάσματος το οποίο τείνει να συμπιέζεται σε λεπτά ηλεκτρικά τόξα («bright arcs») μεταξύ των ηλεκτροδίων εκκένωσης. Στην περίπτωση αυτή η διέγερση των μορίων του αερίου είναι ανεπαρκής καθ' όσον το σχηματιζόμενο πλάσμα ανακλά ή απορροφά το μεγαλύτερο ποσό ηλεκτρικής ενέργειας οπότε και η απόδοση της οπτικής ενέργειας είναι μικρή. Έτσι τα ηλεκτρικά τόξα περιορίζουν την συγκεκριμένη διάταξη σε παλμική λειτουργία. Η ενέργεια των ηλεκτρονίων στο επιθυμητό ομοιόμορφο πλάσμα χρησιμοποιείται από την άμεση διέγερση του CO<sub>2</sub> ανώτατου lasing επιπέδου και επίσης από την μεταφορά ενέργειας από το διεγερμένο μόριο αζώτου στο ανώτατο lasing επίπεδο. Το ήλιο παίζει σημαντικό ρόλο στην αποδιέγερση του χαμηλού lasing επιπέδου και στην αποτροπή του σχηματισμού των ηλεκτρικών τόξων. Καθ' όσον το N<sub>2</sub> αποτελεί κατά κάποιο τρόπο μια ενεργειακή δεξαμενή, η πίεση του αζώτου επηρεάζει τόσο την ισχύ όσο και το εύρος του παλμού.

Το laser CO<sub>2</sub> TEA 103-2 Lumonics που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα είναι ένα ισχυρό παλμικό laser με δυνατότητα ρύθμισης της συχνότητας ακτινοβολίας σε ένα εύρος 9,6 – 10,6 μm. Η λειτουργία του βασίζεται στην εγκάρσια διέγερση αερίου μίγματος (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, He). Με τον τρόπο αυτόν προσφέρεται μεγάλο ποσό ενέργειας στο αέριο μίγμα υπό συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης σχηματίζοντας «πλάσμα». Η ενέργεια των ηλεκτρονίων στο «πλάσμα» αυτό προκαλεί την άμεση διέγερση του ανώτερου lasing επιπέδου του CO<sub>2</sub> καθώς και την μεταφορά ενέργειας από το διεγερμένο άζωτο στο ανώτερο lasing επίπεδο. Το ήλιο συμβάλλει στην αποδιέγερση του κατώτερου lasing επιπέδου. Εφ' όσον το άζωτο δρα ως αποθήκη ενέργειας, η ποσότητά του επηρεάζει τόσο την ένταση της κορυφής όσο και το πλάτος του παλμού.

## ΚΕΦ. 4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η μέγιστη δυνατή ολική ενέργεια εξόδου του συγκεκριμένου laser είναι 30 J, ενώ η διάρκεια του παλμού είναι δυνατό να ρυθμιστεί στο εύρος 0.05-5  $\mu\text{s}$ . Το φάσμα μηκών κύματος της ακτινοβολίας μπορεί να επιλέγεται με ακρίβεια και κυμαίνεται μεταξύ 9 και 11  $\mu\text{m}$ . Η ενιαία ενεργειακή πυκνότητα της ακτίνας (cross-section) είναι περίπου 7  $\text{cm}^2$ ) ενώ η παλμική συχνότητα λειτουργίας είναι 1 Hz.

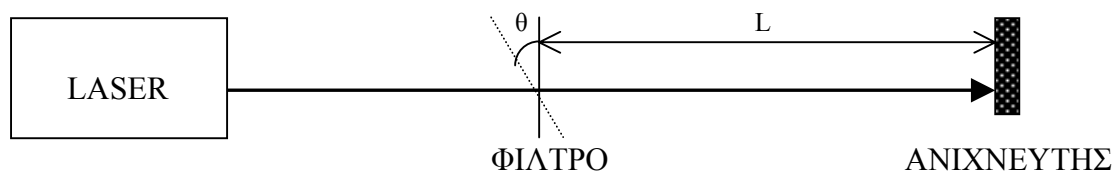
Η ορθή λειτουργία του laser CO<sub>2</sub> απαιτεί τη ρύθμιση των πιέσεων των τριών αερίων He, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> στα 6, 2 και 0.9 psi. και τον διαρκή έλεγχο τους. Σημαντική τέλος παράμετρο εκτός των πιέσεων των αερίων αποτελεί η εφαρμοζόμενη τάση για την εκκίνηση της διαδικασίας διέγερσης (60-80 kV).

### 4.2.1.1 Μέτρηση ισχύος της ακτινοβολίας laser

Η ενέργεια της παλμικής ακτινοβολίας μετρήθηκε με πυροηλεκτρικό ανιχνευτή ενέργειας Lumonics model 20D-188, με χαρακτηριστική περιοχή απόκρισης από 5 mJ έως 15 J, με περιθώρια σφάλματος  $\pm 10\%$  στα 10.6  $\mu\text{m}$  και για παλμούς βραχύτερους των 2 ms.

Η λειτουργία της συσκευής στηρίζεται στην «πυροηλεκτρική αρχή», κατά την οποία η εφαρμοζόμενη ακτινοβολία προκαλεί υπερθέρμανση του πυροηλεκτρικού κρυστάλλου, επάγοντας ηλεκτρικό ρεύμα ανάλογο της αρχικής ενέργειας. Για την επίτευξη ομοιόμορφης απόκρισης του ανιχνευτή σε μήκη κύματος από το υπεριώδες έως το εγγύς υπέρυθρο, ο κρύσταλλος διαθέτει στην μπροστινή του όψη επίστρωμα απορρόφησης μεγάλου εύρους συχνοτήτων. Υπό αυτές τις συνθήκες η απόκριση εκτείνεται σε μήκη κύματος από 0.7 έως 30  $\mu\text{m}$ .

Εξαιτίας της ευαισθησίας του πυροηλεκτρικού κρυστάλλου σε μεγάλης έντασης ακτινοβολία, χρησιμοποιείται πάντα κατά τη χρήση του ένα ειδικό φίλτρο ενέργειας (attenuator screen) τύπου 705 E με τη βοήθεια του οποίου μειώνεται η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σε ποσοστό 24.2% της αρχικής προστατεύοντας την επιφάνειά του. Το φίλτρο αυτό τοποθετείται σε απόσταση  $L = 50 \text{ cm}$  και υπό γωνία  $10^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$  ως προς τον ανιχνευτή.



Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως το επαγόμενο ρεύμα και συνακόλουθα η τάση που παράγει στην έξοδο ο ανιχνευτής όταν προσπίπτει η ακτινοβολία του laser στην επιφάνειά του, είναι ευθέως ανάλογη της αρχικής ενέργειας των παλμών της laser ακτινοβολίας και ανεξάρτητη του μεγέθους της ακτίνας, του μήκους κύματος ή της διάρκειας του παλμού (υπό την προϋπόθεση ότι οι παλμοί είναι βραχύτεροι των 2 ms).

Οι μετρήσεις ενέργειας στην περιοχή των Joules ή υποδιαρέσεων Joules) καταγράφηκαν σε έναν παλμογράφο HAMEG GmbH, D-6000.

Για την αναγωγή της μετρούμενης τάσης (Volts) σε ενέργεια (Joules) πρέπει η μετρούμενη τιμή να διαιρείται με τον συντελεστή αναλογίας 1.86, καθώς 1 Joule αντιστοιχεί σε 1.86 Volts του παλμογράφου. Για παράδειγμα όταν η τιμή που καταγράφεται στον παλμογράφο είναι 1 Volt, για την μετατροπή του στην ενέργεια εξόδου του laser CO<sub>2</sub> θα πρέπει να διαιρεθεί με 1.86 και ακολούθως με 0.242 (παράμετρος φίλτρου) ώστε να συμπεριληφθεί και η απώλεια που προκαλείται από το φίλτρο. Προκύπτει λοιπόν:  $1V / (1.86 V/J * 0.242) = 2.22 \text{ Joules}$ .

Η ενέργεια της ακτινοβολίας του laser στα συγκεκριμένα πειράματα για τα οποία επιλέχθηκε η γραμμή P(24) στους 940.55 cm<sup>-1</sup> μετρήθηκε περίπου 1.15 - 1.2 J, ενώ η ολική ισχύς της ακτινοβολίας που εστιάστηκε στον στόχο ισούται με 115 – 120 J / cm<sup>-2</sup>.

### 4.2.1.2 Επιλογή μήκους κύματος ακτινοβολίας

Στην πειραματική διάταξη που φαίνεται στο *Σχήμα 4.1* (κόκκινο χρώμα) πριν τη διεξαγωγή του πρώτου πειράματος έγινε η βαθμονόμηση (calibration) του laser όπου κάθε διακριτή θέση του επιλογέα μήκους κύματος (οπτικό φράγμα) αντιστοιχίστηκε με συγκεκριμένο μοναδικό κάθε φορά μήκος κύματος υπέρυθρης laser ακτινοβολίας στην περιοχή 9.6-10.6 μm. Τα μήκη κύματος καθορίστηκαν με τη βοήθεια ενός φασματικού αναλυτή. Για την ευθυγράμμιση της ακτινοβολίας με την είσοδο (σχισμή) του αναλυτή χρησιμοποιήθηκαν κάτοπτρα με επίστρωμα χρυσού.

## **ΚΕΦ. 4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

---

Η ακτινοβολία που εισέρχεται στον φασματικό αναλυτή αφήνει ορατό ίχνος πάνω σε βαθμονομημένη εσωτερική ταινία του αναλυτή στην οποία αναγράφονται όλες οι φασματικές γραμμές στους κλάδους P και R για τη φασματική περιοχή 9.6-10.6  $\mu\text{m}$  (μεταβάσεις  $00^{\circ}1-02^{\circ}0$ ,  $00^{\circ}1-10^{\circ}0$ ,  $01^{\circ}1-11^{\circ}0$ ). Έτσι η συγκεκριμένη ακτινοβολία αντιστοιχεί σε μια και μόνη φασματική γραμμή.

Για τα πειράματα φωτοαποδόμησης πυριτίου και μονοξειδίου του πυριτίου με laser  $\text{CO}_2$  σε περιβάλλον μεθανόλης επιλέχθηκε ακτινοβολία μήκους κύματος  $940.55 \text{ cm}^{-1}$  το οποίο αντιστοιχεί στη φασματική 10P(24) γραμμή. Η επιλογή αυτή οφείλεται στα χαρακτηριστικά του συγκεκριμένου υλικού το οποίο απορροφά ισχυρά στην συγκεκριμένη συχνότητα

### **4.2.2 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία**

Η φασματοσκοπική ανάλυση υπερέθρου των στερεών και αερίων προϊόντων έγινε με ένα φασματόμετρο IR (Perkin Elmer 1760X). Τα φάσματα υπερέθρου ελήφθησαν τοποθετώντας τον αντιδραστήρα μέσα στην κοιλότητα του φασματόμετρου και ευθυγραμμίζοντας το KBr υπόστρωμα κατά μήκος του οπτικού άξονα. Η οπτική διαδρομή μέσα στο αντιδραστήρα αντίδρασης είναι 10 cm.

Η απόδοση των κορυφών στα φάσματα και η ανάλυσή τους έγιναν με τη βοήθεια του προγράμματος Microcal Origin 6.0.

### **4.2.3 Φασματομετρία Μάζας**

Για τον περαιτέρω χαρακτηρισμό των τελικών αερίων προϊόντων στα πειράματα φωτοαποδόμησης, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της φασματομετρίας μάζας. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε ένας τετραπολικός φασματογράφος μάζας (Balzers QMG 422) ο οποίος βασίζεται στη μέθοδο βομβαρδισμού με  $e^-$  για τον ιονισμό των μορίων. Αφού διαχωριστούν ανάλογα με το λόγο της μάζας προς φορτίο ( $m/z$ ) στο τετράπολο, τα ιόντα ανιχνεύονται από έναν δευτερογενή ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή και τα τελικά σήματα συλλέγονται και καταγράφονται ψηφιακά με τη βοήθεια ειδικού λογισμικού πακέτου σε έναν υπολογιστή.

Τα φάσματα μάζας ελήφθησαν τόσο στα 70 eV (υψηλή ευαισθησία, εκτεταμένη θραυσματοποίηση), όσο και στα 19 eV (χαμηλότερη ευαισθησία,

## ΚΕΦ. 4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

---

περιορισμένη θραυσματοποίηση) προκειμένου να ελεγχθεί η ύπαρξη χαρακτηριστικότερων κορυφών για τα προϊόντα.

### 4.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Τα πειράματα φωτοαποδόμησης με laser CO<sub>2</sub> η οποία συνοδεύεται από επακόλουθη εναπόθεση διεξήχθησαν υπό κενό, σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου, μεθανόλης και δευτεριωμένης μεθανόλης. Ως στερεοί στόχοι χρησιμοποιήθηκαν άμορφο οξείδιο πυριτίου και άμορφο στοιχειακό πυρίτιο.

Μετά από κάθε πείραμα φωτοαποδόμησης, μετρήθηκε η τελική πίεση των αερίων στον αντιδραστήρα. Γνωρίζοντας την αρχική πίεση του αερίου με την οποία τροφοδοτήθηκε πριν το πείραμα ο αντιδραστήρας, κατέστη δυνατή η εξαγωγή συμπερασμάτων για το ποσοστό κατανάλωσης του αερίου κατά τη διάρκεια της φωτοαποδόμησης.

Με φασματοσκοπία υπερύθρου επετεύχθη η ταυτοποίηση τόσο των αερίων, όσο και των στερεών καστανόχρωων προϊόντων που εναποτέθηκαν πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος. Ο αντιδραστήρας τοποθετήθηκε ολόκληρος μέσα στο φασματόμετρο υπερύθρου σε οριζόντια θέση έτσι ώστε η ακτίνα του φασματόμετρου να διαπερνά το υπόστρωμα KBr. Με τον τρόπο αυτό ελήφθησαν τα φάσματα των συνολικών προϊόντων (στερεών και αερίων) των αντιδράσεων. Ο ίδιος αντιδραστήρας προσαρτήθηκε όταν χρειάστηκε και στο σύστημα κενού όπου βρίσκεται ο φασματογράφος μάζας, ούτως ώστε να ταυτοποιηθούν οι κορυφές των προϊόντων στα φάσματα μάζας που ελήφθησαν.

Τα φάσματα υπερύθρου (IR) των στερεών εναποθέσεων ελήφθησαν μετά από απαέρωση του αντιδραστήρα. Τα φάσματα υπερύθρου (IR) των αερίων προϊόντων προέκυψαν εμμέσως, αφαιρώντας από τα φάσματα υπερύθρου των συνολικών (αερίων και στερεών) προϊόντων που ελήφθησαν αμέσως μετά το πέρας των πειραμάτων φωτοαποδόμησης, τα φάσματα υπερύθρου των στερεών εναποθέσεων. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα φάσματα που κυρίως παρέχουν μηχανιστικές πληροφορίες είναι αυτά των στερεών εναποθέσεων.

Οι πληροφορίες που εξήχθησαν με την βοήθεια της FTIR φασματοσκοπίας είναι πολλές και σημαντικές. Κατ' αρχάς επετεύχθη η ταυτοποίηση των προϊόντων (αερίων και στερεών) από την οποία εξήχθησαν συμπεράσματα για τους μηχανισμούς

#### **ΚΕΦ. 4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

---

και το είδος των αντιδράσεων. Επίσης με μεταβολή των διαφόρων παραμέτρων π.χ. της αρχικής πίεσης του αερίου, του αριθμού των παλμών του laser, της απόστασης εστίας φακού και στόχου ή ακόμα του είδους του χρησιμοποιούμενου αερίου ή και του στόχου προέκυψαν οι βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης, δηλαδή της δημιουργίας μεγαλύτερου ποσοστού ομάδων με δεσμούς Si-H.



### 4.4 ΜΟΡΙΑΚΟΙ ΚΒΑΝΤΟΧΗΜΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

Προκειμένου να μελετηθεί εκτενέστερα ο μηχανισμός των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα και να εξαχθούν συμπεράσματα, βάσει της θερμοχημείας του συστήματος για τις πιο ευνοϊκές πορείες των αντιδράσεων, διεξήχθησαν μοριακοί κβαντομηχανικοί υπολογισμοί με στόχο την πρόβλεψη των ενθαλπιών αντίδρασης ( $\Delta H_f$ ) των πιθανών μονοπατιών αντίδρασης. Θερμοδυναμικά η ενθαλπία ορίζεται ως το αλγεβρικό άθροισμα των ενθαλπιών σχηματισμού προϊόντων και αντιδρώντων:  $\Delta H_f = \Delta H_f(\text{προϊόντων}) - \Delta H_f(\text{αντιδρώντων})$ , όπου  $\Delta H_f$  είναι η ενθαλπία σχηματισμού μορίου. Το προϊόν όμως των θεωρητικών υπολογισμών αναφέρεται σε απόλυτες ενέργειες και κατ' επέκταση ενθαλπίες, δηλαδή σε ενέργειες που απαιτούνται για την δόμηση των μορίων από ηλεκτρόνια και πυρήνες. Παρά το γεγονός ότι οι απόλυτες τιμές τους δεν αντιστοιχίζονται σε ενθαλπίες σχηματισμού, το αλγεβρικό τους άθροισμα (απολύτων και ενεργειών σχηματισμού) είναι το ίδιο εφ' όσον πρόκειται ουσιαστικά για διαφορετικό ορισμό της μηδενικής ενέργειας. Έτσι, η άνωθεν σχέση τροποποιείται:  $\Delta H_f = \Delta H_a(\text{προϊόντων}) - \Delta H_a(\text{αντιδρώντων})$ , όπου  $\Delta H_a$  είναι η απόλυτη ενθαλπία.

Πρώτο στάδιο των θεωρητικών υπολογισμών απετέλεσε η επιλογή ενός αξιόπιστου επιπέδου θεωρίας για τα συγκεκριμένα μόρια. Για τον σκοπό αυτό υπολογίστηκαν οι ενθαλπίες σχηματισμού των μορίων που συμμετέχουν στις αντιδράσεις και συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες πειραματικά διαθέσιμες (Πίνακας 4B). Όλοι οι υπολογισμοί διεξήχθησαν εφαρμόζοντας την Θεωρία Συναρτησιακής Πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT) η οποία αφ' ενός φέρεται ως ιδιαίτερα αξιόπιστη στην πρόβλεψη ενθαλπιών αντιδράσεων [63] και αφ' ετέρου το υπολογιστικό της κόστος είναι συγκριτικά μικρό.

Οι απόλυτες ενέργειες και ενθαλπίες υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τέσσερα διαφορετικά επίπεδα θεωρίας: B3LYP/6-311++G(3df,2p), B3PW91/6-311++G(3df,2p), B3P86/6-311++G(3df,2p) και BHandHLYP/6-31+G(d,p), αφού προηγήθηκε η βελτιστοποίηση της γεωμετρίας των μορίων και ο υπολογισμός δονητικών συχνοτήτων σε επίπεδο θεωρίας B3P86/6-31+G(d,p). Ακολούθησε σύγκριση μεταξύ των  $\Delta H_f$  που υπολογίστηκαν με κάθε μια μέθοδο για μια σειρά μορίων και των αντίστοιχων πειραματικών τιμών.

Όπως προκύπτει από την σύγκριση των αποτελεσμάτων, η B3LYP μέθοδος έδωσε τα πιο αξιόπιστα αποτελέσματα, δηλαδή τιμές ενθαλπίας σχηματισμού που

#### **ΚΕΦ. 4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

---

συγκλίνουν περισσότερο με τις πειραματικές και ακριβώς για τον λόγο αυτό επιλέχθηκε το συγκεκριμένο επίπεδο θεωρίας για την διεξαγωγή των υπολογισμών.

Όλοι οι υπολογισμοί διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας ένα παράλληλο σύστημα υπολογιστών Pentium II με λειτουργικό σύστημα Red Hat Linux, στο οποίο έχει εγκατασταθεί το υπολογιστικό πακέτο Gaussian 98. Η μέθοδος που επιλέχθηκε για τους υπολογισμούς στην παρούσα διατριβή είναι η B3LYP (Becke-τύπος3-Παράμετρος Θεωρίας Συναρτησιακής Πυκνότητας-Lee-Yang-Parr συναρτησιακή συσχέτιση) [64].

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

#### 5.1 ΣΤΕΡΕΕΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΦΩΤΟΑΠΟΔΟΜΗΣΗ SiO ME LASER CO<sub>2</sub> ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΑΕΡΙΑΣ CH<sub>3</sub>OH

##### 5.1.1 Φωτοαποδόμηση SiO παρουσία CH<sub>3</sub>OH

Στα πλαίσια της διερεύνησης του αν και κατά πόσο λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις μεταξύ σωματιδίων που εκτοξεύονται από τον στόχο κατά την φωτοαποδόμηση και των μορίων ενός υπερκείμενου δραστικού αερίου μορίου, καθώς και του τρόπου με τον οποίο θα μπορούσαν να παραχθούν πολυμερή προϊόντα που να περιλαμβάνουν ομάδες υδρογονωμένου πυριτίου (Si-H), επιλέχθηκε ως αέριο αντιδραστήριο η μεθανόλη (CH<sub>3</sub>OH). Η επιλογή αυτή σηματοδότησε την αρχή σειράς πειραμάτων με διάφορες οργανικές -και όχι μόνο- αέριες ενώσεις με στόχο την λήψη όσο το δυνατό μεγαλύτερου ποσοστού υδρογονωμένων πυριτικών ομάδων δεδομένου ότι τα αρχικά πειράματα φωτοαποδόμησης - εναπόθεσης με laser με αέριο *υδρογόνο* και κατόπιν με *υδρατμούς* απέδωσαν προϊόντα με λόγο των αντίστοιχων δεσμών (Si-H)/(Si-O) ~ 0,1 [Πίεση αερίου = 3,75 Torr, ενέργεια laser = 0,8J] (μικρή απόδοση) [17].

Η φωτοαποδόμηση του SiO με laser CO<sub>2</sub> σε περιβάλλον αέριας μεθανόλης οδήγησε σε συμπεράσματα τόσο για το αν και κατά πόσο σχηματίζονται και εναποτίθενται ενώσεις με δομές που περιλαμβάνουν τους δεσμούς Si-CH<sub>3</sub>, Si-H με την συγκεκριμένη τεχνική, όσο και για τους μηχανισμούς των αντιδράσεων που συμβαίνουν.

Ενδεικτικά, ένα χαρακτηριστικό φάσμα υπερύθρου των εναποθέσεων του SiO (φωτοαποδόμηση με 240 παλμούς laser) σε περιβάλλον 100 Torr αέριας CH<sub>3</sub>OH (Φάσμα 5.1) \* δίνει αρκετές κορυφές. Η ευρεία κορυφή στα 1059 cm<sup>-1</sup> αναλυμένη (Φάσμα 5.2) αποδίδει περίπου 6 διακριτές κορυφές για τις οποίες γίνεται λεπτομερής

## ΚΕΦ. 5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

---

απόδοση (ΚΕΦ. 6). Επίσης ένα φάσμα μάζας στα 19eV (*Φάσμα 5.3*) των συνολικών προϊόντων (αερίων και στερεών) του αντιδραστήρα μετά το πείραμα φωτοαποδόμησης SiO σε CH<sub>3</sub>OH, εμφανίζει κάποιες κορυφές με ελάχιστη ένταση στα 72 m/z, 73 m/z, 105 m/z και 118 m/z. Οι κορυφές αυτές λόγω των μεγάλων τιμών μάζας πιθανότατα οφείλονται σε στερεές εναποθέσεις.

### 5.1.2 Φωτοαποδόμηση SiO υπό κενό

Μετά το κύριο πείραμα φωτοαποδόμησης SiO σε ατμόσφαιρα αέριας CH<sub>3</sub>OH βάσει του οποίου έγινε η ταυτοποίηση των στερεών προϊόντων που προέκυψαν καθώς και η διερεύνηση των εσωτερικών διεργασιών που οδήγησαν στον σχηματισμό τους, πραγματοποιήθηκε πείραμα φωτοαποδόμησης SiO με laser υπό κενό ( $\sim 10^{-3}$  Torr). Το IR φάσμα των στερεών εναποθέσεων που σχηματίζονται (*Φάσμα 5.4*), παρουσιάζει μόνο τις κορυφές απορρόφησης που οφείλονται σε δονήσεις του δεσμού Si-O. Όπως φαίνεται η ένταση των κορυφών αυτών είναι πολύ μικρότερη από τις αντίστοιχες στο φάσμα των εναποθέσεων από φωτοαποδόμηση SiO παρουσία CH<sub>3</sub>OH.

### 5.1.3 Φωτοαποδόμηση SiO παρουσία αερίου αργού (Ar)

Η σύγκριση των IR φασμάτων των στερεών εναποθέσεων από φωτοαποδόμηση σε CH<sub>3</sub>OH και σε κενό και η εμφανής διαφορά στην ένταση των χαρακτηριστικών κορυφών απορρόφησης του δεσμού Si-O καθιστά σημαντική τη διεξαγωγή πειραμάτων φωτοαποδόμησης παρουσία αδρανούς αερίου ώστε να διασαφηνιστεί ο ρόλος της αέριας μεθανόλης και του πλάσματος το οποίο δημιουργεί στην απόδοση της φωτοαποδόμησης και κατ' επέκταση της εναπόθεσης, καθώς και η εξάρτηση της απόδοσης αυτής από την υπερκείμενη πίεση.

Ο αντιδραστήρας τροφοδοτήθηκε αρχικά με 20 Torr Ar και ακολούθησε φωτοαποδόμηση του στερεού στόχου SiO με 30 παλμούς laser. Η τελική πίεση στον αντιδραστήρα μετρήθηκε ίση με 20 Torr. Το *Φάσμα 5.5* παρουσιάζει σε πραγματική κλίμακα στην χαρακτηριστική περιοχή απορρόφησης της ομάδας Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (ευρεία κορυφή), τρία φάσματα στερεών εναποθέσεων από πειράματα υπό συγκρίσιμες συνθήκες: 1) Φωτοαποδόμηση SiO με 30 παλμούς laser παρουσία 20 Torr CH<sub>3</sub>OH, 2) Φωτοαποδόμηση SiO με 30 παλμούς laser παρουσία 20 Torr Ar, 3) Φωτοαποδόμηση SiO με 30 παλμούς laser υπό κενό.

### 5.1.4 Φωτοαποδόμηση Si παρουσία CH<sub>3</sub>OH

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, είναι σχεδόν βέβαιο ότι η φωτοαποδόμηση στερεού στόχου SiO με laser δημιουργεί ένα υπερκείμενο νέφος «πλούμιο» στο οποίο εκτός των άλλων συνυπάρχουν και άτομα Si. Τα άτομα αυτά είναι δραστικά και συμμετέχουν πιθανότατα σε αντιδράσεις με τα μόρια της αέριας CH<sub>3</sub>OH.

Με σκοπό την διασαφήνιση των μηχανισμών των αντιδράσεων και την εξαγωγή συμπερασμάτων ως προς την σύσταση των δημιουργούμενων στερεών εναποθέσεων διεξήχθησαν πειράματα φωτοαποδόμησης πανομοιότυπα με τα προαναφερθέντα σε ατμόσφαιρα αέριας CH<sub>3</sub>OH με στερεό στόχο στοιχειακό Si.

Το φάσμα υπερύθρου (Φάσμα 5.6) των στερεών εναποθέσεων που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της φωτοαποδόμησης στερεού στοιχειακού Si παρουσία CH<sub>3</sub>OH, είναι σχεδόν ίδιο ποιοτικά με το φάσμα υπερύθρου των στερεών εναποθέσεων από την φωτοαποδόμηση SiO (Φάσμα 5.1).

Ένα συγκριτικό IR φάσμα των στερεών εναποθέσεων (Φάσμα 5.7) από φωτοαποδόμηση Si και SiO σε ίδιες συνθήκες πίεσης CH<sub>3</sub>OH, έντασης ακτινοβολίας laser και αριθμού εφαρμοζόμενων παλμών εστιασμένο στην περιοχή απορρόφησης των δονήσεων του δεσμού Si-O, δίνει αξιόλογες πληροφορίες.

### 5.1.5 Φωτοαποδόμηση SiO παρουσία CD<sub>3</sub>OH

Στα πλαίσια της διερεύνησης των μηχανισμών των αντιδράσεων που συμβαίνουν στον αντιδραστήρα μεταξύ αποσπώμενων σωματιδίων από τον στερεό στόχο και μορίων της αέριας μεθανόλης καθώς και της διερεύνησης των βέλτιστων συνθηκών σύνθεσης πολυμερών με δεσμούς Si-H, επιλέχθηκε ως εναλλακτικό αέριο αντιδραστήριο η δευτεριωμένη μεθανόλη (CD<sub>3</sub>OH). Τα πειράματα αυτά διεξήχθησαν με σκοπό καταρχήν τη διασαφήνιση της προέλευσης του υδρογόνου στις ομάδες των παραγόμενων πολυμερών (υδρογόνο μεθυλίου ή υδροξυλίου(;)), ενώ παράλληλα αποτελούν ως είναι και ένα νέο πιθανό τρόπο σύνθεσης των επιθυμητών ενώσεων περισσότερο ή λιγότερο αποτελεσματικό από ότι η σύνθεση με CH<sub>3</sub>OH.

Τα πειράματα φωτοαποδόμησης SiO παρουσία CD<sub>3</sub>OH διεξήχθησαν υπό ταυτόσημες συνθήκες με τα αντίστοιχα πειράματα παρουσία CH<sub>3</sub>OH ώστε να είναι συγκρίσιμα.

## ΚΕΦ. 5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

---

Το φάσμα υπερύθρου των στερεών εναποθέσεων κατόπιν φωτοαποδόμησης SiO σε ατμόσφαιρα αέριας CD<sub>3</sub>OH (Φάσμα 5.8) παρουσιάζει ένα πλήθος κορυφών αντίστοιχο με αυτό στην περίπτωση των πειραμάτων παρουσία CH<sub>3</sub>OH. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι δεν παρατηρείται στο φάσμα καμία δόνηση που να οφείλεται σε δεσμό Si-D. (ΚΕΦ 6)

### 5.2 ΑΕΡΙΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΑΠΟ ΦΩΤΟΑΠΟΔΟΜΗΣΗ SiO ΜΕ LASER CO<sub>2</sub> ΠΑΡΟΥΣΙΑ CH<sub>3</sub>OH

#### 5.2.1 Φωτοαποδόμηση SiO παρουσία CH<sub>3</sub>OH

Μετά από πειράματα φωτοαποδόμησης του SiO με laser παρουσία CH<sub>3</sub>OH ελήφθησαν τα φάσματα υπερύθρου των συνολικών προϊόντων (αερίων και στερεών εναποθέσεων). Με αφαίρεση από αυτά των φασμάτων των στερεών εναποθέσεων που παρουσιάστηκαν προηγουμένως και τα οποία ελήφθησαν μετά από απαέρωση του αντιδραστήρα, προέκυψαν τα φάσματα των αερίων μόνο προϊόντων (χαρακτηριστικό το Φάσμα 5.9). Στα φάσματα αυτό εμφανίζονται εκτός των άλλων επίσης όλες οι χαρακτηριστικές κορυφές του μορίου της CH<sub>3</sub>OH.

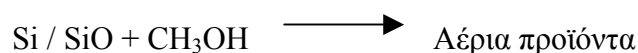
Γνωρίζοντας από προηγούμενα πειράματα και από την βιβλιογραφία την ταυτότητα των κορυφών της καθαρής CH<sub>3</sub>OH στο φάσμα υπερύθρου, λαμβάνονται υπόψη μόνο οι νέες κορυφές, αυτές δηλαδή που δεν υπάρχουν στο IR φάσμα της καθαρής CH<sub>3</sub>OH. Οι κορυφές αποδίδονται στα αέρια προϊόντα της φωτοαποδόμησης SiO παρουσία CH<sub>3</sub>OH.

Ο αντιδραστήρας αμέσως μετά από ένα πείραμα φωτοαποδόμησης με laser παρουσία αέριας CH<sub>3</sub>OH προσαρτάται σε ειδικά κατασκευασμένη γραμμή κενού ώστε να ληφθεί το φάσμα μάζας του δείγματος. Η ανάλυση όλων των υπαρχόντων αερίων με φασματομετρία μάζας έγινε σε δυναμικό ιονισμού 19 eV (Φάσμα 5.3 - σημειώνεται ότι το κόκκινο τμήμα του φάσματος αφορά το προϋπάρχον περιβάλλον του θαλάμου στον οποίο βρίσκεται το φασματόμετρο μάζας και όπως φαίνεται υπάρχει μόνο μια κορυφή σε  $m/z = 18$  που αντιστοιχεί σε υγρασία -), και αποτελεί ένδειξη για την ταυτότητα των αερίων ενώσεων που υπάρχουν στον αντιδραστήρα μετά το πείραμα της φωτοαποδόμησης με laser.

## ΚΕΦ. 5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

---

Πριν και μετά το πείραμα φωτοαποδόμησης, μετρήθηκε η αρχική και η τελική πίεση του αερίου μίγματος μέσα στον αντιδραστήρα. Ο σχετικός λόγος ( $P_{\text{τελ}}/P_{\text{αρχ}}/P_{\text{τελ}}*100(\%)$ ) αποτελεί ένα μέτρο κατανάλωσης του αερίου μορίου είτε σε αντιδράσεις είτε σε αμιγείς φωτοδιάσπασεις. Η τελική πίεση αναφέρεται όχι μόνο στο μόριο της  $\text{CH}_3\text{OH}$  αλλά και σε όλα τα πιθανά αέρια προϊόντα της διάσπασης. Είναι σαφές πως μετά το πέρας κάθε πειράματος φωτοαποδόμησης Si ή SiO με laser παρουσία αλκοόλης, η τελική πίεση στον αντιδραστήρα είναι αυξημένη σε σχέση με την αρχική πίεση της αλκοόλης με την οποία τροφοδοτήθηκε ο αντιδραστήρας πριν το πείραμα. Αυτό είναι ισχυρή απόδειξη ότι σχηματίζονται αέρια προϊόντα στη διάρκεια του πειράματος, είτε προερχόμενα αμιγώς από την πολυφωτονική διάσπαση του αερίου με laser που ούτως ή άλλως συμβαίνει σε κάποιο ποσοστό, είτε δημιουργούμενα επίσης και από αντιδράσεις τύπου:



Στον Πίνακα 5Α παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από μια σειρά πειραμάτων φωτοαποδόμησης SiO laser παρουσία  $\text{CH}_3\text{OH}$  με σταθερή αρχική πίεση ( $P= 50 \text{ Torr}$ ) και για αυξημένο κάθε φορά αριθμό εφαρμοζόμενων παλμών laser (20, 30, 50, 80 και 100 παλμοί). Συγκεκριμένα καταγράφονται οι μετρηθείσες τελικές πιέσεις των αερίων μέσα στον αντιδραστήρα μετά το πέρας κάθε πειράματος καθώς και τα αντίστοιχα ποσοστά (%) κατανάλωσης της  $\text{CH}_3\text{OH}$  όπως υπολογίστηκαν βάσει της παραπάνω σχέσης. Παρατηρούμε ότι τα ποσοστά αυτά αυξάνονται ανάλογα με τον αριθμό των εφαρμοζόμενων παλμών laser.

Πειράματα υπέρυθρης πολυφωτονικής διάσπασης αέριας  $\text{CH}_3\text{OH}$  με laser με ίδια αρχική πίεση (50 Torr) και με εφαρμογή αυξανόμενου αριθμού παλμών όπως και στα πειράματα φωτοαποδόμησης SiO παρουσία  $\text{CH}_3\text{OH}$  παρέχει πληροφορίες τόσο για τον τρόπο σχηματισμού των αερίων που παράγονται στο βασικό πείραμα της φωτοαποδόμησης SiO σε  $\text{CH}_3\text{OH}$ , τόσο και για το ποσοστό της φωτοδιάσπασης της αέριας  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

### 5.2.2 Υπέρυθρη πολυφωτονική διάσπαση αέριας CH<sub>3</sub>OH

Η υπέρυθη πολυφωτονική διάσπαση της CH<sub>3</sub>OH με laser CO<sub>2</sub> στην αέρια φάση, με την ίδια πειραματική διάταξη και απουσία στερεού στόχου SiO υπό αρχική πίεση 75 Torr και μετά από 30 παλμούς, παράγει ένα σύνολο αερίων προϊόντων τα οποία πιθανότατα προκύπτουν από την επανασύνδεση των ελευθέρων ριζών που προκύπτουν από την φωτοδιάσπαση της CH<sub>3</sub>OH. Το IR φάσμα του περιεχομένου του αντιδραστήρα μετά τη φωτοδιάσπαση (Φάσμα 5.10) είναι πανομοιότυπο με το IR φάσμα των αερίων προϊόντων της φωτοαποδόμησης SiO παρουσία CH<sub>3</sub>OH (Φάσμα.5.9).

Για μια σειρά πειραμάτων πολυφωτονικής διάσπασης CH<sub>3</sub>OH με laser υπό αρχική πίεση 50 Torr και με εφαρμογή αυξανόμενου αριθμού παλμών laser (20, 30, 50, 80 και 100 παλμοί) μετρήθηκαν οι τελικές πιέσεις των αερίων στον αντιδραστήρα μετά το πέρας κάθε πειράματος και κατόπιν υπολογίστηκαν τα ποσοστά κατανάλωσης της CH<sub>3</sub>OH (λόγος  $(P_{\text{τελ}} - P_{\text{αρχ}}) / P_{\text{τελ}}$ ). Στον Πίνακα 5Α φαίνονται τα σχετικά αποτελέσματα για τα πειράματα της υπέρυθρης πολυφωτονικής διάσπασης της CH<sub>3</sub>OH με laser καθώς και για τα πειράματα της φωτοαποδόμησης SiO με laser παρουσία CH<sub>3</sub>OH για την ίδια πειραματική διάταξη και για τις ίδιες συνθήκες (ισχύς ακτινοβολίας laser, αρχική πίεση CH<sub>3</sub>OH, αύξων αριθμός εφαρμοζόμενων παλμών laser). Όπως είναι φανερό τα αντίστοιχα ποσοστά κατανάλωσης της CH<sub>3</sub>OH για τα δύο είδη πειραμάτων είναι σχεδόν ταυτόσημα με πολύ μικρή απόκλιση.



### 5.3 ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΒΕΛΤΙΣΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ

#### 5.3.1 Εξάρτηση της συγκέντρωσης στερεών εναποθέσεων από την απόσταση φακού εστίασης – στόχου

Στα πλαίσια της βελτιστοποίησης των πειραματικών συνθηκών με σκοπό την όσο το δυνατόν μεγαλύτερη συγκέντρωση εναποτιθέμενων προϊόντων, μελετήθηκε το ποσοστό της φωτοαποδόμησης στόχου SiO σε περιβάλλον αέριας CH<sub>3</sub>OH συναρτήσει της απόστασης μεταξύ του στόχου και του φακού εστίασης. Η συγκεκριμένη μελέτη θα μπορούσε να είχε γίνει και σε πειράματα φωτοαποδόμησης SiO υπό κενό, θεωρώντας πως η απομάκρυνση του στόχου από την χαρακτηριστική εστιακή απόσταση του φακού θα επηρεάζει κατεξοχήν το στάδιο της φωτοαποδόμησης και όχι τις ακόλουθες αντιδράσεις ή το στάδιο της εναπόθεσης.

Η εστιακή απόσταση του φακού γερμανίου που χρησιμοποιήθηκε είναι 15 cm. Για τέσσερις διαφορετικές αποστάσεις του στόχου (ολόκληρου του αντιδραστήρα δηλαδή) από τον φακό εστίασης, ελήφθησαν τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις στερεών εναποθέσεων με δεσμούς Si-O, με τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, μετρημένες ως ένταση αντίστοιχης κορυφής στα τέσσερα φάσματα υπερύθρου.

#### 5.3.2 Εξάρτηση της συγκέντρωσης στερεών εναποθέσεων από τον αριθμό εφαρμοζόμενων παλμών του laser

Δεδομένου ότι η συνολική εξαγόμενη ενέργεια του laser είναι σταθερή για όλα τα πειράματα και ίση με 1,15 J ανά παλμό, παρουσιάζει ενδιαφέρον η μελέτη της πιθανής εξάρτησης του ποσοστού εναπόθεσης μετρημένο ως ένταση της αντίστοιχης κορυφής του δεσμού Si-O στο φάσμα υπερύθρου από τον συνολικό αριθμό παλμών της ακτινοβολίας του laser που προσπίπτει στο δείγμα.

Για την εξαγωγή σχετικών συμπερασμάτων πραγματοποιήθηκαν πειράματα φωτοαποδόμησης SiO σε ατμόσφαιρα CH<sub>3</sub>OH υπό πίεση 50 Torr και με εφαρμογή διαφορετικού αριθμού παλμών laser κάθε φορά.

### 5.3.3 Εξάρτηση της συγκέντρωσης στερεών εναποθέσεων από την τροφοδοτούμενη πίεση του αερίου αντιδραστηρίου (CH<sub>3</sub>OH)

Όπως έχει παρατηρηθεί τα χαρακτηριστικά της δημιουργίας, της σύστασης και της ταχύτητας διάδοσης του σχηματιζόμενου πλουμίου στην φωτοαποδόμηση με laser επηρεάζονται δραστικά από την υπερκείμενη πίεση του αερίου. Είναι ενδιαφέρον να μελετηθεί το ποσοστό μεταβολής στη συγκέντρωση των στερεών εναποθέσεων συναρτήσει της αρχικής πίεσης της CH<sub>3</sub>OH.

Σε σειρά πειραμάτων φωτοαποδόμησης SiO με laser με εφαρμογή 80 παλμών και για τέσσερις διαφορετικές αρχικές πιέσεις CH<sub>3</sub>OH ελήφθησαν τα τέσσερα αντίστοιχα φάσματα υπερύθρου.

Με βάση τα όσα προέκυψαν από την ανάλυση των φασμάτων αυτών (Παράγραφος 6.4.3), η πίεση του υπερκείμενου αερίου παίζει καθοριστικό ρόλο στην τελική συγκέντρωση των εναποθέσεων. Για να εξακριβωθεί το αν η μεταβολή της υπερκείμενης πίεσης της CH<sub>3</sub>OH επηρεάζει την εναπόθεση λόγω μεταβολής στην απόδοση των αντιδράσεων των οποίων προκαλεί η αέρια CH<sub>3</sub>OH ή αν επηρεάζεται η εναπόθεση λόγω πιο πολύπλοκων μηχανισμών συσσωμάτωσης οι οποίοι καθορίζονται από την υπερκείμενη πίεση οποιουδήποτε αερίου (έστω και αδρανούς), επιλέχθηκε το Ar ως υπερκείμενο αέριο και διεξήχθη σειρά πειραμάτων φωτοαποδόμησης SiO για διαφορετικές αρχικές πιέσεις του αερίου.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ**

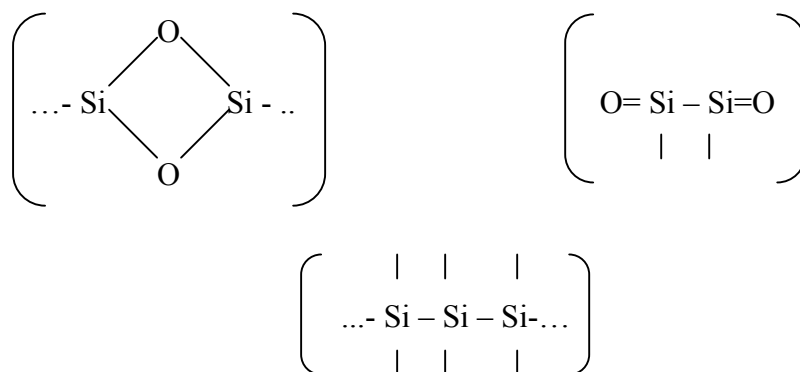
### **6.1 Ο ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ CH<sub>3</sub>OH**

#### **6.1.1 Στερεές εναποθέσεις από φωτοαποδόμηση SiO παρουσία CH<sub>3</sub>OH**

Με την εστίαση της δέσμης ενός laser CO<sub>2</sub> πάνω σε στερεό στόχο SiO προκαλείται φωτοαποδόμηση του στόχου και δημιουργία ενός νέφους (πλούμιο) πάνω από τον στόχο, στο οποίο συνυπάρχουν μονομερή SiO, διάφορα πολυμερή (SiO)<sub>n</sub>, άτομα Si, ηλεκτρόνια και ιόντα. Τα μονομερή SiO και τα άτομα Si που κατά κύριο λόγο εκτοξεύονται από τον στόχο, είτε συσσωματώνονται και ακολούθως επικάθονται στο υπάρχον υπόστρωμα KBr, είτε αντιδρούν με τα μόρια της μεθανόλης και οδηγούν σε πρωτογενή προϊόντα, τα οποία ακολούθως υφίστανται δευτερογενείς αντιδράσεις που παράγουν πολυμερή τα οποία επικάθονται στο υπόστρωμα KBr.

Η ακτινοβολία του laser όμως προκαλεί συγχρόνως πολυφωτονική διέγερση και διάσπαση των μορίων της μεθανόλης, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ελευθέρων ριζών οι οποίες πραγματοποιούν δευτερογενείς αντιδράσεις και οδηγούν στον σχηματισμό των τελικών αερίων προϊόντων.

Η φωτοαποδόμηση SiO με laser CO<sub>2</sub> υπερύθρου συντελείται μέσω πολυφωτονικής απορρόφησης και διέγερσης των μορίων του στόχου [65, 66] τα οποία και διασπώνται δίνοντας διαφόρων ειδών θραύσματα όπως SiO, (SiO)<sub>n</sub> και Si [8]. Καθώς τα θραύσματα εκτοξεύονται από τον στόχο, δημιουργείται ένα νέφος («πλούμιο») στο οποίο υπάρχουν επίσης ιόντα και ελεύθερα ηλεκτρόνια. Τα θραύσματα ακολούθως συγκρουόμενα μεταξύ τους οδηγούν στον σχηματισμό συσσωματωμάτων της μορφής:



τα οποία τελικά επικάθονται στο υπόστρωμα KBr.

Το φάσμα υπερύθρου των στερεών εναποθέσεων που προκύπτει από την φωταποδόμηση στόχου SiO παρουσία CH<sub>3</sub>OH (Φάσμα 5.1) εμφανίζει μια σειρά κορυφών απορρόφησης. Οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν σε στερεά προϊόντα που δημιουργούνται από την αντίδραση του SiO και του Si με τα μόρια της CH<sub>3</sub>OH.

Με βάση τα βιβλιογραφικά δεδομένα [67-76] έγινε αναλυτική ταυτοποίηση των κορυφών απορρόφησης και ο χαρακτηρισμός τους παρατίθεται στον Πίνακα 6Α. Κατά κύριο λόγο παρατηρούμε την ισχυρή και ευρεία κορυφή απορρόφησης περίπου στους 1060 cm<sup>-1</sup> με εύρος ± 200 cm<sup>-1</sup>, την οποία και αναλύουμε παρακάτω (Φάσμα 5.2). Η κορυφή αυτή αναλύεται σε έξι τουλάχιστον επιμέρους κορυφές: 1017cm<sup>-1</sup>, 1033cm<sup>-1</sup>, 1061cm<sup>-1</sup>, 1084cm<sup>-1</sup>, 1132cm<sup>-1</sup> και 1189cm<sup>-1</sup>. Οι κορυφές στους 1017cm<sup>-1</sup>, 1033cm<sup>-1</sup> και 1061cm<sup>-1</sup>, αποδίδονται στις ομάδες: ν(Si-O-Si), ν(O-C(H)) και ν(Si-O(CH<sub>2</sub>)) αντίστοιχα, ενώ οι υπόλοιπες οφείλονται πιθανώς σε δονήσεις της ομάδας Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Στο φάσμα των στερεών εναποθέσεων παρατηρούνται επίσης και μια σειρά άλλων μικρότερης έντασης κορυφών απορρόφησης, που αντιστοιχούν στις ομάδες: κλυδωνισμός (rock) (SiO) 430-460 cm<sup>-1</sup>, ρ(Si-CH<sub>3</sub>) 806 cm<sup>-1</sup>, δ(OSi-H) 845 cm<sup>-1</sup>, κάμψη(Si-O) 880 cm<sup>-1</sup>, κάμψη {(O)OSiH(H)} 941 cm<sup>-1</sup>, δ(Si-CH<sub>3</sub>) 1263 cm<sup>-1</sup>, ν(OSi-H) 2244 cm<sup>-1</sup>, ν(C-H) 2963 cm<sup>-1</sup>, ν(Si-OH) 3400 cm<sup>-1</sup> και ν{(CH<sub>3</sub>)O-H}, ν{(H)O-H} 3683 cm<sup>-1</sup> (Πίνακας 6Α). Η ομάδα Si-O είναι πιο πολύπλοκη καθ' όσον μπορεί να προκύπτει είτε από την συσσωμάτωση των μονομερών θραυσμάτων (SiO), είτε από την αντίδραση των θραυσμάτων Si και SiO με την CH<sub>3</sub>OH.

Ο βαθμός υδρογόνωσης των άμορφων στερεών εναποθέσεων του οξειδίου του πυριτίου (SiO) μπορεί να εκτιμηθεί συγκρίνοντας τον λόγο  $A_{(\nu_{\text{Si-H}})}/A_{(\nu_{\text{SiO}})}$  των εντάσεων των αντίστοιχων κορυφών στο φάσμα υπερύθρου με τους λόγους που προκύπτουν από άλλες τεχνικές. Ο λόγος των εντάσεων των κορυφών SiH/SiO εν προκειμένω υπολογίστηκε  $\sim 0,2$ , θεωρώντας ως κορυφή  $\nu$  (Si-O) την  $1060 \text{ cm}^{-1}$  ενώ ως  $\nu$ (Si-H) την  $2245 \text{ cm}^{-1}$ . Είναι ενδιαφέρον ότι οι αντίστοιχοι λόγοι για πυριτικές εναποθέσεις που παράγονται με άλλες τεχνικές, όπως η θερμική εξάχνωση, είναι σχεδόν μια τάξη μεγέθους μικρότεροι [76,77]. Επίσης είναι φανερό πως στην τεχνική της laser φωτοαποδόμησης SiO, η χρήση αέριας CH<sub>3</sub>OH είναι πιο αποτελεσματική ως προς την υδρογόνωση της ομάδας Si-O απ' ότι η χρήση υδρογόνου ή υδρατμών [8-10, 17]. Σχετικά πειράματα φωτοαποδόμησης SiO παρουσία H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O απέδωσαν λόγους  $\sim 0,1$  [17]. Οι αντιδράσεις ως εκ τούτου μεταξύ ατόμων ή ομάδων προερχόμενων από φωτοαποδόμηση του SiO και της CH<sub>3</sub>OH, είναι πολύ πιο αποδοτικές από τις αντίστοιχες με H<sub>2</sub> ή H<sub>2</sub>O. Προκύπτουν έτσι στερεές εναποθέσεις διαφόρων συστάσεων και δομών στις οποίες ενυπάρχουν ομάδες: Si-CH<sub>3</sub>, (O)Si-H, Si-OH, C-H, O-C(H).

### 6.1.2 Φωτοαποδόμηση SiO υπό κενό

Όπως περιγράφηκε στην Παράγραφο 5.1.2, το φάσμα υπερύθρου (Φάσμα 5.4) των στερεών εναποθέσεων που προέρχονται από την φωτοαποδόμηση στόχου SiO απουσία αερίου (υπό κενό) περιέχει μόνο τις χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης που οφείλονται στην ομάδα Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Αντίθετα το φάσμα υπερύθρου των στερεών εναποθέσεων από την φωτοαποδόμηση στόχου SiO παρουσία CH<sub>3</sub>OH εμφανίζει αρκετές νέες κορυφές, που αποδίδονται σε διάφορους νέους πυριτικούς δεσμούς. Αυτό είναι μια πρώτη ένδειξη ότι η CH<sub>3</sub>OH αντιδρά με τα εκτοξευόμενα θραύσματα και οδηγεί στον σχηματισμό των στερεών εναποθέσεων.

Επίσης το γεγονός ότι η ένταση της πολλαπλής κορυφής Si-O (Φάσμα 5.5) είναι αισθητά μειωμένη στο παρόν πείραμα σε σχέση με το πείραμα παρουσία CH<sub>3</sub>OH, θα μπορούσε να αποδοθεί σε δύο λόγους. Ο ένας λόγος που περιγράφηκε προηγουμένως είναι ότι οι αντιδράσεις της CH<sub>3</sub>OH με τα εκτοξευόμενα θραύσματα οδηγούν στην δημιουργία εναποθέσεων που περιέχουν την ομάδα Si-O. Ο δεύτερος λόγος μπορεί να είναι ότι η παρουσία της CH<sub>3</sub>OH οδηγεί στον σχηματισμό πλάσματος το οποίο υποβοηθά την

αποδόμηση του στερεού στόχου. Αυτό θα μπορούσε να αποσαφηνιστεί πραγματοποιώντας πειράματα παρουσία ενός αδρανούς αερίου όπως Ar, αντί της CH<sub>3</sub>OH.

### 6.1.3 Φωτοαποδόμηση SiO παρουσία Ar

Προκειμένου να διερευνηθεί ο ρόλος της CH<sub>3</sub>OH στην αύξηση της εναπόθεσης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα φωτοαποδόμησης SiO σε ατμόσφαιρα αερίου αργού (Ar) σε παρόμοιες πειραματικές συνθήκες (πίεση αερίου, αριθμό παλμών laser και ενέργεια laser).

Το φάσμα υπερύθρου των στερεών εναποθέσεων (μετά την απαέρωση) δεν παρουσιάζει άλλες κορυφές εκτός της χαρακτηριστικής κορυφής που αποδίδεται στην ομάδα Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Όπως φαίνεται στο συγκριτικό φάσμα υπερύθρου (Φάσμα 5.5) για την περιοχή 800-1400cm<sup>-1</sup> που είναι χαρακτηριστική της ομάδας Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, η ένταση της κορυφής αυτής είναι μεγαλύτερη με την παρουσία CH<sub>3</sub>OH από ότι υπό κενό και παρουσία Ar. Επίσης παρουσία Ar δεν προκύπτει καθόλου αύξηση στο ποσοστό της εναπόθεσης σε σχέση με την φωτοαποδόμηση υπό κενό. Άρα το Ar για τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες (αρχική πίεση, αριθμός εφαρμοζόμενων παλμών laser) δεν συμβάλλει καθόλου στη δημιουργία των εναποτιθέμενων τελικών προϊόντων.

Συμπεραίνουμε λοιπόν πως οι αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχει η CH<sub>3</sub>OH και μόνο αυτές ευθύνονται για την δημιουργία των στερεών εναποθέσεων και ως εκ τούτου των επιθυμητών υδρογονωμένων δεσμών. Αυτός δηλαδή είναι ο κυρίαρχος αν όχι ο μοναδικός ρόλος της CH<sub>3</sub>OH.

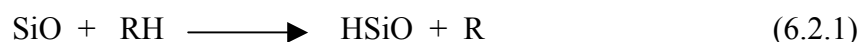
## 6.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ

Όπως έχει διαφανεί ως τώρα, η φωτοαποδόμηση στερεού SiO με laser CO<sub>2</sub> σε ατμόσφαιρα αέριας CH<sub>3</sub>OH οδηγεί σε κάποιες χημικές αντιδράσεις στην αέρια φάση, από τις οποίες προκύπτουν στερεές εναποθέσεις με ποικίλες πολυμερικές διαμορφώσεις. Στη συνέχεια προτείνονται ορισμένοι πιθανοί μηχανισμοί αντιδράσεων μεταξύ της CH<sub>3</sub>OH και του SiO αλλά και του ατομικού Si θεωρώντας βάσει της σχετικής

βιβλιογραφίας για αντίστοιχα πειράματα, ότι από τον στόχο SiO αποσπώνται ταυτόχρονα και άτομα Si τα οποία θεωρούνται ιδιαίτερος δραστικά. Παράλληλα λοιπόν με τις αντιδράσεις του μονοξειδίου του πυριτίου θα πρέπει να ληφθούν υπόψη και οι αντιδράσεις των ουδέτερων ατόμων πυριτίου με τα μόρια της μεθανόλης.

### 6.2.1 Προτεινόμενες πορείες αντιδράσεων

Με βάση τη θερμοχημεία, οι αντιδράσεις SiO και Si με την CH<sub>3</sub>OH μπορούν να πραγματοποιηθούν είτε μέσω απλής απόσπασης υδρογόνου, είτε μέσω των σχηματιζόμενων ενδιάμεσων συμπλόκων. Επίσης πρέπει να λάβουμε υπόψη ότι για την αντίδραση:



ισχύει η σχέση:  $\Delta H_r = \Delta H_f(\text{HSiO}) + \Delta H_f(\text{R}) - \{\Delta H_f(\text{RH}) + \Delta H_f(\text{SiO})\}$

όπου  $\Delta H_r$  είναι η ενθαλπία της αντίδρασης και  $\Delta H_f$  είναι η ενθαλπία σχηματισμού των μορίων. Παρακάτω θεωρούνται κάποιες πιθανές πορείες των αντιδράσεων του SiO και του Si με την CH<sub>3</sub>OH και σημειώνονται οι  $\Delta H_r$  για την καθεμία όπως υπολογίστηκαν με βάση βιβλιογραφικά δεδομένα ενθαλπιών σχηματισμού (Πίνακας 6B).

Οι ενέργειες των επιμέρους χημικών δεσμών των μορίων (Bond Dissociation Energy) είναι:

$$\text{BDE (R-H)} = \Delta H_f(\text{H}) + \Delta H_f(\text{R}) - \Delta H_f(\text{RH}) \sim 389\text{-}439 \text{ kJ/mol}$$

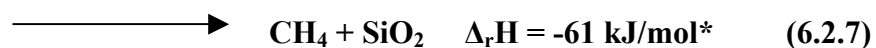
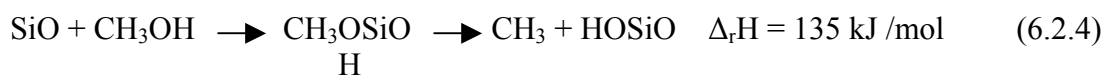
$$\text{BDE (H-SiO)} = \Delta H_f(\text{H}) + \Delta H_f(\text{SiO}) - \Delta H_f(\text{HSiO}) \sim 88 \text{ kJ/mol}$$

Συγκεκριμένα για την αντίδραση SiO με CH<sub>3</sub>OH θεωρήθηκαν οι παρακάτω πορείες:

#### A. Αντιδράσεις Απόσπασης



**B. Αντιδράσεις μέσω ενδιάμεσου συμπλόκου**

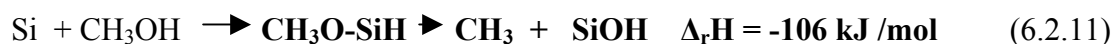


Εξ' άλλου για την αντίδραση Si με CH<sub>3</sub>OH θεωρήθηκαν οι εξής πορείες:

**A. Αντιδράσεις Απόσπασης**



**B. Αντιδράσεις μέσω ενδιάμεσου συμπλόκου**



Από την παραπάνω ανάλυση προκύπτει ότι οι αντιδράσεις απόσπασης είναι ισχυρά ενδόθερμες, ενώ από τις αντιδράσεις μέσω σχηματισμού ενδιάμεσου συμπλόκου για την αντίδραση SiO + CH<sub>3</sub>OH μια είναι εξώθερμη (6.2.7) και οι υπόλοιπες είναι ισχυρά ενδόθερμες.

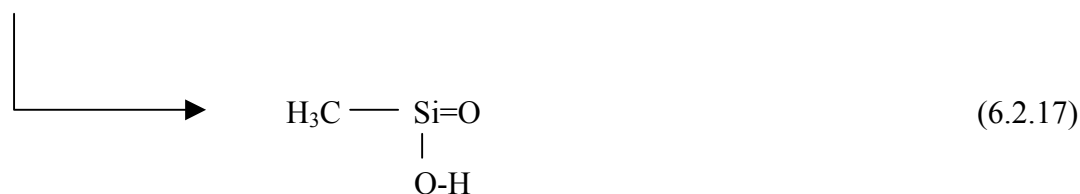
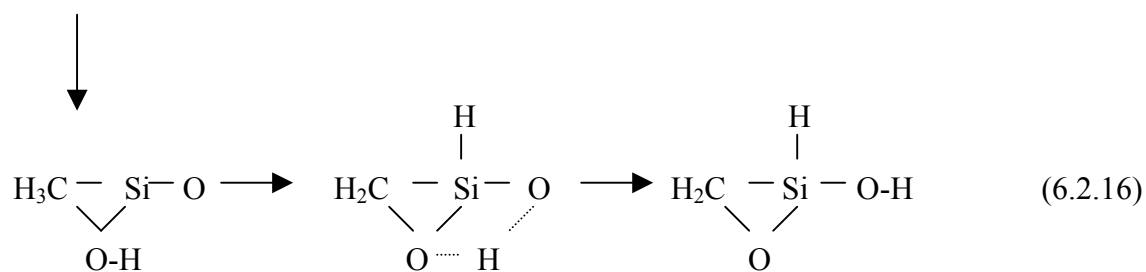
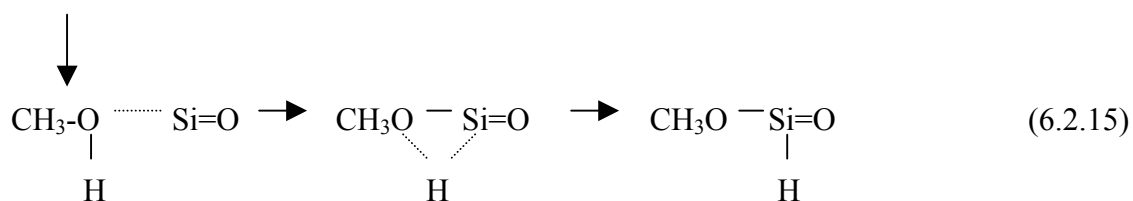
Λαμβάνοντας υπόψη τις υπολογισμένες ως εξώθερμες σχετικές αντιδράσεις, αλλά και σχετική βιβλιογραφία [1, 78], προτείνονται στη συνέχεια συγκεκριμένες πορείες αντιδράσεων.

\* Με έντονη γραφή δίνονται οι εξώθερμες αντιδράσεις

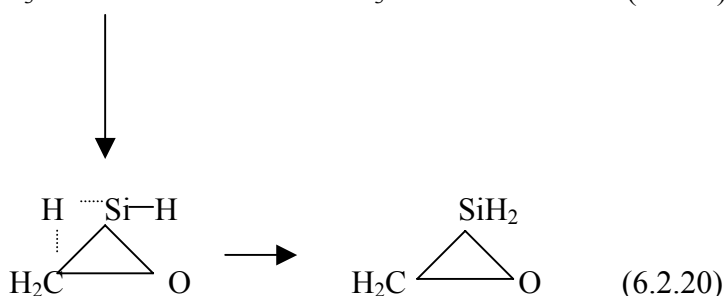
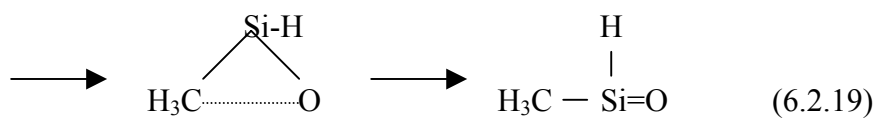
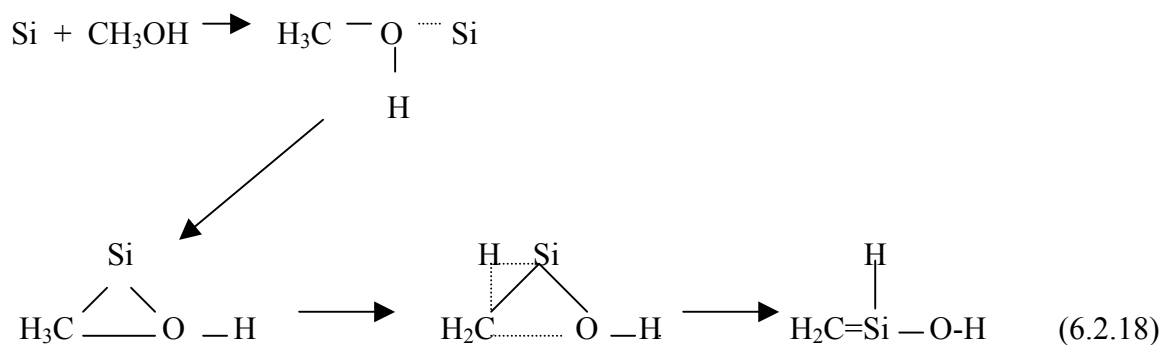


Αποσκοπώντας στην λεπτομερέστερη διασαφήνιση του μηχανισμού των αντιδράσεων διεξήχθησαν κβαντομηχανικοί υπολογισμοί κατά τους οποίους υπολογίστηκαν οι απόλυτες ενθαλπίες ( $\Delta H_a$ ) όλων των ενδιάμεσων μεταβατικών συμπλόκων των αντιδράσεων αυτών, αφού ελέγχθηκε η αξιοπιστία τους συγκρίνοντάς τις με βιβλιογραφικά δεδομένα.

**Αντιδράσεις  $SiO + CH_3OH$**

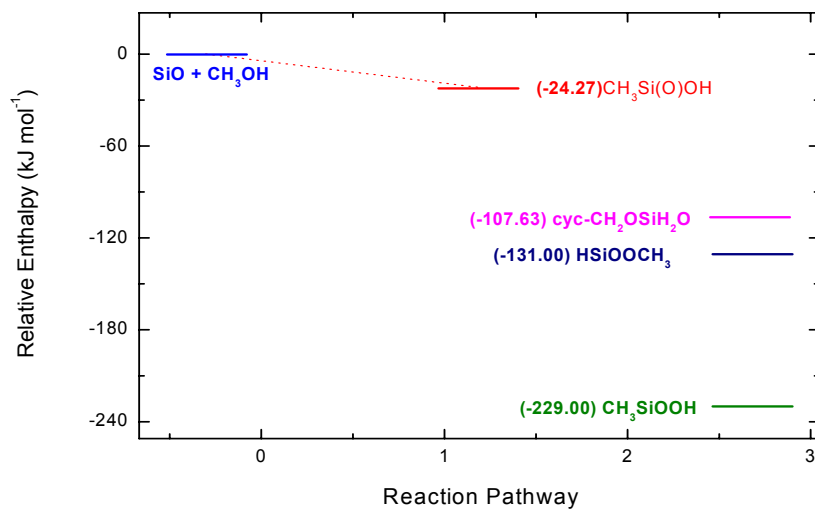


Αντιδράσεις Si + CH<sub>3</sub>OH

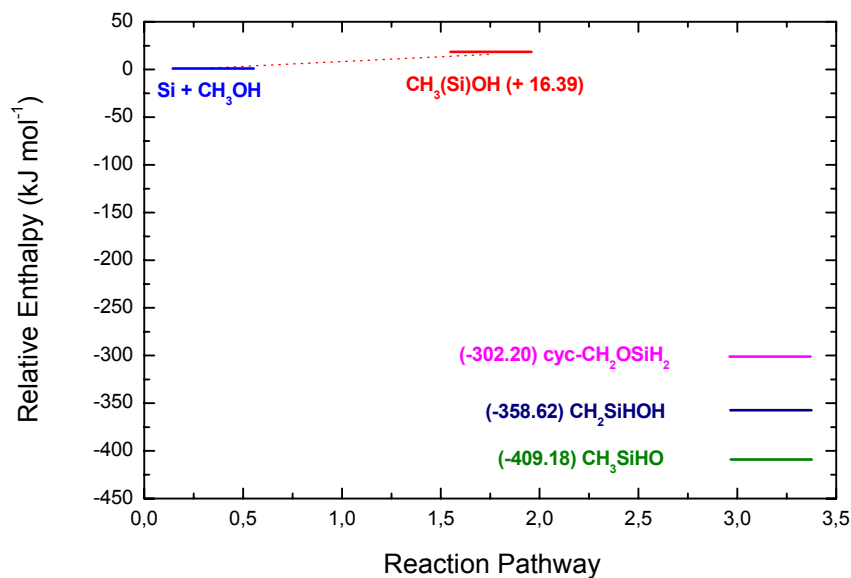


Με θεωρητικούς υπολογισμούς προσδιορίστηκαν οι ενθαλπίες αντίδρασης για κάθε μία από τις παραπάνω πορείες (Πίνακας 6Γ). Συγκεκριμένα οι μεταβατικές καταστάσεις των βασικών πορειών αντίδρασης (6.2.15), (6.2.16) και (6.2.17) παρατίθενται στο Διάγραμμα 6.1. Επιπλέον τα ενδιάμεσα σύμπλοκα των πορειών (6.2.18), (6.2.19) και (6.2.20) που θεωρήθηκαν για την αντίδραση Si + CH<sub>3</sub>OH κατατάχθηκαν με όμοιο τρόπο σε χωριστό ενεργειακό διάγραμμα (Διάγραμμα 6.2). Τα ενδιάμεσα σύμπλοκα χαμηλότερης ενέργειας είναι αυτά που τελικά ελήφθησαν υπόψη και βάσει αυτών καταλήξαμε σε κάποιες ισχυρά εξώθερμες αντιδράσεις.

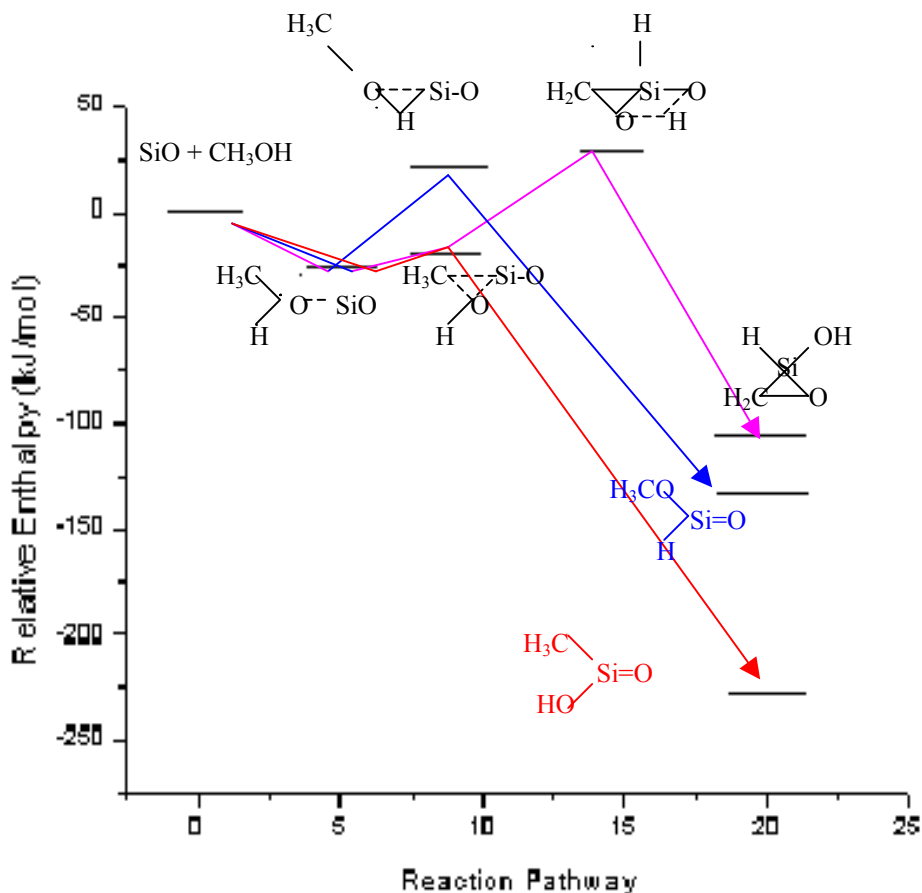
Διάγραμμα 6.1 Σχετικές ενθαλπίες των πρωτογενών προϊόντων της αντίδρασης  $\text{SiO} + \text{CH}_3\text{OH}$



Διάγραμμα 6.2 Σχετικές ενθαλπίες των πρωτογενών προϊόντων της αντίδρασης  $\text{Si} + \text{CH}_3\text{OH}$



Διάγραμμα 6.3 Ενεργειακή κατάταξη των τριών πορειών της αντίδρασης  $\text{SiO} + \text{CH}_3\text{OH}$  μέσω σχηματισμού ενδιάμεσων συμπλόκων.

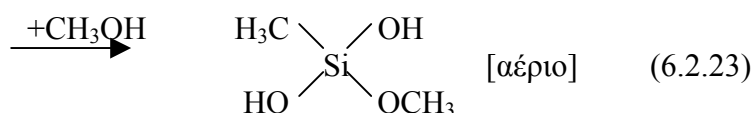
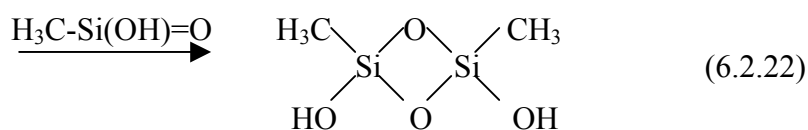
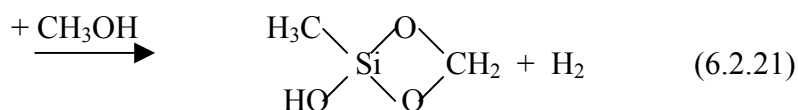


Με βάση τα αποτελέσματα των υπολογισμών για την αντίδραση  $\text{SiO} + \text{CH}_3\text{OH}$  προέκυψε ότι η πορεία σχηματισμού του  $\text{H}_3\text{C-Si(OH)=O}$  είναι εξώθερμη κατά 239 kJ/mol. Ο σχηματισμός του  $\text{H}_3\text{CO-Si(H)=O}$  είναι επίσης εξώθερμη διεργασία κατά 131 kJ/mol, ενώ ο σχηματισμός του κυκλικού  $\text{CH}_2(\text{O})\text{Si(H)OH}$  (6.2.16) είναι εξώθερμη αντίδραση κατά 107,63 kJ/mol. Τέλος ο σχηματισμός του ασταθούς ενδιάμεσου  $\text{CH}_3\text{O(H)SiO}$  πραγματοποιείται εξώθερμα κατά 24,27 kJ/mol. Στο Διάγραμμα 6.3 κατατάσσονται συνολικά οι τρεις διαφορετικές πορείες της αντίδρασης  $\text{SiO} + \text{CH}_3\text{OH}$  σύμφωνα με τις  $\Delta H_f$  όπως αυτές υπολογίστηκαν θεωρητικά.

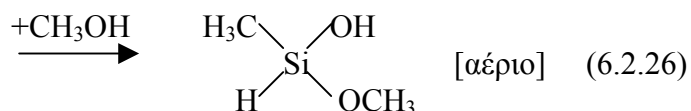
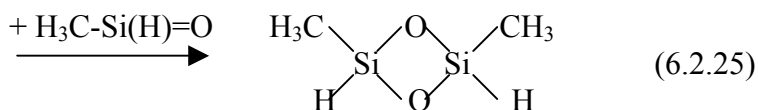
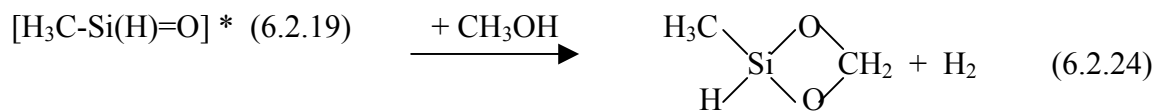
Αντίστοιχα για την αντίδραση  $\text{Si} + \text{CH}_3\text{OH}$ , ο σχηματισμός του  $\text{H}_3\text{C-Si(H)=O}$  είναι εξώθερμη διεργασία κατά 409,18 kJ/mol. Ομοίως ο σχηματισμός του  $\text{H}_2\text{C=Si(H)OH}$  είναι εξώθερμη διεργασία κατά 358,62 kJ/mol, ενώ τέλος ο σχηματισμός του κυκλικού  $\text{CH}_2(\text{O})\text{SiH}_2$  είναι εξώθερμη διεργασία κατά 302,2 kJ/mol. Επίσης ο σχηματισμός του ενδιάμεσου συμπλόκου  $\text{H}_3\text{CO(H)Si}$  είναι ενδόθερμη διεργασία κατά 16,39 kJ/mol.

Είναι δυνατόν λοιπόν να θεωρηθεί με ασφάλεια ότι τα συγκεκριμένα ενδιάμεσα σύμπλοκα με τις μικρότερες ενέργειες σχηματισμού, είναι αυτά που σχηματίζονται μέσα στον αντιδραστήρα κατά κύριο λόγο αν όχι αποκλειστικά. Γι' αυτό το λόγο και με απώτερο σκοπό την ταυτοποίηση των τελικών προϊόντων που σχηματίζονται και εναποτίθεται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων της φωτοαποδόμησης  $\text{SiO}$  παρουσία  $\text{CH}_3\text{OH}$ , σχεδιάζονται στη συνέχεια πορείες των αντιδράσεων  $\text{SiO} + \text{CH}_3\text{OH}$  και  $\text{Si} + \text{CH}_3\text{OH}$  τις οποίες προκαλούν τα προϊόντα των πορειών 6.2.17 και 6.2.19 αντιστοίχως.

Το πρωτογενές προϊόν της πορείας 6.2.17 της αντίδρασης  $\text{SiO} + \text{CH}_3\text{OH}$  μπορεί στη συνέχεια να πραγματοποιεί τις ακόλουθες δευτερογενείς αντιδράσεις:



Αντίστοιχα η πορεία 6.2.19 της αντίδρασης  $\text{Si} + \text{CH}_3\text{OH}$  μπορεί να εξελιχθεί ως ακολούθως:



Στη συνέχεια διερευνάται το αν κάποιες τουλάχιστον από τις παραπάνω ενώσεις μπορούν να συσχετιστούν με την εικόνα των ληφθέντων φασμάτων υπερύθρου και μάζας. Με άλλα λόγια εξετάζεται το κατά πόσο οι χημικοί δεσμοί στους οποίους αποδίδονται οι κορυφές απορρόφησης στα φάσματα υπερύθρου των στερεών εναποθέσεων (Πίνακας 6Α), ανταποκρίνονται στους χημικούς δεσμούς που περιέχονται στα προϊόντα που προβλέφθηκαν παραπάνω. Στον Πίνακα 6Δ αντιστοιχίζονται οι περισσότερες απορροφήσεις του φάσματος υπερύθρου (Φάσμα 5.1) των στερεών εναποθέσεων της φωτοαποδόμησης SiO παρουσία CH<sub>3</sub>OH με ομάδες δεσμών που ελήφθησαν αυτούσιες από τις δομές των προϊόντων που σχεδιάστηκαν προηγουμένως θεωρητικά. Συγκεκριμένα, οι δεσμικές ομάδες των προϊόντων αυτών όπως οι: (OH)Si-CH<sub>3</sub> [Προϊόντα (6.2.21), (6.2.22)], (H<sub>3</sub>C)Si-OH [Προϊόντα (6.2.21), (6.2.22)], Si-O-Si [Προϊόντα (6.2.22), (6.2.25)], (Si)O-CH<sub>2</sub> [Προϊόντα (6.2.21), (6.2.24)], (CH<sub>2</sub>)O-Si [Προϊόντα (6.2.21), (6.2.24)], (H)Si-CH<sub>3</sub> [Προϊόντα (6.2.24), (6.2.25)], (H<sub>3</sub>C)Si-H [Προϊόντα (6.2.24), (6.2.25)], (O)C-H<sub>2</sub> και (Si)C-H<sub>3</sub> [Όλα τα στερεά εκτός του (6.2.7)] και τέλος (Si)O-H [Προϊόντα (6.2.21), (6.2.22)] μπορούν να αποδοθούν στις κορυφές απορρόφησης: 806 cm<sup>-1</sup> ((OH)Si-CH<sub>3</sub>), 880 cm<sup>-1</sup> ((H<sub>3</sub>C)Si-OH), 1018 cm<sup>-1</sup> (Si-O-Si), 1033 cm<sup>-1</sup> ((Si)O-CH<sub>2</sub>), 1060 cm<sup>-1</sup> ((CH<sub>2</sub>)O-Si), 1263 cm<sup>-1</sup> (πολλαπλή) ((H)Si-CH<sub>3</sub>), 2245 cm<sup>-1</sup> ((H<sub>3</sub>C)Si-H), 2963 cm<sup>-1</sup> ((O)C-H<sub>2</sub>), (Si)C-H<sub>3</sub>) και 3400 cm<sup>-1</sup> ((Si)O-H) αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί πως το προϊόν SiO<sub>2</sub> (6.2.7) είναι σχεδόν σίγουρα υπάρχον στα τελικά πειραματικά προϊόντα λόγω της σύστασης της δομής του στόχου SiO. Η χαρακτηριστική του κορυφή (του δεσμού Si=O) περιλαμβάνεται στην ευρεία κορυφή

απορρόφησης μεταξύ 1000 και 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Όπως φαίνεται, το φάσμα υπερύθρου των εναποθέσεων ανταποκρίνεται πλήρως στις δομές των προϊόντων που περιγράφηκαν.

Το φάσμα μάζας στα 19eV (Φάσμα 5.3) που ελήφθη για τα συνολικά προϊόντα (στερεά και αέρια) από το βασικό πείραμα της φωτοαποδόμησης SiO παρουσία  $\text{CH}_3\text{OH}$ , παρουσιάζει εκτός των ισχυρών κορυφών που αντιστοιχούν σε αέριες ενώσεις και αναλύονται στην Παράγραφο 6.3.1, και κάποιες με ελάχιστη ένταση που αντιστοιχούν σε μεγάλα μοριακά βάρη. Στον πίνακα αποδόσεων των κορυφών του φάσματος μάζας (Πίνακας 6E), οι κορυφές στα 73, 105 και 117 m/z, αποδίδονται ως εξής:

Κορυφή 73 m/z ► θραύσμα  $:\text{Si}(\text{O}_2)\text{CH}^+$  του μορίου (6.2.24)

Κορυφή 105 m/z ► θραύσμα  $\text{CH}_3(\text{OH})\text{Si}(\text{O}_2)\text{CH}^+$  του μορίου (6.2.21)

Κορυφή 105m/z ► θραύσμα  $:\text{Si}(\text{O}_2)\text{Si}^+\text{OH}$  του μορίου (6.2.22)

Κορυφή 105m/z ► θραύσμα  $\text{H}_3\text{C}(\text{H})\text{Si}(\text{O}_2)\text{SiH}^+$  του μορίου (6.2.25)

Κορυφή 117m/z ► θραύσμα  $\text{H}_3\text{CSi}(\text{O}_2)\text{SiCH}_2^+$  του μορίου (6.2.25)

Οι παρατηρήσεις αυτές συνιστούν μια επιπλέον ισχυρή ένδειξη ότι στις στερεές εναποθέσεις κυριαρχούν διαμορφώσεις που προέρχονται από τις πιο ευνοημένες πορείες ως προς την ενθαλπία αντίδρασης, τις 6.2.24 και 6.2.25 της αντίδρασης  $\text{Si} + \text{CH}_3\text{OH}$ .

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι πορείες της αντίδρασης  $\text{Si} + \text{CH}_3\text{OH}$  είναι πολύ πιο εξώθερμες από ότι οι πορείες της αντίδρασης  $\text{SiO} + \text{CH}_3\text{OH}$ . Θα υπάρχουν λοιπόν πιθανότατα σε μεγαλύτερο ποσοστό στις δημιουργούμενες στερεές εναποθέσεις των πειραμάτων οι διαμορφώσεις που ανταποκρίνονται στα προϊόντα των αντιδράσεων μεταξύ Si και  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Όσον αφορά τον λόγο SiH/SiO (βαθμό υδρογόνωσης) στις τελικές στερεές εναποθέσεις που παρουσιάζει ξεχωριστό ενδιαφέρον, φαίνεται ότι μόνο οι πορείες της αντίδρασης  $\text{Si} + \text{CH}_3\text{OH}$  οδηγούν σε δευτερογενή προϊόντα που περιλαμβάνουν δεσμούς Si-H.

Συνεπώς τόσο η συγκέντρωση των τελικών προϊόντων όσο και το ποσοστό των σχηματιζόμενων υδρογονωμένων πυριτικών ομάδων, θα μπορούσαν να αυξάνονται αν η φωτοαποδόμηση στόχευε αντί σε στερεό άμορφο SiO, σε στερεό άμορφο Si.

### 6.2.2 Φωτοαποδόμηση Si παρουσία CH<sub>3</sub>OH

Το φάσμα υπερύθρου των στερεών εναποθέσεων από την φωτοαποδόμηση Si παρουσία CH<sub>3</sub>OH (Φάσμα 5.6) περιλαμβάνει σχεδόν τις ίδιες κορυφές απορρόφησης με αυτό των στερεών εναποθέσεων από φωτοαποδόμηση SiO παρουσία CH<sub>3</sub>OH με κάποιες κορυφές απορρόφησης ελάχιστα μετατοπισμένες. Η ένταση των κορυφών εντούτοις, φαίνεται να διαφέρει σημαντικά για τα δύο φάσματα.

Για παράδειγμα στο πρώτο απουσιάζουν οι κορυφές που αποδίδονται σε δονήσεις του δεσμού (O-H), π.χ. στα 3400 cm<sup>-1</sup>, 3680 cm<sup>-1</sup>. Από τον αντίστοιχο πίνακα απόδοσής τους (Πίνακας 6ΣΤ) είναι φανερό πως όλοι οι δεσμοί και οι ομάδες που συνυπάρχουν στα προϊόντα είναι ταυτόσημες με όλες ανεξαιρέτως τις ομάδες που απαρτίζουν τα θεωρητικώς προβλεπόμενα προϊόντα των πορειών 6.2.24, 6.2.25 της αντίδρασης  $Si + CH_3OH$ . Ενδεικτικά αξίζει να σημειωθεί πως η απουσία υδροξυλικών ομάδων από τα τελικά προϊόντα του πειράματος αυτού όπως προκύπτει από το φάσμα συμφωνεί απόλυτα με τα θεωρητικώς προβλεπόμενα προϊόντα από τα οποία επίσης απουσιάζουν υδροξυλικές ομάδες. Αντίθετα στα προβλεπόμενα τελικά προϊόντα της αντίδρασης  $SiO + CH_3OH$  εμπεριέχονται υδροξυλικές ομάδες, κάτι που επιβεβαιώνεται από το φάσμα υπερύθρου των εναποθέσεων του αντίστοιχου πειράματος (Φάσμα 5.1).

Όπως αναφέρθηκε και στην Παράγραφο 5.1.4, με την σύγκριση των IR φασμάτων των στερεών εναποθέσεων για τα πειράματα φωτοαποδόμησης Si και SiO παρουσία CH<sub>3</sub>OH αντίστοιχα, παρατηρείται μια εμφανής αύξηση στην ένταση των βασικών κορυφών απορρόφησης για την πρώτη περίπτωση (Φάσμα 5.7). Το ποσοστό εναπόθεσης μετρημένο ως ένταση των αντίστοιχων κορυφών στην περίπτωση της φωτοαποδόμησης στόχου Si παρουσία CH<sub>3</sub>OH είναι εμφανώς αυξημένο.

Η φωτοαποδόμηση δηλαδή του Si σε ατμόσφαιρα αέριας CH<sub>3</sub>OH αποδίδει μεγαλύτερο ποσοστό εναποθέσεων μετρούμενο ως ένταση κορυφών απορρόφησης για τις δονήσεις του δεσμού SiO (1018 - 1090 cm<sup>-1</sup>). Εν προκειμένω η αύξηση αυτή είναι περίπου κατά 2,5 φορές στο φάσμα του πειράματος με Si (κόκκινο χρώμα) σε σχέση με το φάσμα του πειράματος με SiO (μπλε χρώμα). Επίσης και η ένταση των κορυφών απορρόφησης (αυθαίρετες μονάδες απορρόφησης) για τις δονήσεις του δεσμού Si-H (873-880 cm<sup>-1</sup>, 2245 cm<sup>-1</sup>) αυξάνεται αισθητά στην περίπτωση φωτοαποδόμησης του Si (Πίνακας 6Ζ).



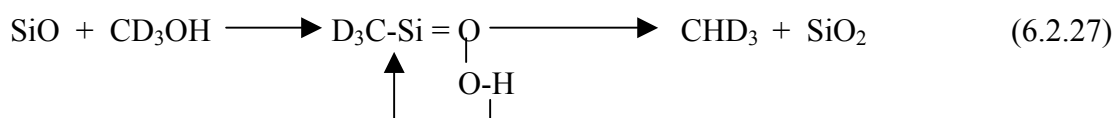
Το συμπέρασμα από την αντικατάσταση του στόχου φωτοαποδόμησης του SiO με Si είναι πως εν γένει ο σχηματισμός των μελετούμενων στερεών εναποθέσεων είναι πιο αποδοτικός, ενώ ειδικότερα το ποσοστό παραγωγής προϊόντων με δεσμούς πυριτίου – υδρογόνου που είναι και οι επιθυμητοί αυξάνεται αρκετά. Αυτό είναι ένα γεγονός που επιβεβαιώνει τελικά τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς των δυναμικών των αντιδράσεων των Si και SiO με CH<sub>3</sub>OH δεδομένου ότι οι αντιδράσεις του Si αποδείχθηκαν πιο εξώθερμες. Ως εκ τούτου τα προϊόντα τους στα οποία (και μόνο σ' αυτά) ενυπάρχουν οι δεσμοί Si-H όπως αναφέρθηκε πρωτίτερα, έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα να βρίσκονται σε μεγαλύτερο ποσοστό στο υλικό της εναπόθεσης.

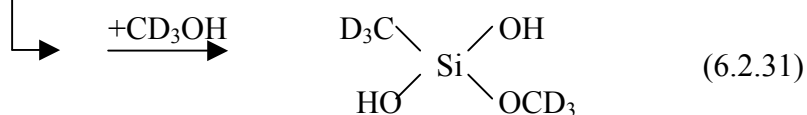
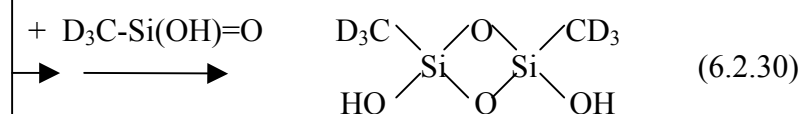
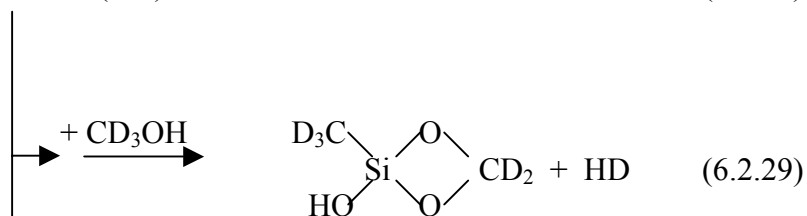
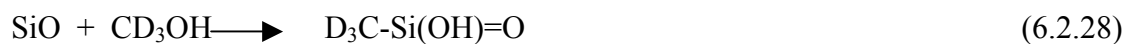
### 6.2.3 Φωτοαποδόμηση SiO παρουσία CD<sub>3</sub>OH

Η συγκριτική παρατήρηση των δύο φασμάτων υπερύθρου των εναποθέσεων από φωτοαποδόμηση SiO παρουσία CH<sub>3</sub>OH (Φάσμα 5.1) και παρουσία CD<sub>3</sub>OH (Φάσμα 5.8) για πειράματα που διεξήχθησαν υπό ταυτόσημες συνθήκες, οδηγεί καταρχάς στο συμπέρασμα ότι η εναπόθεση στην πρώτη περίπτωση είναι λίγο μεγαλύτερη (μετρημένη πάντα ως αύξηση στην ένταση της κορυφής που αντιστοιχεί στη δόνηση του δεσμού Si-O). Επίσης η ένταση της κορυφής Si-H είναι μικρότερη από την αντίστοιχη στο φάσμα εναποθέσεων σε CH<sub>3</sub>OH. Με λίγα λόγια η φωτοαποδόμηση SiO παρουσία CH<sub>3</sub>OH αποδίδει μεγαλύτερο ποσοστό εναποθέσεων, άρα η CH<sub>3</sub>OH είναι προτιμότερο αντιδραστήριο από την CD<sub>3</sub>OH. Το γεγονός αυτό ήταν και εξαρχής αναμενόμενο εφ' όσον ο δεσμός C-D ως γνωστόν είναι σχετικά ισχυρότερος από τον δεσμό C-H.

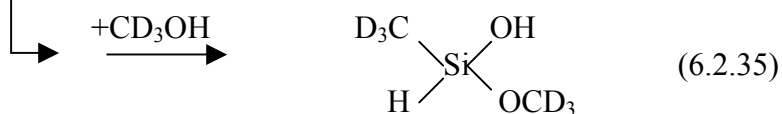
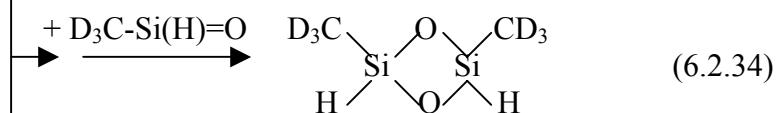
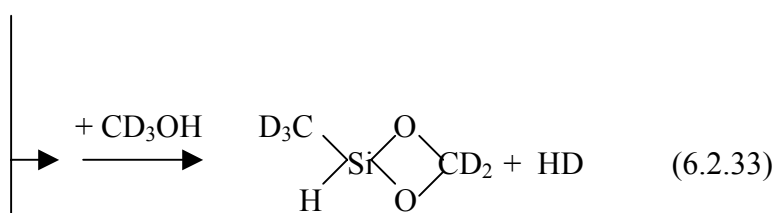
Είναι δυνατό συνεπώς να θεωρηθούν αντιδράσεις SiO + CD<sub>3</sub>OH και Si + CD<sub>3</sub>OH βασισμένες στην ίδια λογική με εκείνες της CH<sub>3</sub>OH που περιγράφηκαν προηγουμένως:

#### SiO + CD<sub>3</sub>OH





Si + CD<sub>3</sub>OH



Για λόγους συντομίας αναγράφονται μόνο οι αντιδράσεις οι οποίες συγκριτικά από τις πειραματικές ενδείξεις και τους υπολογισμούς φέρονται ως πιο πιθανές στην περίπτωση των πειραμάτων φωτοαποδόμησης SiO παρουσία CH<sub>3</sub>OH.

Ο χαρακτηρισμός των κορυφών απορρόφησης στο φάσμα των εναποθέσεων αποδεικνύει την ύπαρξη ομάδων με δεσμούς Si-H αλλά όχι με δεσμούς Si-D (δεν ανιχνεύονται στο φάσμα υπερύθρου). Όπως προκύπτει από τον πίνακα χαρακτηρισμού των κορυφών για τις στερεές εναποθέσεις του συγκεκριμένου πειράματος (*Πίνακας 6H*), όλες οι κορυφές αποδίδονται σε δονήσεις δεσμών οι οποίοι ενυπάρχουν και σε όλα ανεξαιρέτως τα προϊόντα των ανωτέρω αντιδράσεων. Συγκεκριμένα ανιχνεύονται στο φάσμα υπερύθρου απορροφήσεις στα 719 cm<sup>-1</sup>, 735 cm<sup>-1</sup>, 882 cm<sup>-1</sup>, 985 cm<sup>-1</sup>, 1070 cm<sup>-1</sup>, 1112 cm<sup>-1</sup>, 1131 cm<sup>-1</sup>, 1296 cm<sup>-1</sup>, 2077 cm<sup>-1</sup>, και 2240 cm<sup>-1</sup> που αποδίδονται στις δονήσεις των δεσμών: wagg(CD<sub>2</sub>), αντισυμμ. τάση(Si-C), κάμψη (Si-O), ν(C-O), d-παραμόρφωση (C-D<sub>3</sub>), ν(Si-O) και ν(Si=C), s-παραμόρφωση (C-D<sub>3</sub>), κάμψη (O-H), συμμετρ.τάση (C-D<sub>3</sub>) και τέλος d-τάση(C-D<sub>3</sub>) και ν(Si-H) αντιστοίχως.

Είναι φανερό ότι καμία από τις διαμορφώσεις αυτές δεν περιλαμβάνει τον δεσμό Si-D, πράγμα που δικαιολογεί την απουσία των απορροφήσεων του δεσμού αυτού και στο φάσμα. Γίνεται σαφές λοιπόν ότι το υδρογόνο που συμμετέχει στους δεσμούς με το πυρίτιο, όπως και στην περίπτωση των αντιδράσεων Si/SiO με CH<sub>3</sub>OH, είναι αυτό του υδροξυλίου και όχι κάποιο από αυτά του μεθυλίου. Είναι λοιπόν ασφαλές να συμπεράνουμε ότι στο σύστημα SiO – CD<sub>3</sub>OH λαμβάνουν χώρα αντίστοιχες αντιδράσεις με αυτές στο σύστημα SiO – CH<sub>3</sub>OH, ενώ το πείραμα φωτοαποδόμησης SiO παρουσία CD<sub>3</sub>OH αποδεικνύει τον μηχανισμό απόσπασης υδρογόνου ο οποίος και στην περίπτωση των αντιδράσεων με CH<sub>3</sub>OH γίνεται από το υδροξύλιο και όχι από το μεθύλιο.

### 6.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΟΛΥΦΩΤΟΝΙΚΗΣ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ CH<sub>3</sub>OH

#### 6.3.1 Φωτοαποδόμηση SiO παρουσία CH<sub>3</sub>OH

Όπως περιγράφηκε και στην Παράγραφο 5.2.1, το φάσμα υπερύθρου των αερίων προϊόντων της φωτοαποδόμησης SiO παρουσία CH<sub>3</sub>OH (*Φάσμα 5.9, Πίνακας 6Θ*) εκτός των αναμενόμενων κορυφών του μητρικού μορίου CH<sub>3</sub>OH το οποίο προφανώς παραμένει αδιάσπαστο σε κάποιο ποσοστό στον χώρο του αντιδραστήρα εμφανίζονται και χαρακτηριστικές κορυφές αερίων προϊόντων όπως μεθανίου (CH<sub>4</sub>), αιθυλενίου

(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ακετυλενίου (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) και υδρογόνου (H<sub>2</sub>)\*. Η ταυτότητα των αερίων αυτών επιβεβαιώθηκε χρησιμοποιώντας φασματομετρία μάζας (Φάσμα 5.3, Πίνακας 6Δ). Τα αέρια CO και CO<sub>2</sub> μπορούν να θεωρηθούν επίσης ως τελικά προϊόντα της φωτοδιάσπασης, ενώ και το H<sub>2</sub>O μπορεί να αποτελεί αφ' ενός προϊόν, αφ' ετέρου πρόσμιξη.

Το CH<sub>4</sub> αποδόθηκε ως προϊόν επίσης και στην πορεία 6.1.14 (αντίδραση SiO + CH<sub>3</sub>OH) που αναφέρθηκε προηγουμένως. Τα υπόλοιπα αέρια μπορούν να προέρχονται τόσο από διαδοχικές διασπάσεις του CH<sub>4</sub> όσο και από πιθανή φωτοδιάσπαση της CH<sub>3</sub>OH.

### 6.3.2 Υπέρυθρη πολυφωτονική διάσπαση CH<sub>3</sub>OH

Συγκρίνοντας τα φάσματα υπέρυθρου (Φάσμα 5.10) του περιεχομένου του αντιδραστήρα μετά από πειράματα υπέρυθρης πολυφωτονικής διάσπασης της CH<sub>3</sub>OH (απουσία στερεού στόχου SiO) με τα φάσματα υπέρυθρου (Φάσμα 5.9) των αερίων προϊόντων της φωτοαποδόμησης SiO παρουσία CH<sub>3</sub>OH (για πειράματα υπό ίδιες συνθήκες -αρχική πίεση CH<sub>3</sub>OH, αριθμός παλμών laser-, (Φάσμα 5.6) παρατηρούμε ότι οι κορυφές που εμφανίζονται είναι σχεδόν ταυτόσημες και μάλιστα με παρόμοια ένταση.

Μια δεύτερη σημαντική παρατήρηση από τα πειράματα υπέρυθρης πολυφωτονικής διάσπασης της CH<sub>3</sub>OH αφ' ενός και φωτοαποδόμησης SiO παρουσία CH<sub>3</sub>OH αφ' ετέρου, είναι το γεγονός ότι το ποσοστό (%) κατανάλωσης (διάσπασης) υπολογισμένο ως λόγος (P<sub>τελ</sub>-P<sub>αρχ</sub>) / P<sub>τελ</sub> του αερίου είναι σχεδόν το ίδιο και για τα δύο είδη πειραμάτων. Ως P<sub>αρχ</sub> θεωρείται η πίεση (Torr) της CH<sub>3</sub>OH με την οποία τροφοδοτείται πριν από κάθε πείραμα, ενώ η P<sub>τελ</sub> αποτελεί την ολική πίεση όλων των αερίων (αδιάσπαστη CH<sub>3</sub>OH μαζί με αέρια προϊόντα) που συνυπάρχουν στον αντιδραστήρα μετά το πέρας κάθε πειράματος.

Διεξήχθη σειρά πειραμάτων με σταθερή P<sub>αρχ</sub> (50 Torr) μεθανόλης και για αυξανόμενο αριθμό εφαρμοζόμενων παλμών laser τόσο για την φωτοαποδόμηση SiO

\*Το φάσμα υπέρυθρου των αερίων προϊόντων από φωτοαποδόμηση SiO παρουσία CH<sub>3</sub>OH εμφανίζει όλες τις χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης της καθαρής CH<sub>3</sub>OH.

παρουσία CH<sub>3</sub>OH, όσο και ξεχωριστά για την υπέρυθρη πολυφωτονική διάσπαση CH<sub>3</sub>OH απουσία στόχου SiO. Στη συνέχεια υπολογίστηκε για κάθε πείραμα το ποσοστό διάσπασης (%) της αρχικής CH<sub>3</sub>OH και τα αποτελέσματα καταγράφονται στον Πίνακα 5Α. Υπό τις συνήθεις πειραματικές συνθήκες στην φωτοαποδόμηση στόχου SiO παρουσία CH<sub>3</sub>OH, το ποσοστό αυτό είναι περίπου 50%.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 5Α, το ποσοστό διάσπασης της CH<sub>3</sub>OH για τα δύο είδη πειραμάτων υπό εφαρμογή ίδιου αριθμού παλμών laser, είναι σχεδόν ταυτόσημο. Αυτό σημαίνει ότι ο κύριος τρόπος κατανάλωσης της CH<sub>3</sub>OH είναι η υπέρυθρη πολυφωτονική διάσπαση που υφίσταται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων φωτοαποδόμησης SiO παρουσία CH<sub>3</sub>OH, ενώ η συνεισφορά στην κατανάλωσή της των χημικών αντιδράσεων με τα αποσπώμενα σωματίδια του στόχου στις οποίες συμμετέχει, είναι πολύ μικρή. Άρα λοιπόν οι αέριες ενώσεις που σχηματίζονται στο βασικό πείραμα της φωτοαποδόμησης SiO παρουσία CH<sub>3</sub>OH οφείλονται σχεδόν αποκλειστικά στην καθ' αυτή φωτοδιάσπαση της CH<sub>3</sub>OH.

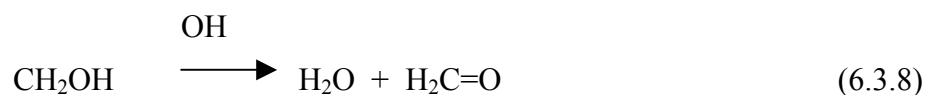
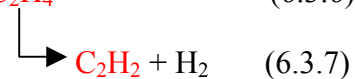
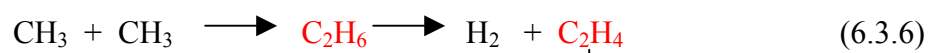
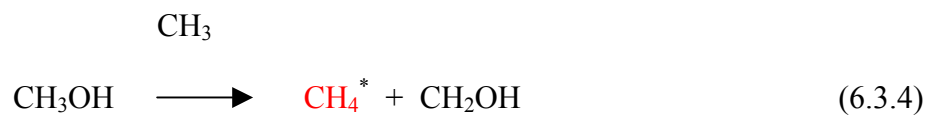
Μια δεύτερη παρατήρηση με βάση τον Πίνακα 5Α είναι ότι το ποσοστό φωτοδιάσπασης της CH<sub>3</sub>OH αυξάνεται ανάλογα με τον αριθμό των εφαρμοζόμενων παλμών laser.

Ακολούθως διευκρινίζονται όλοι οι πιθανοί μηχανισμοί φωτοδιάσπασης και επανασυνδυασμού των παραγόμενων ελεύθερων ριζών:

*Αντιδράσεις φωτοδιάσπασης*



*Δευτερογενείς αντιδράσεις*



\* Με κόκκινο δίνονται τα βασικά αέρια προϊόντα

### 6.4 ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΒΑΘΜΟΥ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΑΠΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

#### 6.4.1 Εξάρτηση από εστίαση

Παρατηρούμε ότι όταν η απόσταση του φακού εστίασης από την επιφάνεια του στόχου είναι ίση με την εστιακή απόσταση του φακού, δηλαδή 15 cm, επιτυγχάνεται η μέγιστη εναπόθεση οξειδίων του πυριτίου. Σε αυτήν την απόσταση η ενέργεια του laser απορροφάται πιο αποδοτικά από τον στόχο. Σε όλες τις υπόλοιπες περιπτώσεις ο παλμός απορροφάται σε μικρότερο ποσοστό από τον στόχο, όπως φαίνεται στο *Διάγραμμα 6.4*.

Αυτό σημαίνει κατ' επέκταση ότι σε απόσταση του φακού από τον στερεό στόχο ίση με την εστιακή απόσταση του συγκεκριμένου φακού, οι αντιδράσεις των εκτοξευομένων θραυσμάτων από τον στόχο με τα μόρια της μεθανόλης είναι πιο αποδοτικές (εφ' όσον η φωτοαποδόμηση του στόχου είναι πιο αποδοτική) και οδηγούν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις προϊόντων.

#### 6.4.2 Εξάρτηση από αριθμό παλμών laser

Από το *Διάγραμμα 6.5* προκύπτει το συμπέρασμα ότι τουλάχιστον στο εύρος των πιέσεων της αέριας  $\text{CH}_3\text{OH}$  οι οποίες επιλέχθηκαν για τροφοδοσία στον αντιδραστήρα, η συγκέντρωση των εναποθέσεων αυξάνεται γραμμικά με τον αριθμό των εφαρμοζόμενων παλμών

Έτσι λοιπόν η εξάρτηση της έντασης της κορυφής  $\nu(\text{Si-H})$  απεδείχθη επίσης γραμμική με τον αριθμό των παλμών ενώ ο σχετικός λόγος των εντάσεων των κορυφών των δύο δεσμών φαίνεται σταθερός ως προς την αύξηση των παλμών (*Διάγραμμα 6.6*).

Η αύξηση της συγκέντρωσης των εναποτιθέμενων προϊόντων ανάλογα με την αύξηση των παλμών του laser σημαίνει πως όση περισσότερη ενέργεια λαμβάνει το σύστημα, τόσο πιο αποδοτικός είναι ο σχηματισμός των επιθυμητών προϊόντων. Το *Διάγραμμα 6.6* αποδεικνύει πως ο σχετικός λόγος των σχηματιζόμενων δομών με δεσμούς SiH ως προς τις δομές με SiO δεσμούς παραμένει σχετικά σταθερός με την αύξηση αυτή, πράγμα που σημαίνει πως η απορρόφηση μεγαλύτερου συνολικού ποσού ενέργειας από το σύστημα επιδρά περισσότερο στην αποδοτικότητα των αντιδράσεων

και λιγότερο στην αρχική φωτοαποδόμηση δεδομένου ότι αυξάνονται αναλογικά οι ομάδες με δεσμούς Si-H, οι οποίες αποτελούν προϊόντα αντιδράσεων αποκλειστικά.

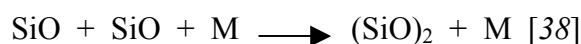
### 6.4.3 Εξάρτηση από αρχική πίεση της CH<sub>3</sub>OH

Στην φωτοαποδόμηση SiO παρουσία μεθανόλης, παρατηρήσαμε επίσης την αντίδραση των δύο θραυσμάτων με την μεθανόλη πέραν του μηχανισμού δημιουργίας συσσωματωμάτων. Από τα Διαγράμματα 6.7 και 6.8 προκύπτει ότι και για τις δύο κορυφές (της δόνησης των δεσμών Si-O, Si-H) υπάρχει μια παραβολική εξάρτηση από την πίεση της CH<sub>3</sub>OH που εμφανίζει ένα μέγιστο. Η πίεση στο σημείο αυτό βρίσκεται στο εύρος ~ 60-70 Torr και για τις δύο καμπύλες. Αυτό σημαίνει ότι για τις πιέσεις αυτές επιτυγχάνεται το μέγιστο ποσοστό εναπόθεσης.

Η παρατηρούμενη αρχική αύξηση της συγκέντρωσης των εναποθέσεων με την αύξηση της πίεσης μέχρι μιας οριακής μέγιστης τιμής, μπορεί να αποδοθεί στη μεγαλύτερη απόδοση των αντιδράσεων μεταξύ SiO/Si και CH<sub>3</sub>OH στην αέρια φάση.

Για μεγαλύτερες πιέσεις CH<sub>3</sub>OH, προκαλείται δονητική αποδιέγερση των πρωτογενών διεγερμένων προϊόντων (σιλανόνες) της αντίδρασης, με συνέπεια τη μείωση της απόδοσης των δευτερογενών αντιδράσεων, που οδηγούν στον σχηματισμό των εναποθέσεων.

Παράλληλα, η CH<sub>3</sub>OH δευτερευόντως ενισχύει αντιδράσεις επανασύνδεσης μεταξύ των εκτοξευομένων θραυσμάτων, λειτουργώντας η ίδια ως τρίτο σώμα, και οδηγώντας έτσι στον σχηματισμό συσσωματωμάτων ως εξής:



Αυξανομένης λοιπόν της πίεσης της CH<sub>3</sub>OH, θα ενισχύονται πιθανότατα έως ένα όριο και οι αντιδράσεις αυτού του είδους, οδηγώντας επαγωγικά και σε μεγαλύτερης συγκέντρωσης εναποτιθέμενα προϊόντα που προέρχονται από τέτοιου είδους αντιδράσεις.

Αντιθέτως η CH<sub>3</sub>OH υπό μεγάλη πίεση προκαλεί έντονη παρεμπόδιση της κίνησης των εκτοξευομένων θραυσμάτων και ταχεία θερμική ισορροπία με αποτέλεσμα λιγότερα συσσωματώματα να προσεγγίζουν το υπόστρωμα. Η παρατηρούμενη λοιπόν



πτώση της συγκέντρωσης των εναποθέσεων με την αύξηση της πίεσης της  $\text{CH}_3\text{OH}$  από ένα όριο και μετά είναι αναμενόμενη και προβλέπεται. Εξ' άλλου, σύμφωνα με τη θεωρία της δυναμικής εξάπλωσης του πλουμίου της φωτοαποδόμησης με laser σε περιβάλλον αερίου, χαρακτηριστικά όπως οι χρόνοι εξάπλωσης, η ταχύτητα αλλά και οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα εξαρτώνται από την υπερκείμενη πίεση [17, 39, 79-85].

Προκειμένου να διερευνηθεί το αν η εξάρτηση της συγκέντρωσης των εναποθέσεων στο υπόστρωμα μετά την φωτοαποδόμηση  $\text{SiO}$  από την υπερκείμενη πίεση της  $\text{CH}_3\text{OH}$  έχει αυτά τα χαρακτηριστικά για την παρουσία οποιουδήποτε αερίου, ή αν αυτή οφείλεται αποκλειστικά στις χημικές αντιδράσεις που το υπερκείμενο αέριο προκαλεί με τα διάφορα σωματίδια της φωτοαποδόμησης, διεξήχθη σειρά πειραμάτων φωτοαποδόμησης  $\text{SiO}$  παρουσία ενός αδρανούς αερίου του  $\text{Ar}$ , σε διαφορετικές πιέσεις.

Όπως προκύπτει από το *Διάγραμμα 6.9*, η εξάρτηση της συγκέντρωσης των εναποθέσεων από την πίεση του υπερκείμενου αερίου  $\text{Ar}$  έχει παρόμοια χαρακτηριστικά με αυτήν για την  $\text{CH}_3\text{OH}$ , με βασική διαφορά τις αντίστοιχες εντάσεις των εναποθέσεων που είναι αρκετά μικρότερες στην περίπτωση του  $\text{Ar}$ .

Συμπερασματικά, αυξανόμενης της πίεσης της  $\text{CH}_3\text{OH}$  μέχρι ενός σημείου, η συγκέντρωση των εναποθέσεων αυξάνεται κυρίως λόγω των διμοριακών αντιδράσεων στις οποίες συμμετέχει και οι οποίες όπως ήδη αποδείχθηκε είναι κυρίαρχες στην δημιουργία των στερεών εναποθέσεων. Δευτερευόντως όπως προέκυψε από σχετικά πειράματα φωτοαποδόμησης  $\text{SiO}$  παρουσία  $\text{Ar}$ , η  $\text{CH}_3\text{OH}$  υποβοηθά έως μια οριακή πίεση τις αντιδράσεις επανασύνδεσης όπως και κάθε αέριο.

Πάνω από μια ορισμένη πίεση, τα πρωτογενή προϊόντα των διμοριακών αντιδράσεων του  $\text{SiO}$  και του  $\text{Si}$  με την  $\text{CH}_3\text{OH}$  αποδιεγείρονται και έτσι η απόδοση των αντιδράσεων μειώνεται όπως και η συγκέντρωση των εναποθέσεων. Όπως όμως διαπιστώθηκε και με τα αντίστοιχα πειράματα με  $\text{Ar}$ , η υψηλή υπερκείμενη πίεση της αέριας  $\text{CH}_3\text{OH}$  παρεμποδίζει την κίνηση των συσσωματωμάτων προς το υπόστρωμα με αποτέλεσμα μικρότερης συγκέντρωσης τελικές στερεές εναποθέσεις.

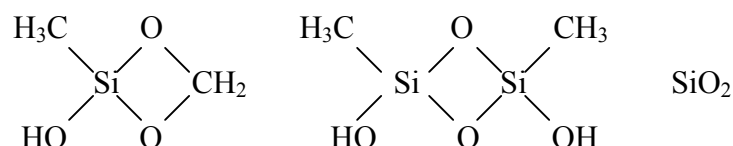
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκαν οι αντιδράσεις του μονοξειδίου του πυριτίου SiO και του ατομικού πυριτίου Si με CH<sub>3</sub>OH στην αέρια φάση και σε θερμοκρασία δωματίου. Η παραγωγή μονοξειδίου του πυριτίου (SiO) και του ατομικού πυριτίου (Si) πραγματοποιήθηκε με την διεργασία της φωτοαποδόμησης στερεών στόχων SiO και Si υπό την επίδραση ενός laser CO<sub>2</sub>.

Συγκεκριμένα προσδιορίστηκε ο χημικός μηχανισμός που οδηγεί στον σχηματισμό των στερεών εναποθέσεων, με την υπέρυθη φασματοσκοπική ανάλυση (FTIR) των στερεών εναποθέσεων, την φασματομετρία μάζας των πτητικών τελικών προϊόντων, καθώς και με διεξαγωγή θεωρητικών υπολογισμών.

Από την πειραματική και θεωρητική αυτή μελέτη προέκυψε ότι η πρωτογενής αντίδραση μεταξύ του SiO και της CH<sub>3</sub>OH οδηγεί κυρίως στον σχηματισμό της διεγερμένης σιλανόνης H<sub>3</sub>C-Si(OH)=O\*, καθόσον η αντίδραση αυτή είναι εξώθερμη κατά 239 kJ/mol ενώ το φράγμα ενεργοποίησης είναι μηδενικό. Τα υπόλοιπα πιθανά πρωτογενή προϊόντα της αντίδρασης αυτής είναι τα H<sub>3</sub>CO-Si(H)=O και κυκλο-H<sub>2</sub>C(O)Si(H)OH. Παρ' όλο που οι αντιδράσεις αυτές είναι ισχυρά εξώθερμες, έχουν υψηλό φράγμα ενεργοποίησης (λόγω μετακίνησης υδρογόνου) άρα είναι και λιγότερο ανταγωνιστικές.

Τα τελικά στερεά προϊόντα των εναποθέσεων είναι κατά κύριο λόγο τα εξής:

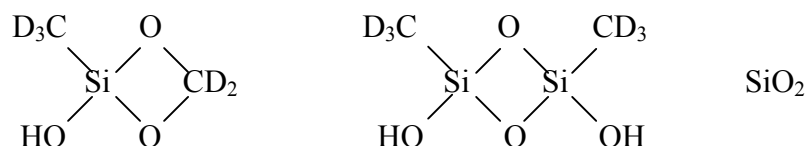


Τα προϊόντα αυτά προέκυψαν από δευτερογενείς αντιδράσεις της διεγερμένης σιλανόνης H<sub>3</sub>C-Si(OH)=O\* με μόρια CH<sub>3</sub>OH και με τον εαυτό της. Αυτό επιβεβαιώθηκε από τα πειράματα με CD<sub>3</sub>OH, όπου παρατηρήθηκε ο σχηματισμός της

## ΚΕΦ. 7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

---

αντίστοιχης δευτεριωμένης σιλανόνης  $D_3C-Si(OH)=O^*$  και των αντίστοιχων τελικών στερεών εναποθέσεων:



Τα φάσματα υπερύθρου των στερεών εναποθέσεων έδειξαν την ύπαρξη των ακόλουθων χαρακτηριστικών ομάδων:

$\{(OH)Si-CH_3\}$ ,  $\{Si-O-Si\}$ ,  $\{(Si)O-CH_2\}$ ,  $\{(H)Si-CH_3\}$ ,  $\{(O)CH_2\}$ ,  $\{(Si)CH_3\}$ ,  $\{(Si)OH\}$ .

Παρομοίως η πρωτογενής αντίδραση ατόμων πυριτίου  $Si$  με  $CH_3OH$  οδηγεί κυρίως στον σχηματισμό διεγερμένης σιλανόνης  $H_3C-Si(H)=O^*$ , καθόσον η αντίδραση αυτή είναι ισχυρά εξώθερμη κατά  $409,18 \text{ kJ/mol}$  και το φράγμα ενεργοποίησης είναι μηδενικό. Τα υπόλοιπα πιθανά προϊόντα της αντίδρασης αυτής είναι το  $H_2C=Si(H)OH$  και το κυκλο- $H_2C(O)SiH_2$ . Οι πορείες αυτές είναι επίσης ισχυρά εξώθερμες αλλά λόγω του υψηλού φράγματος ενεργοποίησης είναι λιγότερο ανταγωνιστικές.

Τα τελικά στερεά προϊόντα των εναποθέσεων είναι κατά κύριο λόγο τα εξής:



Τα προϊόντα αυτά προκύπτουν από δευτερογενείς αντιδράσεις της διεγερμένης σιλανόνης  $H_3C-Si(H)=O^*$  με μόρια  $CH_3OH$  και με τον εαυτό της.

Τα φάσματα υπερύθρου των στερεών εναποθέσεων έδειξαν την ύπαρξη των ακόλουθων χαρακτηριστικών ομάδων:

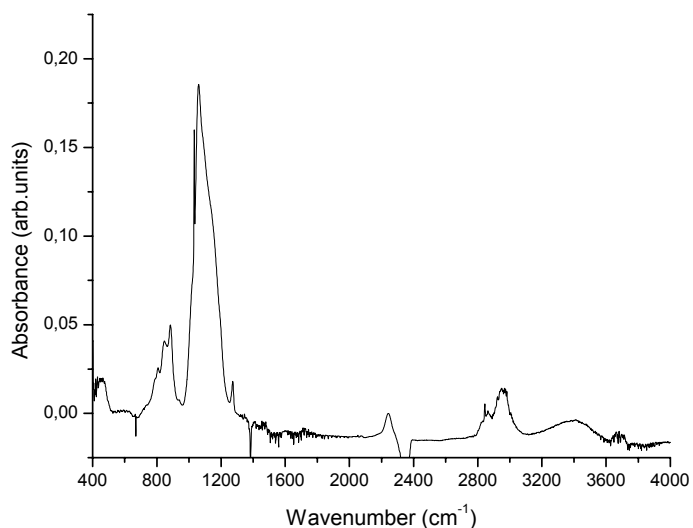
$\{\text{Si-O-Si}\}$ ,  $\{\text{(Si)O-CH}_2\}$ ,  $\{\text{(H)Si-CH}_3\}$ ,  $\{\text{(O)CH}_2\}$ ,  $\{\text{(Si)C-H}_3\}$ .

Τέλος, το ποσοστό των υδρογονοπυριτικών δεσμών στο σύνολο των δεσμών των τελικών στερεών προϊόντων (βαθμός υδρογόνωσης) που παρήχθησαν με την παρούσα διεργασία της φωτοαποδόμησης SiO παρουσία CH<sub>3</sub>OH με laser CO<sub>2</sub>, υπολογίστηκε περίπου 20%, ποσοστό αρκετά μεγάλο σε σύγκριση με το αντίστοιχο ποσοστό για προϊόντα που παρήχθησαν με άλλες τεχνικές ( $\leq 0,1$ ) [76, 77].

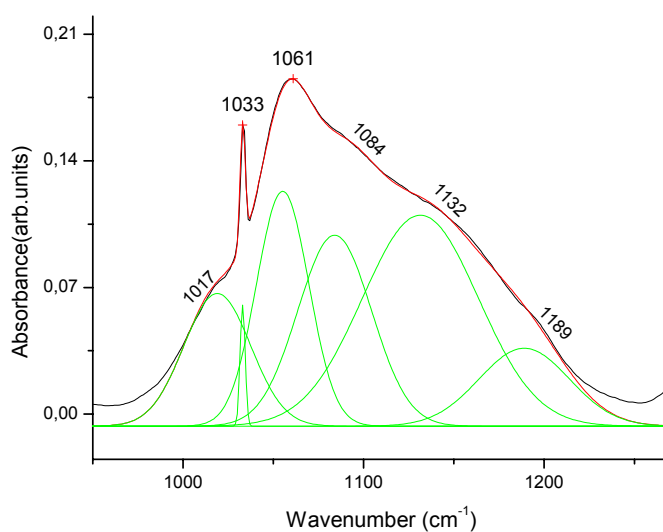
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΦΑΣΜΑΤΑ

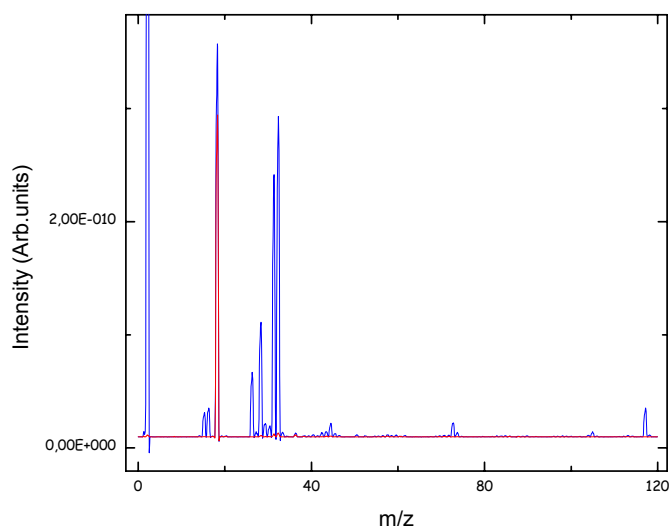
*Φάσμα 5.1 Φάσμα υπερόθρου στερεών εναποθέσεων από φωτοαποδόμηση SiO παρουσία 100 Torr αέριας CH<sub>3</sub>OH με εφαρμογή 240 παλμών laser*



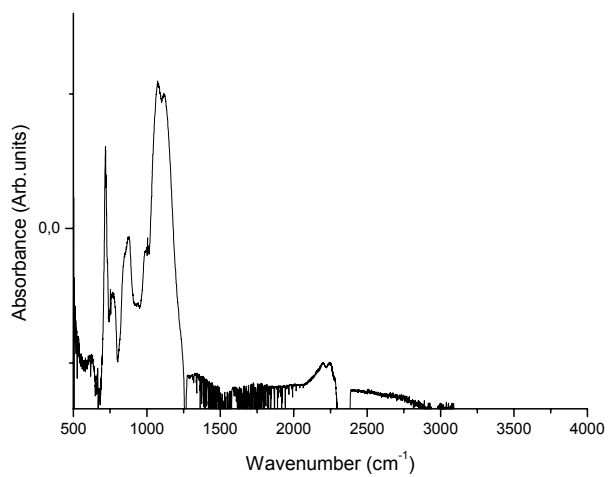
*Φάσμα 5.2 Αναλυμένο IR φάσμα στην ευρεία κορυφή απορρόφησης (1000-1190 cm⁻¹) του φάσματος 5.1*



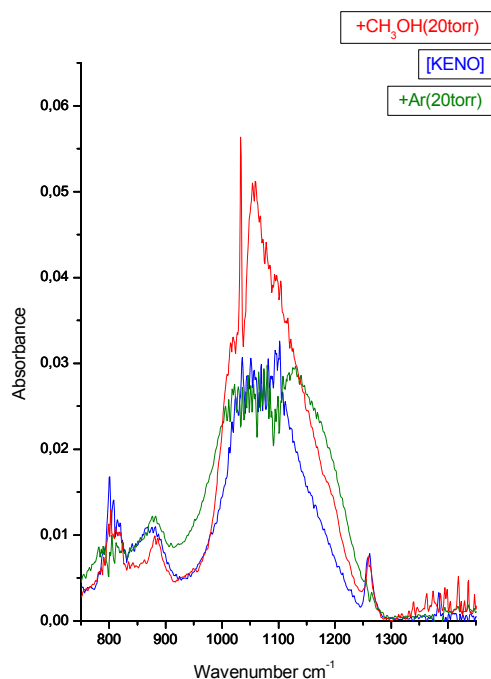
**Φάσμα 5.3 Φάσμα μάζας (19eV) συνολικών προϊόντων από φωτοαποδόμηση SiO παρουσία 75 Torr αέριας CH<sub>3</sub>OH με εφαρμογή 30 παλμών laser. (Σημ.: Το κόκκινο τμήμα αφορά το προϋπάρχον περιβάλλον του θαλάμου ιονισμού)**



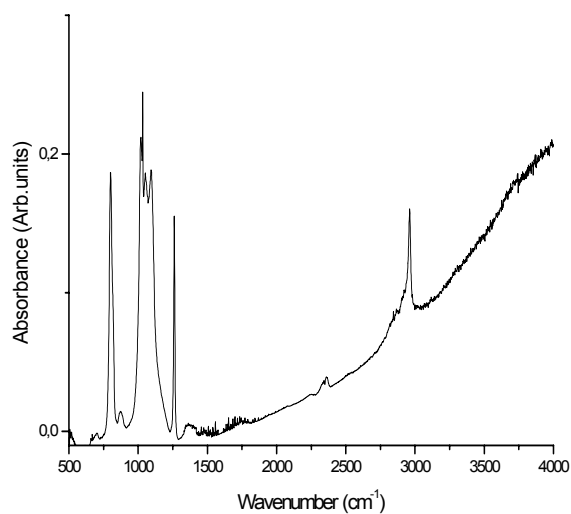
**Φάσμα 5.4 Φάσμα υπερόθρου στερεών εναποθέσεων από φωτοαποδόμηση SiO υπό κενό με εφαρμογή 100 παλμών laser**



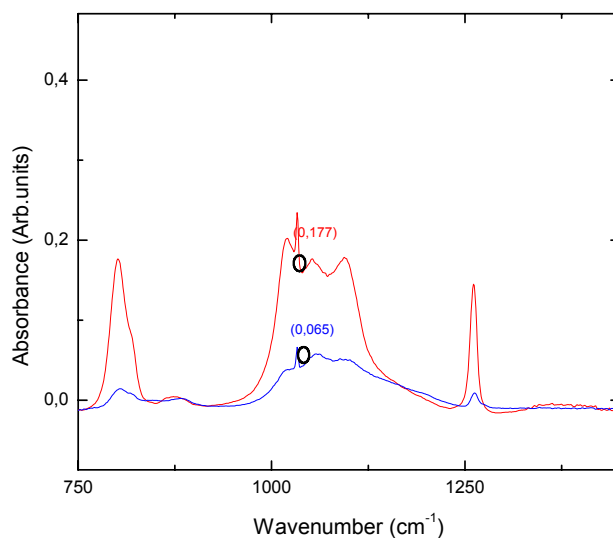
**Φάσμα 5.5** Σύγκριση τριών φασμάτων υπερόθρου στερεών εναποθέσεων από φωτοαποδόμηση SiO παρουσία 20 Torr αερίου Ar (πράσινο), παρουσία 20 Torr αέριας CH<sub>3</sub>OH (κόκκινο) και υπό κενό (μπλε) με εφαρμογή 30 παλμών laser στην περιοχή 750-1450 cm<sup>-1</sup>.



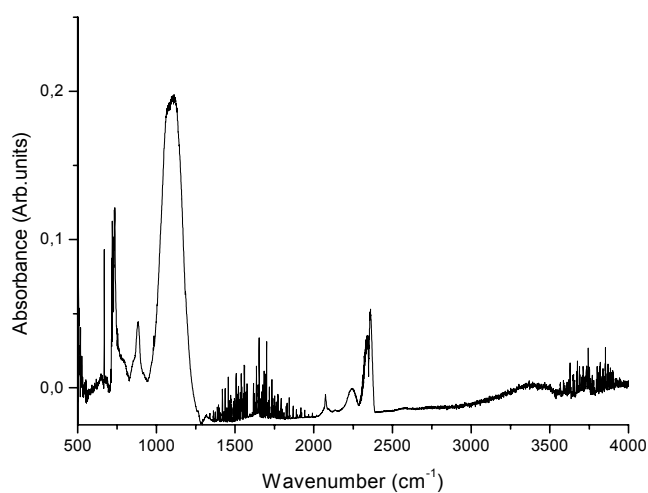
**Φάσμα 5.6** Φάσμα υπερόθρου στερεών εναποθέσεων από φωτοαποδόμηση Si παρουσία 50 Torr αέριας CH<sub>3</sub>OH με εφαρμογή 30 παλμών laser.



**Φάσμα 5.7** Σύγκριση της χαρακτηριστικής περιοχής στο υπέρυθρο των κορυφών που αποδίδονται στους κύριους δεσμούς των στερεών εναποθέσεων ( $700-1300\text{cm}^{-1}$ ) για φωτοαποδόμηση  $\text{SiO}$  (μπλε) και  $\text{Si}$  (κόκκινο) στόχου παρουσία  $50\text{ Torr CH}_3\text{OH}$  με εφαρμογή 30 παλμών laser.

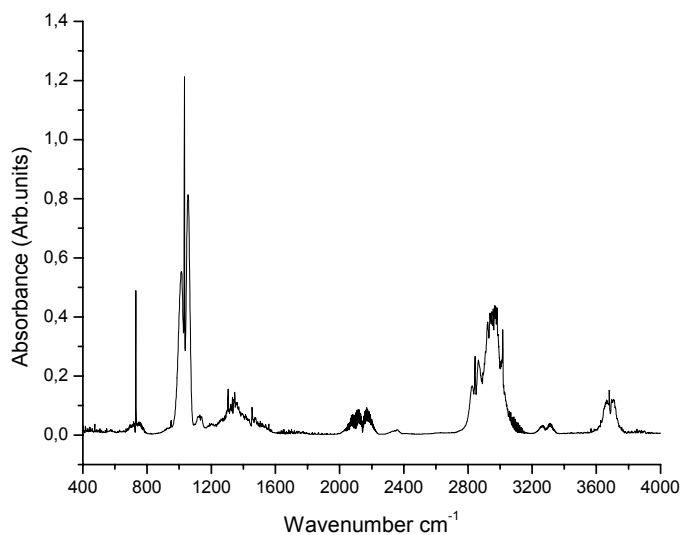


**Φάσμα 5.8** Φάσμα υπέρυθρου στερεών εναποθέσεων από φωτοαποδόμηση  $\text{SiO}$  παρουσία  $100\text{ Torr}$  αέριας  $\text{CD}_3\text{OH}$  με εφαρμογή 240 παλμών laser

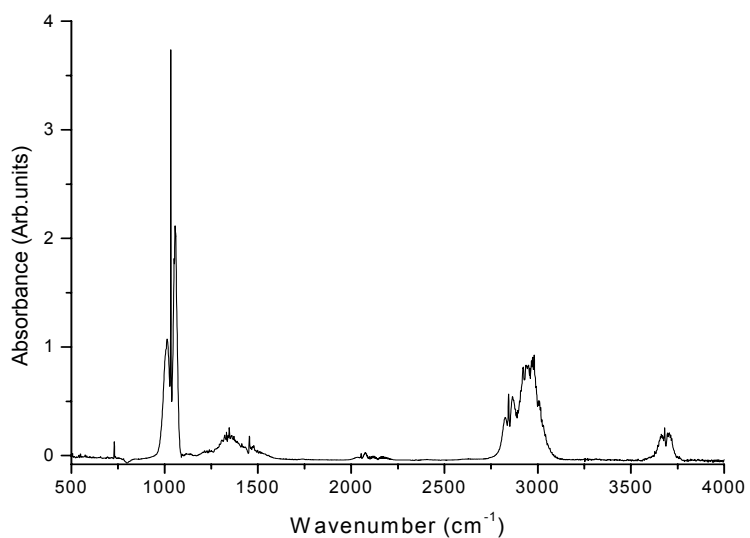




**Φάσμα 5.9** Φάσμα υπερόθρον αερίων προϊόντων από φωτοσποδόμηση SiO παρουσία 75 Torr αέριας CH<sub>3</sub>OH με εφαρμογή 30 παλμών laser



**Φάσμα 5.10** Φάσμα υπερόθρον αερίων προϊόντων από φωτοδιάσπαση 75 Torr αέριας CH<sub>3</sub>OH με εφαρμογή 30 παλμών laser



ΠΙΝΑΚΕΣ & ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ

Πίνακας 4 Α. Συγκρίσεις lasers αερίων

Τύπος Laser	Γραμμική Ενεργειακή πυκνότητα W/m	Μέγιστη Ισχύς W	Ποσοστό Ενεργειακής Απόδοσης
He-Ne	0.1	1	0.1
Argon	1-10	50	0.1
CO <sub>2</sub>	60-80	1200	15-20

Πίνακας 4B Σύγκριση πειραματικών τιμών ενθαλπίας σχηματισμού ( $\Delta H_f^0$ ) για διάφορα μόρια με αντίστοιχες τιμές που υπολογίστηκαν με βάση τέσσερα διαφορετικά επίπεδα θεωρίας.

Μόριο	$\Delta H_f^0$ (kJ/mol)				
	Πειραματικά Δεδομένα	B3LYP/6-311++G(3df,2p)	B3PW91/6-311++G(3df,2p)	B3P86/6-311++G(3df,2p)	BHandHLYP/6-31+G(d,p)
CH <sub>3</sub> OH	-201	-201,28	-199,9	-275,94	-127,17
SiO	-100,416	-78,62	-68,39	-92,78	16,92
SiO <sub>2</sub>	-305,4324	-253,05	-245,14	-287,21	-62,46
SiH	376,6625	364,37	373,54	358,3	371,29
SiH <sub>2</sub>	271,96	264,66	281,5	251,86	276,85
SiH <sub>3</sub>	200,5	188,23	198,75	158,45	193,74
SiH <sub>4</sub>	34,3	27,13	47,78	-7,22	30,98
H <sub>2</sub> SiSiH <sub>2</sub>	261	288,08	297,12	233,44	320
SiH <sub>3</sub> SiH <sub>3</sub>	80	80,97	99,62	11,05	87,97
H <sub>2</sub> SiCH <sub>2</sub>	187	195,71	201,78	132,54	249,18
H <sub>2</sub> SiO	-92	-89,48	-73,05	-121,9	5,37
CH <sub>3</sub> SiH	201,8	210,41	216,46	147,76	249,33
CH <sub>3</sub> SiH <sub>3</sub>	-29,1	-23,34	-13,18	-107,12	5,12
add SiCH <sub>3</sub> OH	Μη διαθέσιμη	265,11	275,56	191,56	349,46
add SiOCH <sub>3</sub> OH	Μη διαθέσιμη	-304,18	-284,27	-394,02	-140,19
CH <sub>2</sub> SiHOH	Μη διαθέσιμη	-109,9	-106,01	-194,55	6,65
CH <sub>3</sub> SiHO	Μη διαθέσιμη	-160,46	-155,72	-243,7	-41,82
cyc- CH <sub>2</sub> OSiH <sub>2</sub>	Μη διαθέσιμη	-53,48	-57,52	-145,35	57,08
HSiOOCH <sub>3</sub>	Μη διαθέσιμη	-410,9	-402,26	-510,04	-232,89
CH <sub>3</sub> SiOOH	Μη διαθέσιμη	-509,57	-507,29	-614,58	-332,83
cyc- CH <sub>2</sub> OSiH <sub>2</sub> O	Μη διαθέσιμη	-387,53	-393,46	-501,79	-234,32

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

**Πίνακας 5Α Ποσοστό κατανάλωσης CH<sub>3</sub>OH σε πειράματα φωτοαποδόμησης SiO με laser και σε πειράματα πολυφωτονικής διάσπασης CH<sub>3</sub>OH (απουσία στόχου SiO) με laser με σταθερή αρχική πίεση CH<sub>3</sub>OH (50 Torr) και για αύξοντα αριθμό εφαρμοζόμενων παλμών laser.**

Αριθμός παλμών laser	Φωτοαποδόμηση SiO με laser παρουσία 50 Torr CH <sub>3</sub> OH		Πολυφωτονική διάσπαση με laser 50 Torr CH <sub>3</sub> OH	
	Τελική πίεση στον αντιδραστήρα (Torr)	Ποσοστό κατανάλωσης CH <sub>3</sub> OH (%)	Τελική πίεση στον αντιδραστήρα (Torr)	Ποσοστό κατανάλωσης CH <sub>3</sub> OH (%)
20	69,6	28	67,6	26
30	77,6	35,6	77,6	35,6
50	99,2	49,6	101,6	50,8
80	118,4	57,7	120,8	58,6
100	123,2	59,4	133,6	62,6

**Πίνακας 6Α Απόδοση κορυφών στο IR φάσμα των στερεών εναποθέσεων από φωτοαποδόμηση SiO παρουσία CH<sub>3</sub>OH**

Κυματριθμός cm <sup>-1</sup>	Δόνηση δεσμού
430-460	rock (SiO)
806	ρ(Si - CH <sub>3</sub> )
845	δ(OSi-H), (Si <sub>2</sub> )SiH <sub>2</sub> , (Si)SiH <sub>3</sub> , (SiO <sub>2</sub> )SiH
880	δ(OSi-H), bend(Si - O)
941	(O <sub>2</sub> )SiH <sub>2</sub>
1018	ν (Si-O-Si)
1033	ν(O-C(H))
1060 (broad band)	ν(Si- O(CH <sub>2</sub> ))
1263	δ(Si - CH <sub>3</sub> )
2244	ν(H- Si(O))
2963	ν(C - H) [=CH <sub>2</sub> ] [-CH <sub>3</sub> ] [CH <sub>4</sub> ]
3400	ν(Si-OH)
3683	ν((CH <sub>3</sub> )O-) ν((H)O-H)

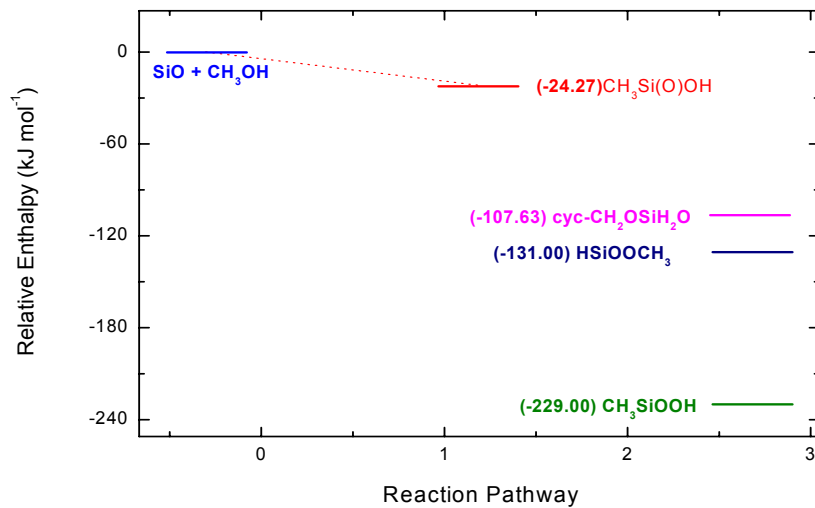
Πίνακας 6B Ενthalπίες σχηματισμού μορίων ( $\Delta H_f$ ) και ενέργειες δεσμών (BDE) μεταξύ ατόμων στα μόρια αυτά

	$\Delta H_f / \text{Kcal/mol}$	BDE / Kcal/mol
R-H		388-439
H-SiO	28.8	88
H	217.8	
R		
SiO	-101.1	
H-CH <sub>2</sub> OH	-200	409
CH <sub>3</sub> O-H	-200	436
CH <sub>3</sub>	146.3	
HOSiO	-313.5	
CH <sub>3</sub> O	14.6	
CH <sub>4</sub>	-74.8	
SiO <sub>2</sub>	-288	
CH <sub>2</sub> O	-108.7	
H <sub>2</sub> SiO	-98.2	
SiOH	-1.67	76.7
H-Si	376.2	70
Si	451.4	
H <sub>2</sub> Si	277	
OH	39	497

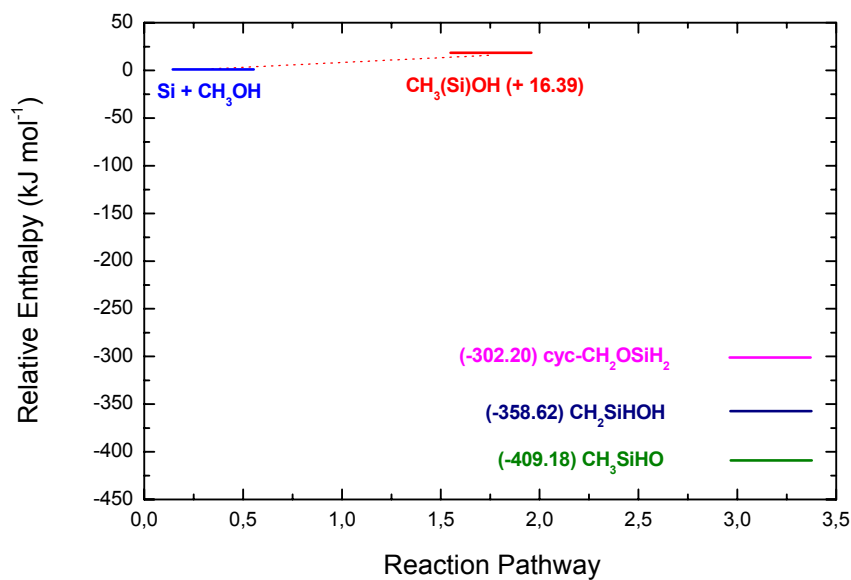
Πίνακας 6Γ Ενthalπίες αντίδρασης  $\Delta H_r$ , όπως υπολογίστηκαν θεωρητικά για τις πορείες των αντιδράσεων  $\text{SiO} + \text{CH}_3\text{OH}$  και  $\text{Si} + \text{CH}_3\text{OH}$

Αντίδραση	B3LYP
	$\Delta H_r^0$ (kJ/mol)
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{Si} \rightarrow \text{add SiCH}_3\text{OH}$	16,390641
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{Si} \rightarrow \text{CH}_2\text{SiHOH}$	-358,623374
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{Si} \rightarrow \text{CH}_3\text{SiHO}$	-409,182876
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{Si} \rightarrow \text{cyc-CH}_2\text{OSiH}_2$	-302,197472
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{SiO} \rightarrow \text{add SiOCH}_3\text{OH}$	-24,274141
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{SiO} \rightarrow \text{HSiOOCH}_3$	-130,996045
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{SiO} \rightarrow \text{CH}_3\text{SiOOH}$	-229,666449
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{SiO} \rightarrow \text{cyc-CH}_2\text{OSiH}_2\text{O}$	-107,625844

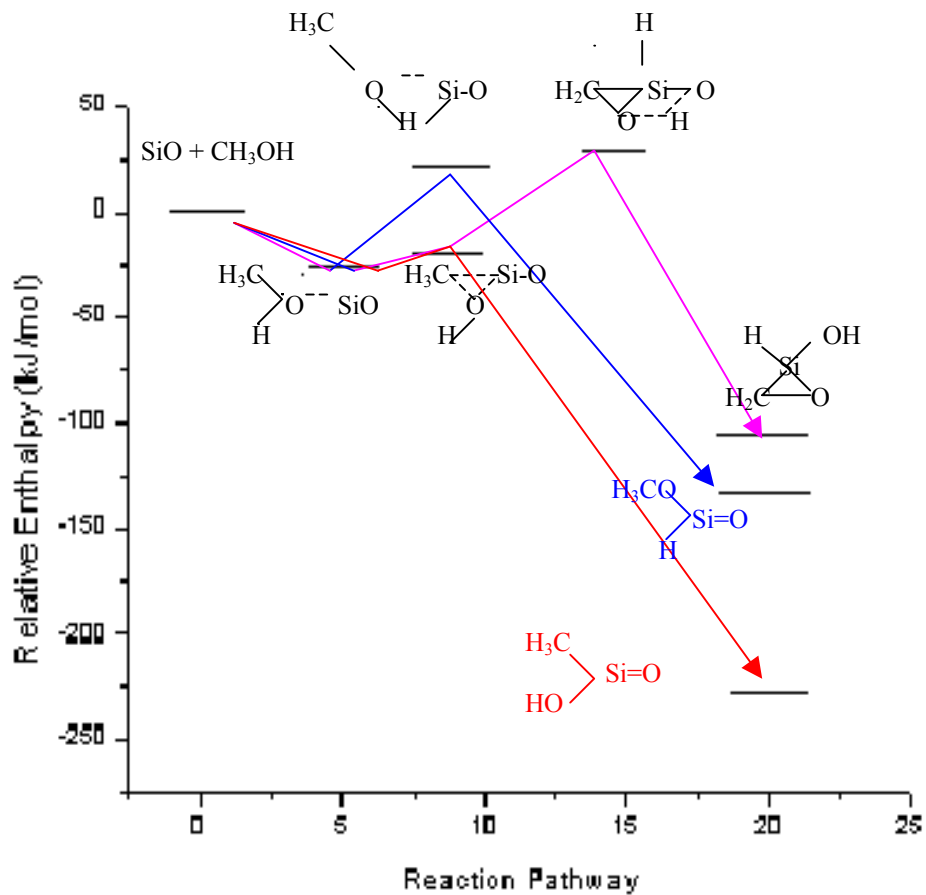
Διάγραμμα 6.1 Σχετικές ενθαλπίες των πρωτογενών προϊόντων της αντίδρασης  $\text{SiO} + \text{CH}_3\text{OH}$



Διάγραμμα 6.2 Σχετικές ενθαλπίες των πρωτογενών προϊόντων της αντίδρασης  $\text{Si} + \text{CH}_3\text{OH}$



Διάγραμμα 6.3 Ενεργειακή κατάταξη των τριών πορειών της αντίδρασης  $\text{SiO} + \text{CH}_3\text{OH}$  μέσω σχηματισμού ενδιάμεσων συμπλόκων.



**Πίνακας 6Α** Συσχέτιση των κορυφών από τον πίνακα 6Α και των δονήσεων των δεσμών που εμπεριέχονται στα προτεινόμενα προϊόντα

Κυματαριθμός ( $cm^{-1}$ )	Δόνηση δεσμού
806	(OH)Si-CH <sub>3</sub>
880	(H <sub>3</sub> C)Si-OH
1018	Si-O-Si
1033	(Si)O-CH <sub>2</sub>
1060	(CH <sub>2</sub> )O-Si
1263	(H)Si-CH <sub>3</sub>
2245	(H <sub>3</sub> C)Si-H
2963	(O)C-H <sub>2</sub> , (Si)C-H <sub>3</sub>
3400	(Si)O-H

**Πίνακας 6Ε** Απόδοση κορυφών στο MS φάσμα των συνολικών προϊόντων από φωτοαποδόμηση SiO παρουσία CH<sub>3</sub>OH

Κορυφές MS	Απόδοση	Κορυφές MS	Απόδοση
1	H <sup>+</sup>	31	CH <sub>2</sub> OH <sup>+</sup>
15	CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	32	CH <sub>3</sub> OH
16	CH <sub>4</sub>	44	CO <sub>2</sub>
18	H <sub>2</sub> O	73 vw*	cyc Si(O <sub>2</sub> )CH <sup>+</sup>
26	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	105vw	cyc (CH <sub>3</sub> ) SiH(O <sub>2</sub> )SiH <sup>+</sup>
28	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CO	117vw	cyc CH <sub>3</sub> Si(O <sub>2</sub> )SiCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>

\*vw: πολύ μικρή κορυφή

**Πίνακας 6ΣΤ** Χαρακτηριστικές κορυφές εναποθέσεων από φωτοαποδόμηση Si σε περιβάλλον CH<sub>3</sub>OH

Κυματαριθμός cm <sup>-1</sup>	Δόνηση Δεσμού
801	ρ(Si – CH <sub>3</sub> )
873	δ(OSi-H) bend(Si – O)
1020	ν(Si – O – Si),
1033	ν(O-C(H))
1261	δ(Si - CH <sub>3</sub> )
2242	ν(H- Si(O))
2961	ν(C – H) [=CH <sub>2</sub> ] [-CH <sub>3</sub> ] [CH <sub>4</sub> ]

**Πίνακας 6Ζ** Σύγκριση των εντάσεων των κορυφών απορρόφησης της δόνησης παραμόρφωσης (880 cm<sup>-1</sup>) και δόνησης τάσης (2245 cm<sup>-1</sup>) του δεσμού Si-H στο φάσμα υπερύθρου από φωτοαποδόμηση SiO παρουσία CH<sub>3</sub>OH με τις αντίστοιχες εντάσεις στο φάσμα υπερύθρου από φωτοαποδόμηση Si παρουσία CH<sub>3</sub>OH υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες.

SiO		Si	
Δόνηση Δεσμού	Απορρόφηση (Αυθ. Μονάδες)	Δόνηση Δεσμού	Απορρόφηση (Αυθ. Μονάδες)
δ(H-Si(O)) [880cm <sup>-1</sup> ]	0,0122	δ(H-Si(O) [873cm <sup>-1</sup> ]	0,0145
ν(H-Si(O))[2245cm <sup>-1</sup> ]	0,0053	ν(H-Si(O))[2245cm <sup>-1</sup> ]	0,0265



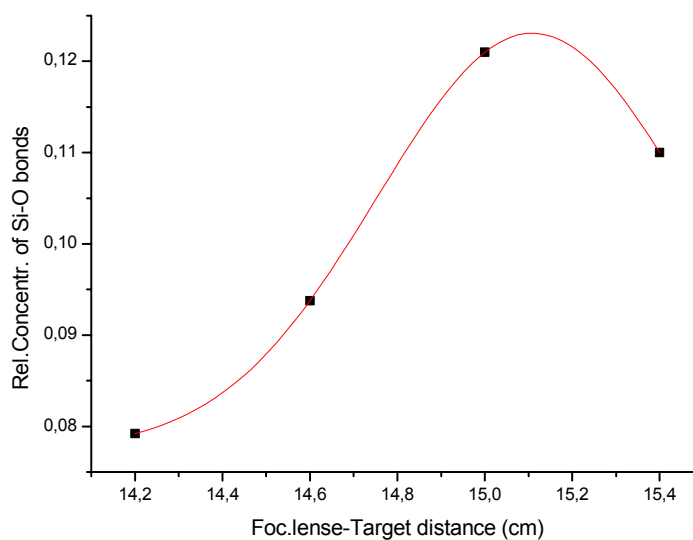
*Πίνακας 6Η Απόδοση κορυφών στο φάσμα υπερόθρου των στερεών εναποθέσεων από φωτοαποδόμηση SiO παρουσία CD<sub>3</sub>OH*

<i>Κυμαριθμός (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Δόνηση δεσμού</i>
719 s	CD <sub>2</sub> wagg [C <sub>2</sub> D <sub>4</sub> ]
735 s	SiC a-str [(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si=CD <sub>2</sub> ]
882 m	SiO bend, SiH δ
P 985	CO str
1112 vs	SiOstr, Si=C str [(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si=CD <sub>2</sub> ]
1070 vs	CD <sub>3</sub> d-def[C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> D <sub>3</sub> ], CD wagg [CHDO]
P 1296 w	OH bend
P 2077 m	CD <sub>3</sub> s-str
P 2240 m	CD <sub>3</sub> -d str [C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> D <sub>3</sub> ], SiH str, CD <sub>3</sub> d-str

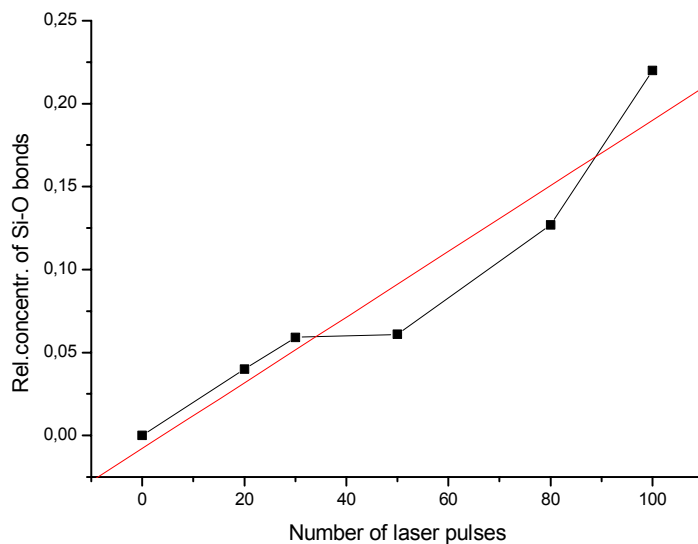
Πίνακας 6Θ Απόδοση κορυφών στο IR φάσμα των αερίων προϊόντων από φωτοαποδόμηση SiO παρουσία CH<sub>3</sub>OH

.Κυματαριθμός (cm <sup>-1</sup> )	Δόνηση δεσμού
730	C-H bend [C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ]
949	CH <sub>2</sub> wag [C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ]
1306	C-H def [CH <sub>4</sub> ]
2895	vw CH <sub>3</sub> s-str [C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ]
2988	vw CH <sub>2</sub> s-str [C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ]
3016	C-H str [CH <sub>4</sub> ]
3264	C-H str [C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ]
3318	C-H str [C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ]

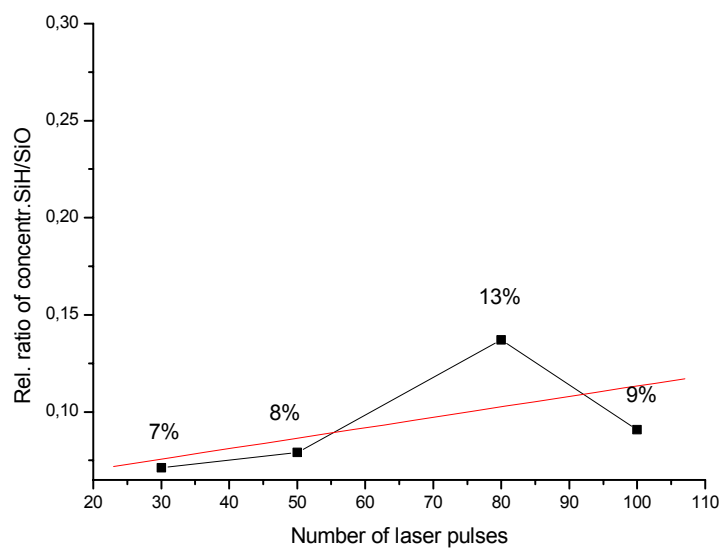
Διάγραμμα 6.4 Μεταβολή συγκέντρωσης εναποθέσεων (μετρημένη ως μεταβολή στην ένταση κορυφής της δόνησης του δεσμού ν(Si-O) στο IR φάσμα) συναρτήσει της απόστασης φακού εστίασης – στόχου SiO.



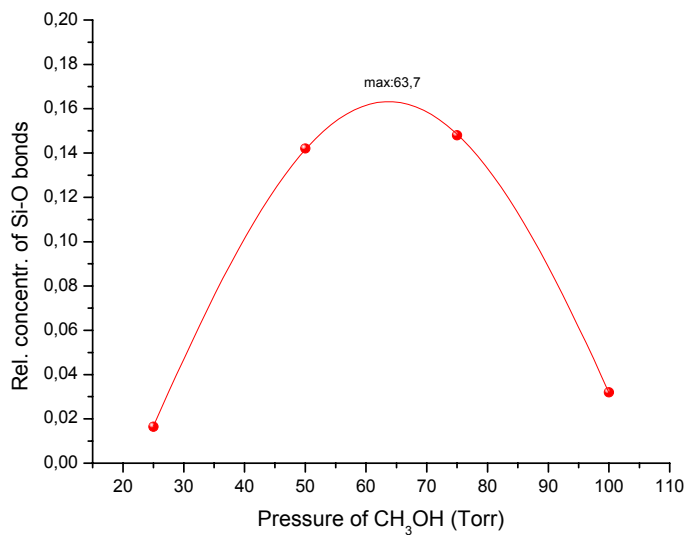
**Διάγραμμα 6.5** Αύξηση έντασης κορυφής απορρόφησης Si-O στο IR φάσμα των εναποθέσεων μετά την φωτοαποδόμηση και αντίδραση του SiO με 50 Torr CH<sub>3</sub>OH για αυξανόμενο αριθμό παλμών του laser CO<sub>2</sub>.



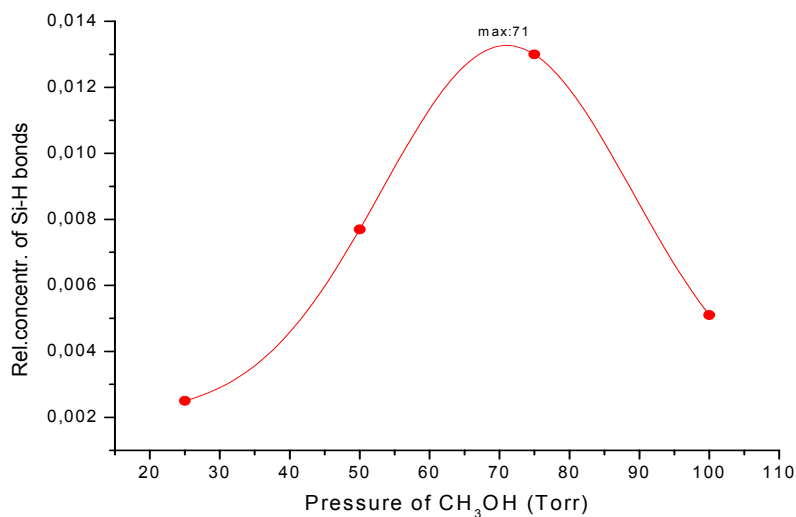
**Διάγραμμα 6.6** Μεταβολή στον λόγο των σχετικών εντάσεων των κορυφών  $\nu(\text{Si-H})/\nu(\text{Si-O})$  συναρτήσει της αύξησης των εφαρμοζόμενων παλμών laser CO<sub>2</sub>.



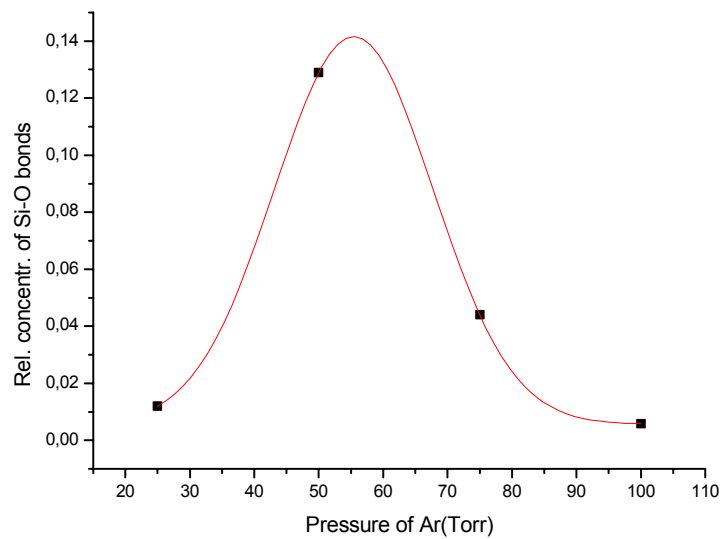
Διάγραμμα 6.7 Μεταβολή της έντασης της IR κορυφής του δεσμού  $\nu(\text{Si-O})$  συναρτήσει της πίεσης της  $\text{CH}_3\text{OH}$  (σειρά πειραμάτων με σταθερή εφαρμογή 80 παλμών laser).



Διάγραμμα 6.8 Μεταβολή της έντασης της IR κορυφής του δεσμού  $\nu(\text{Si-H})$  συναρτήσει της πίεσης της  $\text{CH}_3\text{OH}$  (σειρά πειραμάτων με σταθερή εφαρμογή 80 παλμών laser).



*Διάγραμμα 6.9 Μεταβολή της έντασης της IR κορυφής του δεσμού ν(Si-O) συναρτήσει της πίεσης του Ar (σειρά πειραμάτων με σταθερή εφαρμογή 80 παλμών laser).*



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Zachariah, M.; Tsang, W. *J. Phys. Chem.* 1995, **99**, 5308
2. Anagnostidou D.; Papadimitriou V.; Lazarou Y.G.; Papagiannakopoulos P. *Chem. Phys. Lett.* to be submitted
3. Kroto H.W. et al., *Nature* 1985, **318**, 162.
4. Bloomfield L.A. et al., *Phys. Rev. Lett.* 1985, **54**, 2246.
5. Werwa E., A.A. Seraphin, L.A. Chiu, C. Zhou, K.D. Kolenbrander, *Appl. Phys. Lett.* 1994, **64**, 1821.
6. Chen M., Zheng A., Lu H., Zhou M. *J. Phys. Chem. A* 2002, **106**, 3077
7. Murakami K., T. Makimura, N. Ono, T. Sakuramoto, A. Miyashita, O. Yoda, *Appl. Surf. Sci.* 127–129 1998 368
8. Drinek, J.Pola, Z.Bastl and J.Subrt, *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, **288**, 30
9. Andrews, L.; Wang, X. *J. Phys. Chem. A* 2002, **106**, 7696
10. Quandt, R. W.; Hershberger, J. F. *Chem. Phys. Lett.* 1993, **206**, 355.
11. Sumiyoshi, Y.; Tanaka, K.; Tanaka, T. *Appl. Surf. Sci.* 1994, **79/80**, 471.
12. Le H.C.; Dreyfus R.W.; Marine W.; Sentis M.; Movtchan I.A. *Appl. Surf. Sci.* 1996, **96-98**, 164
13. Coccia L.G.; Tyrrell G.C.; Boyd I.W. *Appl. Surf. Sci.* 1996, **109/110**, 413
14. Chen, M.; Zheng, A.; Lu H.; Zhou M. *J. Phys. Chem. A* 2002, **106**, 3077
15. Zhou M.; Chen M. *Chem. Phys. Lett.* 2001, **349**, 64
16. E.T. Schaschel, D.N.Gray and P.L.Timms, *J. Organometal. Chem.*, 1972, **35**, 69
17. V.Drinek, Z.Bastl, J.Subrt, A.Yabe and J.Pola, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 1800
18. Mawhinney, D.; Glass, J.; Yates, J. *J. Phys. Chem. B* 1997, **101**, 1202
19. Heaven, M.; Metha, G.; Buntine, M. *J. Phys. Chem.A* 2001, **105**, 1185
20. Alexander U.N.; King K.D.; Lawrance W.D. *J. Phys. Chem. A* 2002, **106**, 973
21. Koput J.; Dutkiewicz Z. *J. Phys. Chem. A* 2001, **105**, 8248
22. Torres R.; Martin M. *Appl. Surf. Sci.* 2002, **193**, 149
23. Beccera R.; Cannady J.P.; Walsh R. *J. Phys. Chem. A* 2002, **106**, 4922
24. J.Fan, J.B.Nicholas, S.D.Colson, L.Wang, “Structure&Bonding of SiO clusters” session B26.06

25. W.Donhäril, I.Elhofer, P.Wiede, U. Schubert, *J.Chem.Soc.Dalton* 1995, 2445“
26. L.Brewer and K.Edwards, *J.Phys.Chem.*, 1954, **58**, 351
27. R.F.Porter, W.A.Chupka, M.G.Inghram, *J.Phys.Chem.*, 1955, **23**, 216
28. J.S.Anderson and J.S.Ogden, *J.Phys.Chem.*, 1969, **51**, 4189
29. J.W.Hastie and R.H.Hauge, J.L.Margrawe, *Inorg.Chim.Acta*, 1969, **3**, 601
30. H.Schnockel, *Angew.Chem., Int.Ed.Engl.*, 1978, **17**, 616
31. H.Schnockel, *Z.Anorg.Alg.Chem.*, 1980, **460**, 37
32. H.Schnockel, *J.Mol.Struct.*, 1980, **65**, 115
33. W.N.Rowlands, A.D. Wilson, P.L.Timms, B.Mile, J.H.B. Chenier, J.A. Howard and H.A.Joly, *Inorg.Chim.Acta*, 1991, **189**, 189
34. A.P.Williams, R.J.VanZee and W.Weltner, *J.Am.Chem.Soc.*, 1996, **118**, 4498
35. R.J.Van Zee, C.A.Baumann and W.Weltner, *J.Chem.Phys.*, 1985, **82**, 3912
36. A.Songsasen and P.L.Timms, *J.Mater.Chem.*, 2000, **10**, 347
37. Papagiannakopoulos P., Lazarou Y. *Int. J. Chem. Kin.*, 1994, **26**, 857
38. R.Q.Zhang, T.S.Chu, H.F.Cheung, N.Wang and S.T.Lee, *Phys.Rev.B*, 2001, **64**, 113304-1
39. J.Muramoto, Y.Nakata, T.Okada and M.Maeda, *Appl.Surf.Sci.*, 1998, **127**, 373
40. P.J.McWhorter, “The Role of Nanotechnology in the Second Silicon Revolution”, *Draft of Testimony for the Committee on Science*, June 22/1999
41. V.Subramanian and K.C.Saraswat, *IEEE Trans.Electron Devices*, 1998, **45**, No8, 1690
42. Bateman J.E., Eagling R.D., Horrocks B.R., Houlton A. *J. Phys.Chem. B* 2000, **104**, 5557
43. Movtchan I.A., Marine W., Dreyfus R.W., Le H.C., Sentis M., Autric M. *Appl. Surf. Sci.* 1996, **96-98**, 251
44. “Microsemi announces alliance with Sterling Semiconductor to develop silicon carbide semiconductors” URL: “<http://www.microsemi.com/news/newsitem>.”

45. T.Tao and G.E.Maciel, *J.Am.Chem.Soc.*, 2000, **122**, 3118
46. N.Y.Kim and P.E.Laibnis, *J.Am.Chem.Soc.*, 1997, **119**, 2297
47. H.Cheng, R.Tamaki, R.M.Laine, F. Babonneau, Y.Chujo and D.R.Treadwell, *J.Am.Chem.Soc.*, 2000, **122**, 10063
48. Hollas M; “MODERN SPECTROSCOPY” Third Edition
49. D.Mc Quarrie, J.D. Simon “PHYSICAL CHEMISTRY”
50. C.N.Bandwell, E.M.McCash “FUNDAMENTALS OF MOLECULAR SPECTROSCOPY”
51. D.K.Evans “LASER APPLICATIONS IN PHYSICAL CHEMISTRY” [Chapter 2] S.L.Chin “Laser Beam transport”, [Chapter3] D.K.Evans, R.D.McAlpine and M.Ivanco, “Parametric dependencies and interactions in infrared laser-induced photochemistry”
52. Α.Κουρουκλής, Α.Σεραφετινίδης, «ΑΡΧΕΣ ΤΩΝ LASERS», Δεύτερη έκδοση
53. URL: “CO<sub>2</sub> Laser Theory” <http://www.laserk.com/newsletters/index.html>
54. R.E.Russo, X.Mao, S.S.Mao, *Analytical Chemistry*, 2002, **74** (Iss.3), 70]
55. J.C.Miller, “History, Scope and the future of Laser Ablation”
56. Sakka T., Hotta K., Kuroyanagi A., Akiba S., Mabuchi M., Ogata Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1998, **37**, 2666
57. Ohyanagi T., Miyashita A., Murakami K., Yoda O. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1994, **33**, 2586
58. F.Kokai, K.Takahashi, K.Shimizu, M.Yudusaka and S.Ijima, *Appl.Phys.A*, 1999, **69**, 223
59. Z.Paszti, G,Peto, Z.E.Horvath and A.Karacs, *Appl.Surf.Sci.*, 2000, **168**, 144
60. J. Pola, et.al, *Chem.Mater.*, 2002, **14**(3), 1242
61. G.H. Pettit and R. Sauerbrey, *J.Appl.Phys. A*, 1992, 58 “Pulsed UV Laser Ablation”
62. Γ.Λαζάρου, «Μελέτη μηχανισμού διάσπασης και χημικής δραστηρότητας νιτραμινών» 1991, Πανεπιστήμιο Κρήτης



63. R.J.Meier, "Computational Materials Science" 2003, **27**, 219
64. J.B.Foresman and A.Frisch "Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods" Second Ed.
65. R.F.Haglund and D.R.Ermer, *Appl.Surf.Sci.*, 2000, **168**, 258
66. L.V.Zhigilei, P.B.S.Kodali and B.J.Garrison, *J.Phys.Chem.B*, 1997, **101**, 2028
67. G.Lukovsky, J.Yang, S.S.Chao, J.E.Tyler and W.Czubatyj, *Phys.Rev.B*, 1983, **28**, 3225
68. T.Shimanouchi, "TABLES OF MOLECULAR VIBRATIONAL FREQUENCIES" Consolid Vol 1
69. L.J.Bellamy, "THE INFRA-RED SPECTRA OF COMPLEX MOLECULES"
70. D.V.Tsu, G Lucovski and B.N. Davidson, *Phys.Rev.B*, 1989, **40**, 1795
71. F.L.Galeener and G.Lucovski, *Phys.Rev.Lett.*, 1976, **37**, 1414
72. G.Lucovski, C.K.Wong and W.B.Pollard, *J.Non-Cryst.Solids*, 1983, **59/60**, 839
73. G.Lucovski, R.J.Nemanich and J.C.Knights, *Phys.Rev. B*, 1978, **18**, 4228
74. W.B.Pollard and G.Lucovski, *Phys.Rev.B*, 1982, **26**, 3172
75. M.Niwano, J.Kageyama, K.Kurita, K.Kinashi, I.Takahashi, N.Miyamoto, *J.Appl.Phys.*, 1994, **76**, 2151
76. L.He, T.Inokuma, Y.Kurata and S.Hasegawa, *J.Non-Cryst. Solids*, 1995, **185**, 249
77. K.Kashiwagi, Y.Yoshida and Y.Murayama, *Jpn.J.Appl.Phys.*, 1991, **30**, 1803
78. V.N.Khabashesku, K.N.Kudin, J.L.Margrave, L.Fredin, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2000, **595**, 248
79. R.F.Wood, J.N.Leboeuf, K.R.Chen, D.B.Geohegan, A.A.Puretzky, *Appl.Surf.Sci.*, 1998, **127-129**, 151
80. S.Iijima, T.Wakabayashi and Y.Achiba, *J.Phys.Chem.* 1996, **100**, 5839
81. F.Kokai, K.Takahashi, M.Yudusaka and S.Ijima, *J.Phys.Chem.B*, 2000, **104**, 6777
82. F.Kokai, K.Takahashi, K.Shimizu, M.Yudusaka and S.Ijima, *Appl.Phys.A*, 1999, **69**, 223

83. T.Makimura and K.Murakami, *Appl.Surf.Sci.* 1996, **96-98**, 242
84. T.Okada, J.Muramoto, Y.Nakada and M.Maeda, *Proceedings on the 4<sup>th</sup> Symposium on Photoreaction Control and Photofunctional Materials*, 2001, Tsukuba, 74
85. Y.Koo, Y.Choi, K.H.Lee, K.Jung, *Bull.Korean Chem.Soc.* 2002, **23**, No2, 309