

## Περίληψη του Άρθρου:

### MAIRS: Innovation of Molecular Orientation Analysis in a Thin Film (IR-MAIRS)

Γιώτα Μαριαλένα

Οι ιδιότητες των υλικών σχετίζονται άμεσα με τον προσανατολισμό των μορίων, το πακετάρισμα και τους πολυμορφισμούς. Η πρόβλεψη των παραπάνω είναι σημαντική, αλλά είναι δυνατή μόνο εφόσον η ουσία έχει αναπτυχθεί και επιστρωθεί σε κάποια επιφάνεια. Για τον πολυμορφισμό χρησιμοποιείται κρυσταλλογραφία (2D - GIXD), η οποία όμως παρέχει ελάχιστες πληροφορίες στην περίπτωση άμορφου κρυστάλλου. Με την φασματοσκοπία είναι δυνατή η πρόβλεψη του προσανατολισμού των μορίων, χωρίς να επηρεάζεται από τις κρυσταλλικές δομές.

Ένα φασματόμετρο FT-IR είναι δυνατό να εξοπλιστεί με φασματογράφο MAIRS (multiple-angle incidence resolution spectrometry), με τον συνδυασμό αυτό να μπορεί να επιφέρει αποτελέσματα μεγάλης αναλυτικής ακρίβειας και ευαισθησίας για φιλμς μίας στιβάδας, και με καλή επαναληψιμότητα για λεπτά φιλμς με τραχιά επιφάνεια. Επίσης, η τεχνική MAIRS επιτρέπει τις ποσοτικές αναλύσεις. Τέλος, εάν υπάρχουν κρυσταλλίτες είναι δυνατόν να συνδυαστούν η MAIRS με την GIXD.

Το καλύτερο εργαλείο για την παρατήρηση του προσανατολισμού των μορίων είναι η δονητική φασματοσκοπία στο φάσμα του υπέρυθρου (IR). Μέσω ενός φάσματος IR, ο μοριακός προσανατολισμός μπορεί να αναλυθεί πειραματικά προσδιορίζοντας την κατεύθυνση της διπολικής ροπής μετάβασης, κάτι το οποίο μπορεί να επιτευχθεί περιστρέφοντας έναν γραμμικό πολωτή φωτός ώστε να στρέφει υπό διάφορες γωνίες το ηλεκτρικό πεδίο. Υπάρχουν δύο σημαντικές τεχνικές για την μελέτη του μοριακού προσανατολισμού. Η εκπομπή κανονικής πρόσπτωσης (Tr), στην οποία το ηλεκτρικό πεδίο από την πηγή είναι παράλληλο με την επιφάνεια του υποστρώματος και η γωνία πρόσπτωσης είναι  $\theta_i = 0$ , και η τεχνική ανακλαστικότητας – απορρόφησης (RA), στην οποία το ηλεκτρικό πεδίο από την πηγή είναι κάθετο στο υπόστρωμα και η γωνία πρόσπτωσης είναι μεγάλη (συνήθως  $80^\circ$ ), όπου χρησιμοποιείται η p-πόλωση. Οι δύο τεχνικές αυτές σε χαμηλούς κυματάρθμους παρουσιάζουν διαφορές στις εντάσεις των κορυφών, γεγονός που οφείλεται στη βαθμονόμησή τους. Εν γένει, λαμβάνονται μεγαλύτερες εντάσεις στην τεχνική ανακλαστικότητας – απορρόφησης. Η διόρθωση των διαφορετικών εντάσεων απαιτεί την επίλυση σύνθετων συναρτήσεων και αυτό μπορεί να καθιστά την κλασική φασματοσκοπία υπέρυθρου μη πρακτική. Τελικώς, με την κλασική φασματοσκοπία IR στην οποία χρησιμοποιούνται ταυτόχρονα οι τεχνικές Tr και RA μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα μόνο εάν η απορρόφηση είναι ασθενής.

Η MAIRS εισάγεται ως μία πολυπαραγοντική ανάλυση, η οποία εκμεταλλεύεται στο έπακρο τις θεμελιώδεις αρχές της φασματοσκοπίας και ξεπερνάει τα εμπόδια των αρχικών τεχνικών. Η φασματοσκοπία MAIRS χρησιμοποιεί με μικρές παραλλαγές τις τεχνικές Tr και RA. Για την ακρίβεια, η τεχνική Tr παραμένει ίδια και μετονομάζεται σε MAIRS-IP. Αντίθετα,

η τεχνική RA προσαρμόζεται λίγο, με το ηλεκτρικό πεδίο να παραμένει κάθετο στην επιφάνεια του υποστρώματος, αλλά τη γωνία πρόσπτωσης να είναι πάντα  $0^\circ$ , και η τεχνική μετονομάζεται MAIRS-OP.

Στην πράξη, η ακτινοβολία προσπίπτει στην επιφάνεια του δείγματος λοξά, υπό κάποια γωνία  $\theta$ , και η ένταση της ακτινοβολίας ( $s_{obs}$ ) μετράται με FT-IR ως μέτρηση μίας ακτίνας. Η  $s_{obs}$  αποτελείται από γραμμικό συνδυασμό των  $s_{IP}$  και  $s_{OP}$  στις οποίες αντιστοιχούν οι συντελεστές βαρύτητας  $r_{IP}$  και  $r_{OP}$  συν κάποιους σταθερούς όρους που δεν ανήκουν στον γραμμικό συνδυασμό. Αλλαγή της γωνίας πρόσπτωσης συνδέεται με τον γραμμικό συνδυασμό κάνοντας χρήση της αρχής των ελάχιστων τετραγώνων, και οι συντελεστές βαρύτητας ορίζουν πίνακα τα μικροστοιχεία του οποίου σχετίζονται με την γωνία πρόσπτωσης. Γίνονται μετρήσεις για πολλές γωνίες πρόσπτωσης και μετά από τους αντίστοιχους υπολογισμούς προκύπτουν τα φάσματα IP και OP. Επιπλέον, για να είναι ποσοτικώς ακριβή τα αποτελέσματα πρέπει να βρίσκεται μία βέλτιστη γωνία πρόσπτωσης συνυπολογίζοντας το δείκτη διάθλασης του υποστρώματος. Στην τεχνική αυτή, τα φάσματα IP συμφωνούν με τα Tr και ταυτόχρονα εμφανίζουν καλύτερη αναλογία σήματος προς θόρυβο.

Η MAIRS όπως αναλύθηκε παραπάνω μπορεί να αποδίδει πολύ καλά τα σχήματα των φασμάτων IP και OP, αλλά πολλές φορές μπορεί να εμφανίζει μεγάλα σφάλματα στην κλίμακα για τα φάσματα OP. Αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι οι μετρήσεις στο FT-IR επηρεάζονται πολύ από την πόλωση της εκάστοτε ουσίας. Πράγματι, οι παρατηρούμενες εντάσεις της s-πόλωσης και της p-πόλωσης δεν βρίσκονται σε συμφωνία. Για να απαλειφθεί το ζήτημα αυτό, εισάγεται μία υποκατηγορία της MAIRS, η pMAIRS, στην οποία λαμβάνεται υπόψιν μόνο η p-πόλωση.

Στην περίπτωση της pMAIRS ο πίνακας που αφορά τους συντελεστές βαρύτητας μετασχηματίζεται ώστε να μην περιλαμβάνει την s-πόλωση. Με την αλλαγή αυτή επιτυγχάνεται μεγάλη αναλυτική ακρίβεια και επαναληψιμότητα. Εφόσον στην p-πόλωση το ηλεκτρικό πεδίο είναι στις κατευθύνσεις x- και z-, η pMAIRS είναι κατάλληλη για μελέτη συστημάτων που εκτείνονται είτε σε έναν είτε σε δύο άξονες.

Ορισμένες γωνίες πρόσπτωσης επιφέρουν καλύτερες μετρήσεις, επομένως, ο προσδιορισμός των γωνιών αυτών είναι μία πολύ σημαντική και συνάμα δύσκολη διαδικασία. Για να επιτευχθεί η βαθμονόμηση χρησιμοποιείται λεπτό φιλμ ισχυρά προσανατολισμένων υπό γνωστή γωνία μορίων. Τα δείγματα που απαιτούνται για την βαθμονόμηση κατ' αυτόν τον τρόπο πρέπει να καλύπτουν συγκεκριμένες προϋποθέσεις, γεγονός που μπορεί να καθιστά αυτήν τη διαδικασία μη πρακτική.

Μία διαφορετική διαδικασία βαθμονόμησης σχετίζεται με τη θέση που εμφανίζονται οι κορυφές. Για την συγκεκριμένη μέθοδο απαιτούνται ουσίες που απορροφούν ισχυρά στο IR (πολικές ουσίες), οι οποίες εμφανίζουν το φαινόμενο του TO-LO διαχωρισμού που μελετάται και με φάσμα TO-LO. Οι βέλτιστες γωνίες πρόσπτωσης είναι αυτές που προκαλούν φάσμα pMAIRS του οποίου οι κορυφές συμπίπτουν με αυτές του φάσματος TO-LO.

Οι βέλτιστες γωνίες πρόσπτωσης εξαρτώνται από το υπόστρωμα και όχι από την ουσία που αναλύεται.

Η pMAIRS δίνει τη δυνατότητα να υπολογίζεται η γωνία της διπολικής ροπής μετάβασης με μεγάλη ακρίβεια και με μία απλή υπολογιστική σχέση για τα περισσότερα μόρια. Ταυτόχρονα, αν τηρούνται κάποιες προϋποθέσεις στους δείκτες διάθλασης της ουσίας και του υποστρώματος μπορεί να χρησιμοποιείται η pMAIRS αποτελεσματικά σε μεγαλύτερο πλήθος μορίων. Παρ' όλα αυτά, δεν μπορεί να δώσει ακριβή αποτελέσματα για τα μόρια που δεν εμπίπτουν στην παραπάνω κατηγορία.

Μελετώντας ένα μόριο με την pMAIRS ακολουθείται η εξής διαδικασία. Αρχικά λαμβάνονται φάσματα IP και OP και προβάλλονται ταυτόχρονα. Μετρώντας τις αναλογίες των εντάσεων της κάθε κορυφής μεταξύ IP και OP μπορούν να υπολογιστούν ο προσανατολισμός του μορίου σε σχέση με την επιφάνεια του υποστρώματος. Η ακρίβεια είναι υψηλή και αυτό οφείλεται στο ότι λαμβάνεται υπόψιν μόνο η p-πόλωση. Στο τέλος, με την εφαρμογή μίας εξαιρετικά απλής σχέσης μπορεί να επαληθευτεί οι ποιότητα των μετρήσεων.

Η χρήση της pMAIRS αποτελεί σημαντικό εργαλείο στην και προσφέρει διαφορετικούς και καινοτόμους τρόπους ανάλυσης. Αρχικά, επιτρέπει την ανάλυση του μοριακού προσανατολισμού τόσο σε υλικά υψηλής κρυσταλλικότητας όσο και σε άμορφα υλικά. Επίσης, καθιστά δυνατό τον προσδιορισμό του προσανατολισμού της κάθε λειτουργικής ομάδας, ανάλυση που είναι δύσκολο να επιτευχθεί με τις προϋπάρχουσες φασματοσκοπικές τεχνικές. Τέλος, μπορεί να αποδίδει και τρισδιάστατα την εικόνα του μοριακού προσανατολισμού, αν υπάρχουν δονήσεις και στις τρεις διαστάσεις. Αυτή η ανάλυση (3D) παρέχεται μόνο από την pMAIRS.

Οι δυνατότητες της τεχνικής pMAIRS δεν περιορίζονται στον προσδιορισμό του προσανατολισμού των μορίων. Είναι γνωστό πως η ένταση μίας κορυφής εξαρτάται και από την ποσότητα και από τον προσανατολισμό των μορίων. Εφόσον με την pMAIRS μπορεί να καθοριστεί ο προσανατολισμός, τελικά είναι δυνατόν στους υπολογισμούς να εκμηδενίζεται έτσι ώστε να προκύπτει συμπέρασμα και για την ποσότητα της ουσίας.

Η pMAIRS χρησιμοποιείται κυρίως στο IR, όμως έχουν γίνει πειράματα στα οποία συνδέεται με φασματοσκοπία UV-Vis, δημιουργώντας την Vis-pMAIRS. Στη Vis-pMAIRS αποκαλύπτονται ανισότροπες ηλεκτρονικές απορροφήσεις, οι οποίες σχετίζονται με τη μετάδοση του φορτίου στο φιλμ που μελετάται. Για το λόγο αυτό, μέσω της τεχνικής αυτής μπορεί να γίνεται συσχέτιση μεταξύ δομής και ιδιότητας στις οπτικοηλεκτρικές συσκευές.

Για τις περιπτώσεις που ο οργανολογικός θόρυβος δεν επιτρέπει την εκτέλεση της pMAIRS ή που δεν πληρούνται οι προϋποθέσεις οι οποίες οδηγούν σε ακριβή αποτελέσματα, έχει πρόσφατα αρχίσει να χρησιμοποιείται μία παραλλαγή της pMAIRS, η MAIRS2.

Η βασική διαφορά τους είναι ότι στην MAIRS2 η γωνία πρόσπτωσης είναι σταθεροποιημένη σε συγκεκριμένη γωνία η οποία εξαρτάται από το υπόστρωμα, και ποικίλλουν οι γωνίες πόλωσης του πεδίου. Η πόλωση του πεδίου πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν κατά την εκτέλεση των υπολογισμών. Έτσι, η παραλλαγή αυτή λύνει ορισμένα

πρακτικά προβλήματα συμπεριλαμβανόμενο αυτό της περιστροφής του δείγματος (που απαιτείται στην ρMAIRS) και παρέχει τις ίδιες αναλυτικές δυνατότητες με την ρMAIRS. Σημαντικός περιορισμός της MAIRS2 είναι ότι δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην ανάλυση διαξονικών δειγμάτων.

Συμπερασματικά, ο εξοπλισμός ενός FT-IR με MAIRS δίνει τη δυνατότητα να αναλύεται η δομή και ο προσανατολισμός των μορίων των λεπτών φιλμς (συνήθως οργανικών), με μόνη απαραίτητη γνώση τον δείκτη διάθλασης του υποστρώματος. Επειδή ο προσανατολισμός εξαρτάται από την σκληρότητα της επιφάνειας του φιλμ, η MAIRS επικρατεί έναντι των άλλων τεχνικών γιατί δεν επηρεάζεται από αυτή. Η ρMAIRS αλλά και η MAIRS2 παρέχουν εξαιρετικά αναλυτικά αποτελέσματα και είναι εύχρηστες μέθοδοι. Ακόμα, οι περιορισμοί που αφορούν τη μία δεν αφορούν την άλλη. Συνολικά, η MAIRS σε FT-IR συνδυασμένη με την τεχνική GIXD μπορούν να καταστήσουν δυνατή την πλήρη μελέτη των λεπτών φιλμς.