

05;07;12

Флуктуационные ограничения минимального размера вокселя при лазерной нанополимеризации

© А.В. Пикулин¹, Н.М. Битюрин

Институт прикладной физики РАН,
603950 Нижний Новгород, Россия

¹ e-mail: pikulin@ufp.appl.sci-nnov.ru

(Поступило в Редакцию 1 февраля 2011 г. В окончательной редакции 5 июля 2011 г.)

Лазерная нанополимеризация (или двухфотонная полимеризация) является одним из наиболее эффективных методов создания трехмерных полимерных субмикронных структур. Улучшение пространственной разрешающей способности является одним из важнейших направлений развития данной технологии. Изучены флуктуационные неоднородности полимерных наноструктур как один из физических механизмов, приводящих к ограничению пространственного разрешения в технологии нанополимеризации. Как правило, сложные полимерные микроstructures формируются как растр, составленный из множества элементов — вокселей размером порядка 100 nm. Проведено моделирование методом Монте-Карло сферически симметричного полимерного вокселя. Показано, что попытка уменьшения размера вокселя менее критического значения приводит к потере воспроизводимости положения и размера вокселя от реализации к реализации. Показано, что потеря воспроизводимости связана с исчезновением так называемого ядра вокселя — его части, обладающей свойствами макроскопического полимера. Отсутствие повторяемости при создании единичных вокселей может привести к искажению мелких деталей сложных полимерных микроstructures, а значит, к ухудшению пространственной разрешающей способности. Сделаны оценки минимального размера вокселей, которые могут быть созданы повторяемым образом в реальных лазерных экспериментах.

Введение

Лазерная полимеризация [1–3] является мощным инструментом для создания полимерных нано- и микроstructures практически любой трехмерной конфигурации. Благодаря превосходным оптическим и механическим свойствам такие структуры могут быть использованы при создании фотонных кристаллов, волноведущих элементов, микромеханических устройств, а также для обработки и хранения информации. Биосовместимость многих полимеров открывает возможность применения лазерной полимеризации в биологии и медицине, например, для создания прецизионных имплантантов.

Технология лазерной нанополимеризации (также называемая двухфотонной полимеризацией) базируется на хорошо известном фотохимическом процессе фотополимеризации [4], приводящем к образованию полимера при воздействии света. В наиболее распространенной экспериментальной схеме облучение исходной полимеризационно-способной композиции производится сфокусированным пучком фемтосекундного лазера. Для излучения на длине волны лазера композиция является прозрачной, однако за счет многофотонного поглощения полимеризация локально инициируется в области максимального поля, т.е. в области перетяжки лазерного пучка. Перемещая образец относительно перетяжки при помощи высокоточных подвижек, можно создавать объемные полимерные микро- и наноструктуры практически произвольной сложности. В ряде случаев вместо дорогих объективов с большой числовой апертурой для локализации лазерного излучения используются диэлектрические микрошарики (так называемая наносферная

литография) [5,6]. При облучении микрошарика непосредственно за ним формируется максимум ближнего поля, ширина которого не ограничивается дифракционным барьером.

В процессе полимеризации происходит образование макромолекул из исходного низкомолекулярного вещества — мономера. При поглощении лазерного излучения фоточувствительным компонентом композиции, фотоинициатором, последний распадается с образованием активных центров: ионов или свободных радикалов. Каждая молекула, содержащая активный центр, может присоединить большое количество мономерных звеньев в процессе реакции роста цепи. В результате каждого присоединения активный центр перемещается на вновь присоединенный мономер, за счет чего формируются линейные макромолекулярные цепочки. Как правило, в состав композиций, используемых для нанополимеризации, входит полифункциональный мономер, который может образовывать связи более чем с двумя другими мономерными молекулами. Использование полифункциональных мономеров приводит к образованию сетчатых полимеров [7], в состав которых входят как цепные, так и разветвленные макромолекулы. При достижении определенной доли заподимеризованного мономера (т.е. конверсии) образуется единая сетка из мономерных молекул, соединенных ковалентными химическими связями, — нерастворимый полимерный гель [8,9]. После облучения образца производится удаление растворителем не прореагировавшего мономера и отдельных макромолекул. В результате такой обработки остается нетронутым только нерастворимый гель. После удаления растворителя нерастворенные области образца образуют итоговые полимерные микро- и наноструктуры.

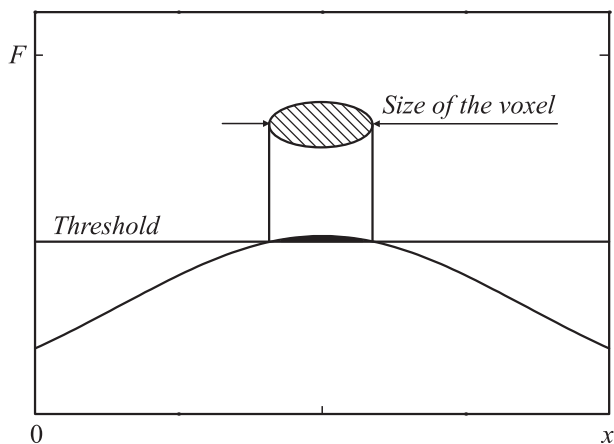


Рис. 1. Иллюстрация порогового характера лазерной полимеризации. Кривая изображает пространственное распределение плотности энергии, поглощенной в полимеризационно-способной среде в результате облучения лазерным пучком. Полимерная наноструктура — воксель — образуется в той геометрической области, где плотность поглощенной энергии превышает порог.

Образование полимерного геля — это резкий, пороговый эффект, во многом аналогичный перколяционному переходу. Существует порог энергии, поглощенной при лазерном импульсе, ограничивающий ожидаемую область образованного геля (рис. 1). Таким образом, дифракционный предел фокусировки лазерного пучка, определяющий его минимальную ширину, не является ограничением миниатюризации полимерных структур. Например, образующаяся за один акт облучения элементарная полимерная наноструктура, называемая вокселем, может иметь размер менее 100 nm при длине волны лазера 780 nm [10].

Минимально возможный размер вокселя является важнейшим фактором, определяющим разрешающую способность при создании микро- и наноструктур. Казалось бы, при наличии порога модификации вещества можно создать воксель сколь угодно малых размеров. Действительно, за счет вариации мощности пучка и длительности облучения можно добиться того, что порог будет формально превышен лишь в сколь угодно малой пространственной области, как это показано на рис. 1. Однако при достижении определенного уровня миниатюризации получаемых структур пороговая модель перестает работать, что приводит к ограничению пространственной разрешающей способности. Вопрос о том, какие физические механизмы приводят к отклонениям от пороговой модели, является важным как с фундаментальной точки зрения, так и для приложений.

Физические эффекты, ограничивающие разрешающую способность, включают перераспределение тепла или вещества в процессе или после лазерного воздействия. Примером такого перераспределения является диффузия растущих полимерных цепей, рассмотренная в работе [11]. Ограничение пространственной разрешающей

способности, связанное с флуктуациями размеров и положения отдельных вокселей, рассмотрены в данной работе. Наличие повторяемости при создании единичных вокселей необходимо, чтобы избежать искажения мелких деталей сложных полимерных микроструктур, состоящих из множества таких вокселей. В статье продемонстрировано наличие критического размера, попытки создания вокселя меньше которого приводят к значительному росту флуктуаций его параметров.

Настоящая работа состоит из двух частей: в первой представлено численное моделирование вокселя методом Монте-Карло, во второй части приведены оценки разрешающей способности лазерной нанополимеризации.

1. Численное моделирование полимерного вокселя методом Монте-Карло

При многофотонном иницировании полимеризации сфокусированным лазерным излучением макромолекулы формируются только в небольшой области максимальной интенсивности лазерного поля. При этом, полимерный воксель представляет собой макромолекулу наибольших размеров. Интерес представляют такие характеристики вокселя, как фрактальная размерность, а также статистический разброс положения центра масс и радиуса инерции.

В настоящей работе проводится моделирование полимерного вокселя, полученного в результате гомополимеризации, т.е. все мономерные звенья в составе макромолекул одинаковы. Подразумевается полифункциональность мономера, что приводит к образованию сетчатого полимера за счет формирования ковалентных сшивок как внутри линейных полимерных цепей, так и между цепями.

Нахождение статистических характеристик вокселя методом Монте-Карло подразумевает анализ большого количества модельных реализаций такого вокселя. Вследствие чего, для обеспечения приемлемой скорости вычислений мы будем использовать простейшую модель полимера, где мономеры, как отдельные, так и входящие в состав полимерных макромолекул, находятся в узлах кубической решетки. Ковалентные связи между мономерными звеньями макромолекул моделируются наличием связей между соответствующими соседними узлами решетки.

Для создания модельной реализации вокселя на решетке формируются цепные макромолекулы. Каждая такая полимерная цепь формируется путем соединения узлов по принципу случайных блужданий. Пересечения и самопересечения таких блужданий моделируют ковалентные сшивки между цепочками. Длины полимерных цепочек (блужданий) случайны и определяются распределением Флори [12], т.е. вероятность того, что

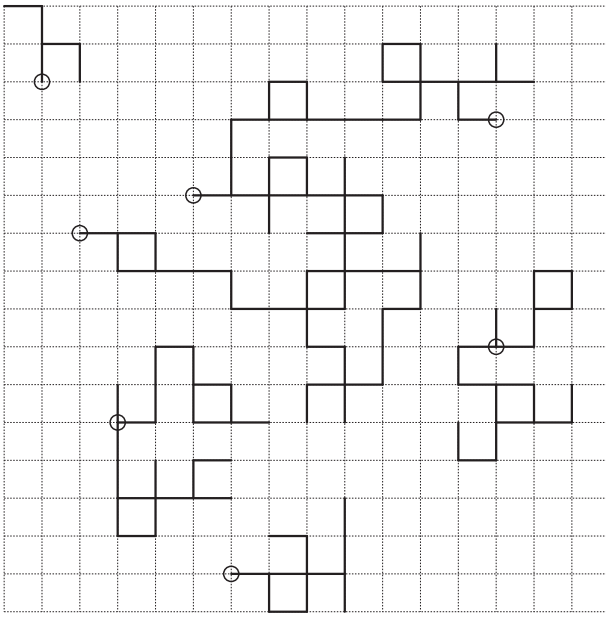


Рис. 2. Модель полимера (двумерный аналог), используемая для анализа статистических характеристик вокселя методом Монте-Карло. Каждый из узлов решетки с вероятностью f может быть началом полимерной цепи (кружки). Полимерные цепи формируются посредством создания связей между узлами решетки (жирные линии) по принципу случайных блужданий. Средняя длина цепей является параметром модели.

полимерная цепь имеет длину l ($l \geq 2$) имеет вид

$$p_l \propto \exp(-l/l_0), \quad (1)$$

где l_0 является параметром модели. Положения начал цепочек (блужданий) также случайны. Вероятность $f(\mathbf{r})$ того, что полимерная цепь начнется в узле, находящемся в точке \mathbf{r} , определяется плотностью поглощенной энергии лазерного пучка в данной точке. Аналог описанной модели на двумерной решетке проиллюстрирован на рис. 2.

При поглощении фотоинициатором лазерного излучения происходит образование активных центров (радикалов или ионов), в которых начинается рост полимерных цепей. Распределение молярной концентрации активных центров, образуемых в результате лазерного импульса (или короткой серии импульсов), имеет вид

$$R(\mathbf{r}) = \eta_R \frac{F(\mathbf{r})}{n_{ph} \hbar \omega N_A}, \quad (2)$$

где $F(\mathbf{r})$ — пространственное распределение плотности лазерной энергии, поглощенной фотоинициатором, \mathbf{r} — радиус-вектор, $\hbar \omega$ — энергия фотона, η_R — квантовый выход, N_A — число Авогадро, а n_{ph} — фотонность процесса. Соответственно

$$f(\mathbf{r}) = \frac{R(\mathbf{r})}{M_0}, \quad (3)$$

где M_0 — молярная концентрация мономера в исходном образце.

В применяемой модели распределение полимерных цепочек по длинам одинаково в любой части полимерного вокселя. Это может быть не так, например, если при полимеризации квадратичный обрыв цепи преобладал над линейным обрывом и передачей цепи. В этом случае средняя длина цепи зависит от концентрации активных центров, создаваемых излучением. Пренебрегается также диффузией, которая может привести к пространственному смещению полимерных цепей на стадии их роста [11]. Не рассматриваются и другие нелокальные эффекты, такие как теплопроводность, усадка и др. Не учитываются стерические факторы, которые также могут быть существенны при образовании сетчатого полимера. Исследование статистических характеристик вокселей с применением более точных моделей полимера и полимеризации [13] будет являться предметом дальнейших исследований.

Данная модель является видом коррелированной перколяции. Следовательно, имеет место порог перколяции f_{th} . В случае пространственно-однородного распределения вероятности $f = \text{const}$ часть прореагировавших мономеров при $f > f_{th}$ образует бесконечный связанный кластер; при $f < f_{th}$ такого кластера достоверно не существует. Данный порог соответствует точке гелеобразования при полимеризации, а бесконечный связанный кластер — фракции геля.

Локальное фотоиницирование полимеризации приводит к пространственно-локализованному распределению активных центров $f(\mathbf{r})$. Подразумевая гауссово распределение плотности энергии, поглощенной при облучении, будем использовать модельное распределение вероятности вида

$$f(\mathbf{r}) = A \exp(-r^2/2w^2). \quad (4)$$

Рассмотрим, как изменяются в зависимости от его ширины и амплитуды статистические характеристики получающегося полимерного вокселя. Ожидаемый размер вокселя r_{th} задается уравнением $f(r_{th}) = f_{th}$; его решение для гауссова распределения (4)

$$r_{th} = w \sqrt{2 \ln \left(\frac{A}{f_{th}} \right)}. \quad (5)$$

В численном эксперименте на решетке, согласно распределению вероятности (4), создавалась серия реализаций полимерной системы. В каждой из реализаций выделялась сетчатая макромолекула наибольшей массы, т.е. воксель (под массой M здесь подразумевается количество мономеров в составе вокселя).

Для каждой реализации находились положение центра масс вокселя $\mathbf{r}_{cmass} = \sum_i \mathbf{r}_i / M$ и его радиус инерции $r_{gyr} = \sqrt{\sum_i (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cmass})^2 / M}$, где \sum_i — сумма по всем мономерам, принадлежащим вокселю, \mathbf{r}_i — положение i -го мономера.

Для выяснения статистического разброса положения и размера вокселя от реализации к реализации вычислялись дисперсии координаты центра масс (для определенности z) $D[z_{cmass}] = \langle z_{cmass}^2 \rangle$ и дисперсии радиуса

инерции $D[r_{\text{gyr}}] = \langle (r_{\text{gyr}} - \langle r_{\text{gyr}} \rangle)^2 \rangle$. Находилась также средняя масса вокселя $\langle M \rangle$. Здесь для усреднения по реализациям использовано обозначение $\langle \rangle$.

Также изучалась фрактальная размерность вокселя D , т.е. показатель степенной зависимости массы от линейных размеров. Масса однородного макроскопического образца вещества растет пропорционально кубу его линейного размера $M \propto L^3$. Микроскопические объекты могут иметь фрактальную размерность, отличную от 3. Так, например, для полимерной цепи в хорошем растворителе справедливо $L \sim M^{3/5}$, из чего $D \approx 1.7$. Таким образом, фрактальная размерность может быть использована в качестве индикатора однородного макроскопического вещества. Для вокселя анализировалась зависимость средней массы $\langle M \rangle$ от ожидаемого размера вокселя r_{th} при постоянной величине A .

На рис. 3 приведены зависимости вышеописанных параметров от ширины распределения вероятности w при $A = 0.05$ и 0.06 (усреднение по 65 536 реализациям), средняя длина макромолекулярных цепочек 20 мономеров. Здесь и далее при описании численного эксперимента в качестве единицы длины будет использоваться период решетки. На графиках легко заметить существование критического масштаба w_{cr} , зависящего от A . При ширинах $w > w_{\text{cr}}$ зависимость массы вокселя от ширины стремится к $\langle M \rangle \propto w^3$, следовательно, фрактальная размерность вокселя стремится к 3, и он проявляет свойства макроскопического вещества. Переход в данную область сопровождается уменьшением флуктуаций положения центра масс вокселя ($D[z_{\text{cmass}}]$) и его радиуса инерции ($D[r_{\text{gyr}}]$).

Наоборот, при $w < w_{\text{cr}}$ фрактальная размерность уменьшается, что говорит о том, что воксель перестает быть макроскопическим образованием. При $w < w_{\text{cr}}$ происходит также спад дисперсии положения центра масс вокселя. Так как воксель может образоваться только там, где вероятность f существенно отлична от нуля, то, сужая распределение вероятности, мы одновременно накладываем ограничения на флуктуации положения и размера вокселя. Данный эффект можно исключить при рассмотрении величины дисперсии положения центра масс по отношению к ширине распределения: $D[z_{\text{cmass}}]/w^2$. На графике наблюдается монотонное спадание $D[z_{\text{cmass}}]/w^2$ при увеличении w . При этом в точке w_{cr} степенной закон, по которому спадает $D[z_{\text{cmass}}]/w^2$, изменяется на более крутой.

Максимум $D[z_{\text{cmass}}]$ является удобной точкой для определения значения критической ширины распределения вероятности w_{cr} по графику. В дальнейшем мы будем определять w_{cr} именно так. Дисперсия радиуса инерции $D[r_{\text{gyr}}]$ зависит от w аналогично $D[z_{\text{cmass}}]$, достигая максимума вблизи точки w_{cr} . Дисперсия радиуса инерции, нормированная на квадрат ширины распределения $D[r_{\text{gyr}}]/w^2$, также монотонно спадает при увеличении размера вокселя. Вблизи критического масштаба также изменяется степенная асимптотика закона спадания.

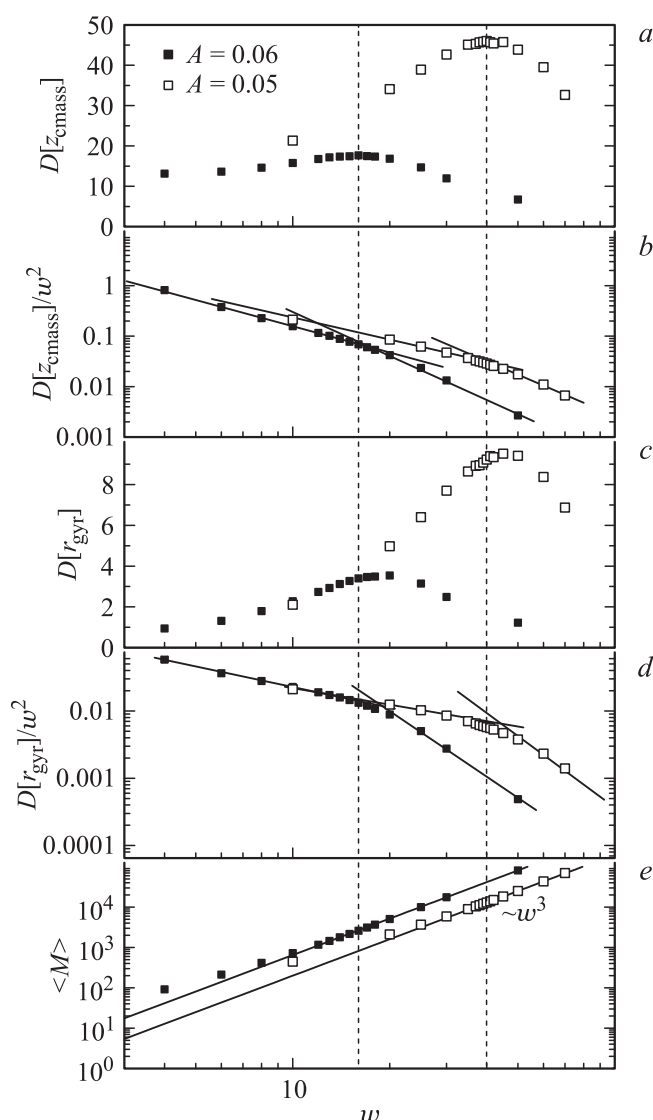


Рис. 3. Результаты моделирования полимерных вокселей методом Монте-Карло. Зависимости параметров вокселей от ширины w гауссова распределения вероятности начала полимерных цепей (f) при амплитудах распределения $A = 0.05$ и 0.06 . На графиках приведены: *a* — дисперсия координаты центра масс вокселя, *b* — нормированная дисперсия координаты центра масс вокселя, *c* — дисперсия радиуса инерции вокселя, *d* — нормированная дисперсия радиуса инерции вокселя, *e* — средняя масса вокселя.

Полученный результат хорошо согласуется с результатами аналогичного численного эксперимента по локализованной перколяции на кубической решетке [14]. В классических перколяционных моделях [15] связи между узлами не формируют цепи путем случайных блужданий, а полностью случайны. В частности, в модели перколяции узлов каждый из узлов считается занятым с вероятностью p . Соседние занятые узлы считаются связанными и принадлежащими одному и тому же кластеру. При гауссом распределении $p(\mathbf{r})$

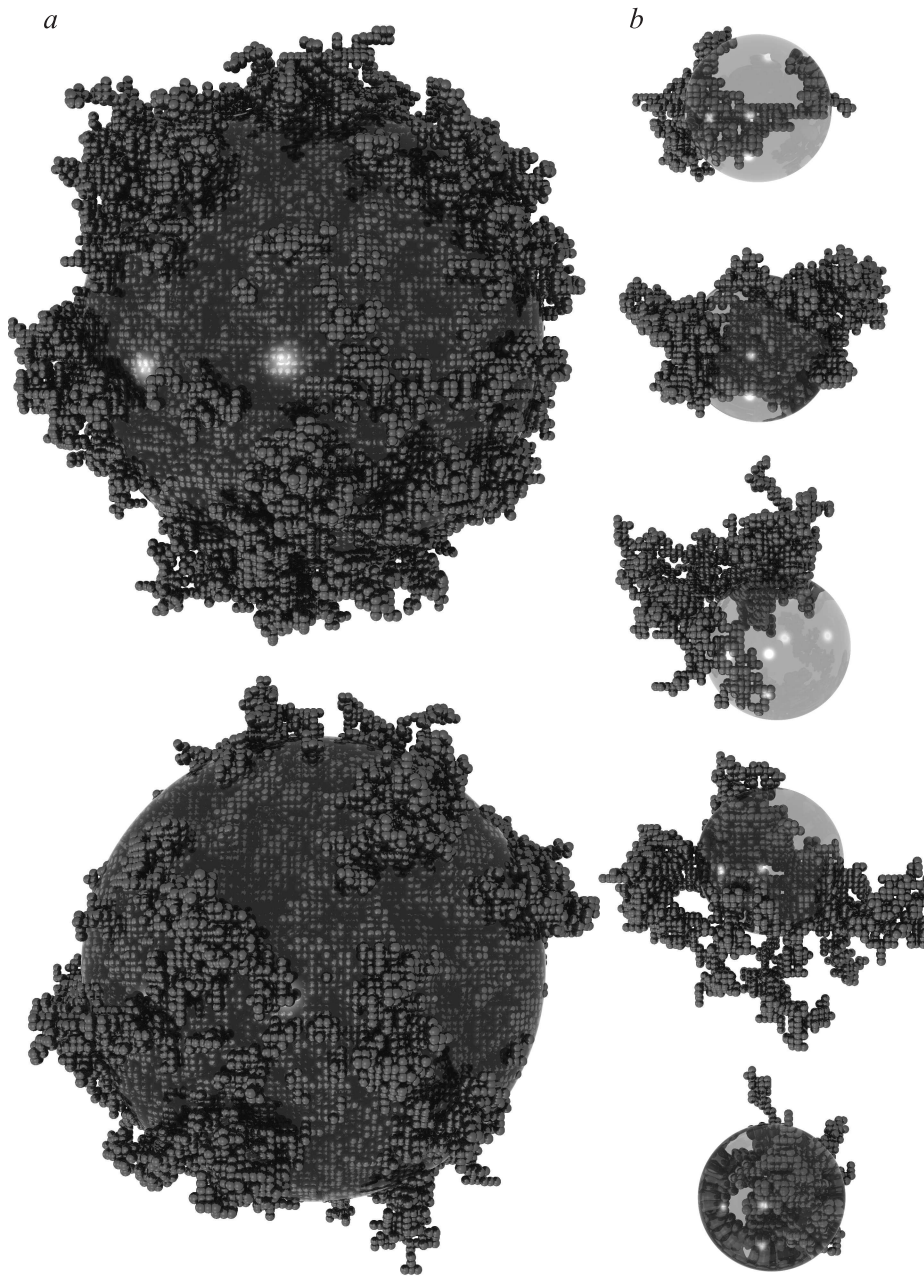


Рис. 4. Отдельные реализации (модель перколяции узлов) вокселей в стабильном режиме (а), т.е. при $w > w_{cr}$, и в сильно-флуктуирующем режиме (б), т.е. при $w < w_{cr}$. Маленькие „металлические“ шарики обозначают мономерные звенья, „стеклянной“ сферой обозначен порог полимеризации.

вида (4) зависимости статистических параметров наибольшего связанного кластера из занятых узлов качественно повторяют зависимости, приведенные на рис. 3. На рис. 4 приведены примеры реализаций таких кластеров в режимах $w < w_{cr}$ и $w > w_{cr}$. Видно, что при $w > w_{cr}$ размер и положение наибольших кластеров хорошо согласуются с ожидаемыми, в то время как в режиме $w < w_{cr}$ наблюдаются значительные флуктуации.

Для объяснения наличия критического масштаба рассмотрим пространственное распределение средней плот-

ности полимерного вокселя:

$$P(r) = \frac{\langle M|_r \rangle}{N|_r}, \quad (6)$$

где $M|_r$ — масса части вокселя, расположенной в слое $r < |\mathbf{r}_i| < r + 1$, а $N|_r$ — полное количество всех узлов решетки, расположенных в этом слое. На рис. 5, а приведены зависимости $P(r)$ для вокселя с амплитудой $A = 0.06$ гауссова (4) распределения $f(r)$. Усреднение проводилось по 2048 реализациям. Для сравнения также приведены кривые, показывающие плотность P_{inf} фрак-

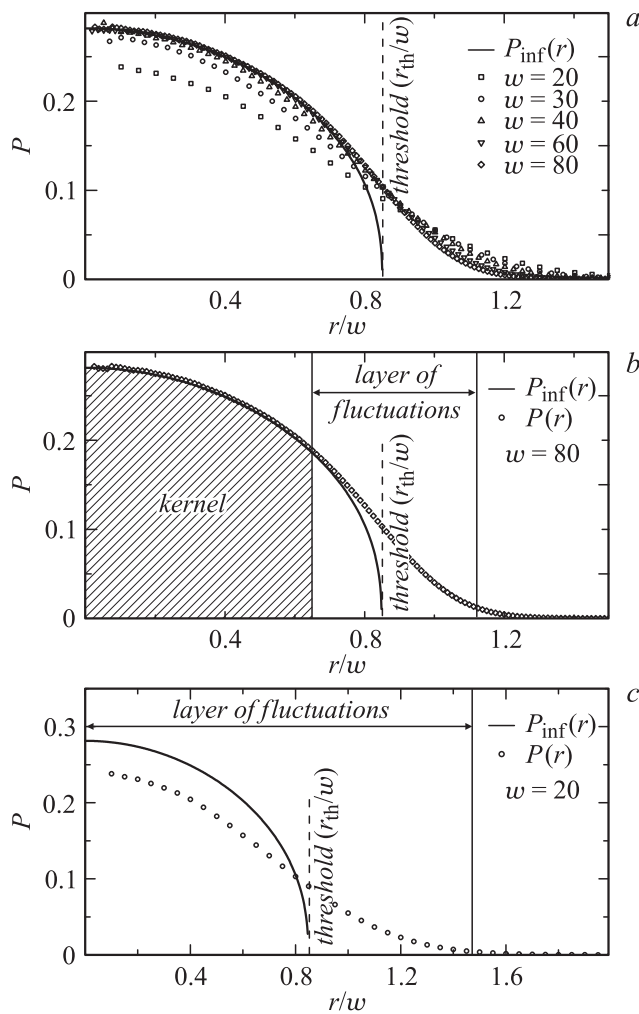


Рис. 5. Точки — пространственные распределения средней плотности вокселя $P(r)$ при различных ширинах распределения вероятности начала цепочек и фиксированной амплитуде $A = 0.06$. Кривая — плотность P_{inf} фракции геля в однородном макроскопическом образце при вероятности начала цепи f , соответствующей локальному значению $F(r)$ в вокселе. Пунктирной прямой обозначен порог полимеризации. На *a* приведены распределения средней плотности вокселя при разных ширинах распределения $f(r)$. На *b* отдельно рассмотрен случай стабильного вокселя, а на *c* — сильнофлуктуирующего.

ции геля в макроскопическом однородном образце при вероятности начала цепи f , соответствующей локальному значению $f(r)$ в вокселе. Для любой перколяционной задачи в трех измерениях, в том числе коррелированной, плотность бесконечного кластера удовлетворяет скейлинговому соотношению [15]

$$P_{\text{inf}} \approx C(f - f_{\text{th}})^\beta, \quad (7)$$

где $\beta \approx 0.41$. Неизвестные значения пороговой вероятности $f_{\text{th}} \approx 0.04$ и коэффициента пропорциональности $C \approx 1.58$ были получены путем подгонки.

При $w > 30$ плотность центральной части вокселя не зависит от его размера, т. е. ее фрактальная размерность

равна 3. Таким образом, при $w > 30$ в центре вокселя существует область, являющаяся макроскопическим веществом — так называемое ядро (см. рис. 5, *b*). При $w < 30$ ядро не образуется (рис. 5, *c*). Аналогичный эффект образования и исчезновения макроскопического ядра наблюдается и в задаче о классической перколяции с локализованным распределением вероятности занятости узлов $p(\mathbf{r})$ [14].

В вокселе ядро окружено областью, для которой характерны значительные флуктуационные неоднородности. В полимерном геле характерный масштаб флуктуационных неоднородностей (длина корреляции) [9,16] удовлетворяет вблизи точки гелеобразования скейлинговому закону

$$\xi(p) \propto |p - p_{\text{th}}|^{-\nu}, \quad (8)$$

где p — конверсия, а p_{th} — ее пороговое значение. Подобный скейлинг характерен также для широкого класса пороговых явлений, включая перколяционный переход и термические фазовые переходы второго рода [17]. Степенной показатель ν характеризует класс универсальности перехода. Например, для любого перколяционного перехода в трех измерениях $\nu \approx 0.88$. Формально, модель полимерных цепей, использованная выше в численном эксперименте, является разновидностью коррелированной перколяции, для которой также справедливо

$$\xi(f) \propto |f - f_{\text{th}}|^{-\nu} \quad (9)$$

с показателем $\nu \approx 0.88$. В случае вокселя, как видно из (8) и (9), при приближении к порогу характерный размер неоднородностей стремится к бесконечности. Таким образом, в окрестности ожидаемой геометрической границы вокселя формируется слой значительных флуктуационных неоднородностей. Формирование припороговых областей флуктуаций также имеет место в других физических явлениях, включая распространение диффузионного фронта [18,19] и коррозию материалов [20].

Таким образом, „стабильный“ воксель, полученный в режиме $w > w_{\text{cr}}$, состоит из куска макроскопического полимерного вещества — ядра, окруженного областью неоднородностей (см. рис. 5, *b*). „Флуктуирующий“ воксель, полученный в режиме $w < w_{\text{cr}}$, состоит только из области неоднородностей (см. рис. 5, *c*).

В работе [14] был разработан общий подход, позволяющий, используя скейлинговые соотношения вида (8) и (9), оценить критический размер наноструктуры, при котором исчезает ядро, для случаев лазерной модификации вещества с пороговым механизмом образования наноструктур. Данный подход был успешно опробован на моделях перколяции узлов и связей. Основываясь на соотношении (9), оценка размера надпороговой области, соответствующего критическому случаю, составляет

$$r_{\text{th}} = r_{\text{cr}} = \frac{bK_2^{-1}}{(A - f_{\text{th}})^\nu}, \quad (10)$$

где $b \sim 1$ — это феноменологический параметр, не зависящий от формы распределения $f(r)$, $K_2 =$

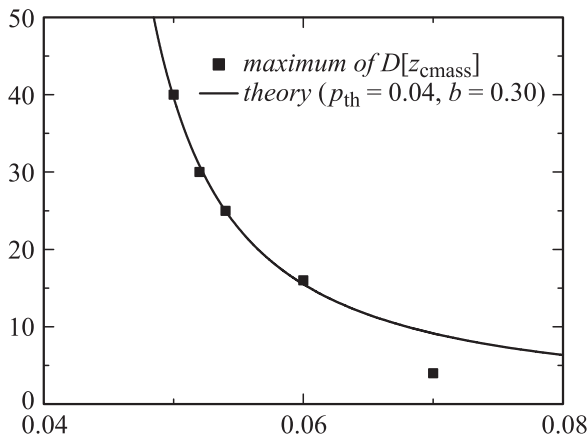


Рис. 6. Точки — результат численного моделирования, ширина распределения f вероятности начала цепочек, при которой дисперсия координаты центра масс вокселя имеет максимум, в зависимости от амплитуды распределения f . Сплошная линия — результат расчета критической ширины распределения по теоретической формуле (1).

$= B(1/2, \nu + 1)/2 \approx 0.69$, B — бета-функция. Формула для критической ширины распределения $f(r)$, учитывая (5), имеет вид

$$w_{cr} = \frac{K_2^{-1}b}{(A - f_{th})^\nu \sqrt{2 \ln(A/f_{th})}}. \quad (11)$$

Для того, чтобы убедиться в том, что в данной формуле и вышеописанном численном эксперименте идет речь об одной и той же критической ширине, соотнесем положение максимума $D[z_{cmass}]$ с результатом расчета по (11) для различных амплитуд A . Как видно на рис. 6, при значении параметра $b = 0.30$ имеет место хорошее соответствие результатов аналитического и численного расчетов. Отклонения наблюдаются только при уменьшении ширины распределения до размеров одной цепочки (в нашем случае размер цепочки из 20 мономеров $\sim 20^{1/2} \approx 4.47$). В этом случае $D[z_{cmass}]$ определяются уже не шириной распределения $f(r)$, а флуктуациями единственной полимерной цепи.

Полный размер наноструктуры кроме надпороговой области радиусом r_{th} также включает находящуюся вне ее часть области флуктуаций (см. рис. 5): $r_{vox} = r_{th} + \sigma_+$, где (по [14])

$$\sigma_+ = ((1 + \nu)b)^{\frac{1}{1+\nu}} \left| \frac{df(r_{th})}{dr} \right|^{-\frac{\nu}{1+\nu}}. \quad (12)$$

Оценки минимального размера вокселей, которые могут быть созданы повторяемым образом в реальных экспериментальных ситуациях, приведены в следующей части работы.

2. Оценка предельной разрешающей способности в типичных экспериментах по лазерной нанополимеризации

В ряде экспериментальных работ были получены отдельные полимерные воксели размером 100 nm и менее. Как правило, такие успехи в области миниатюризации объясняют пороговым характером полимеризации, т.е. тем, что полимерная наноструктура занимает только ту область полимеризационной среды, где плотность энергии, поглощенной в процессе лазерного облучения, выше порогового значения. Действительно, в рамках такого подхода при тщательном подборе мощности лазерного пучка можно получить, казалось бы, сколь угодно маленький размер вокселя. Однако, как мы показали выше, для минимального размера вокселя существуют ограничения, связанные с флуктуациями. Для обеспечения повторяемости полимерные микроструктуры должны состоять из вокселей, содержащих так называемое ядро — сгусток полимерного геля, обладающий свойствами макроскопического вещества.

Далее для типичных экспериментальных ситуаций сделаем оценки минимального поперечного размера вокселя, который будет содержать такое ядро. Будем считать, что ширина распределения интенсивности лазерного пучка соответствует дифракционному пределу, и поперечный профиль интенсивности на фокальной плоскости имеет вид [21]

$$I = I_0(t) \left[\frac{2J_1(r \cdot 2\pi\lambda^{-1} \cdot NA)}{r \cdot 2\pi\lambda^{-1} \cdot NA} \right]^2, \quad (13)$$

где J_1 — функция Бесселя 1-го рода, λ — длина волны лазера, NA — числовая апертура объектива, а $I_0(t)$ — временная составляющая интенсивности. Во время лазерного облучения ($0 \leq t \leq \tau$) происходит поглощение энергии фотоинициатором. Распределение плотности энергии, поглощенной двухфотонным образом, имеет вид

$$F(r) = \int_0^\tau \frac{N_A S(r, t) \sigma_2}{\hbar\omega} I^2(r, t) dt. \quad (14)$$

Здесь $S(r, t)$ — молярная концентрация фотоинициатора, σ_2 — его сечение двухфотонного поглощения. Пренебрегая выработкой фотоинициатора в процессе облучения, получим распределение плотности поглощенной энергии в фокальной плоскости пучка

$$F(r) = F_{max} \left[\frac{2J_1(r \cdot 2\pi\lambda^{-1} \cdot NA)}{r \cdot 2\pi\lambda^{-1} \cdot NA} \right]^4, \quad (15)$$

где $F_{max} = F(0)$ — значение плотности поглощенной энергии в максимуме. Хотя при выводе данной формулы авторы учитывали только двухфотонный механизм поглощения, необходимо отметить, что реальный механизм фотоиницирования полимеризации фемтосекунд-

ными лазерными импульсами окончательно не разьяснен. В частности, обсуждается роль лавинного пробоя при фотоиницировании [22].

Найдем ожидаемый размер вокселя r_{cr} в критическом случае, соответствующем минимальному размеру стабильного вокселя. Ожидаемый размер вокселя удовлетворяет условию $f(r_{cr}) = f_{th}$. Разложим данное выражение в ряд Тейлора вокруг центральной точки с точностью до квадратичного члена:

$$f_{th} = A + \frac{1}{2}f''(0)r_{cr}^2. \quad (16)$$

Аналогично

$$F_{th} = F_{max} + \frac{1}{2}F''(0)r_{cr}^2, \quad (17)$$

где F_{th} — пороговое значение плотности поглощенной энергии. Здесь и далее будем считать r_{cr} малым по сравнению с характерными масштабами распределений $F(r)$ и $f(r)$.

Рассмотрим связь плотности поглощенной энергии с концентрацией созданных облучением активных центров $f(F)$. Далее будем рассматривать зависимость $f(F)$ более общего вида, чем линейная зависимость $f \propto F$, следующая из формул (2) и (3). Это имеет смысл, в частности, для проведенной ниже оценки влияния ингибитора на разрешающую способность

$$f''(0) = \frac{df(F_{max})}{dF}F''(0). \quad (18)$$

Подставив (18) в (16), получаем с точностью до r_{cr}^2

$$\begin{aligned} A - f_{th} &= -\frac{1}{2} \frac{df(F_{max})}{dF} F''(0) r_{cr}^2 \\ &\approx -\frac{F_{th}}{2} \frac{df(F_{th})}{dF} \frac{F''(0)}{F_{max}} r_{cr}^2. \end{aligned} \quad (19)$$

Тогда, используя (10), получим

$$r_{cr} = \left(\frac{L_{mat}}{K_2} \right)^{1/(1+2\nu)} \left(\frac{2F_{max}}{|F''(0)|} \right)^{\nu/(1+2\nu)}. \quad (20)$$

Здесь ν — степенной показатель в скейлинговом законе (9), $K_2 = B(1/2, \nu + 1)/2 \approx 0.69$, а

$$L_{mat} = b \left[F_{th} \frac{df(F_{th})}{dF} \right]^{-\nu} \quad (21)$$

— характерный масштаб полимеризационной среды, не зависящий от формы распределения лазерного поля. Аналогично получается выражение для толщины σ_+ части слоя припороговых флуктуаций, находящейся за порогом полимеризации

$$\sigma_+ = r_{cr} \left[\frac{(1 + \nu)K_2}{2^\nu} \right]^{1/(1+\nu)}. \quad (22)$$

Подставляя распределение плотности поглощенной энергии (15) в (20), получим

$$r_{cr} = \left(\frac{L_{mat}}{K_2} \right)^{1/(1+2\nu)} \left(\frac{\lambda}{\pi\sqrt{2}NA} \right)^{2\nu/(1+2\nu)}. \quad (23)$$

Сделаем оценки L_{mat} , основываясь на модели полимера, использованной в предыдущем разделе работы. Учитывая (2) и (3), $F_{th} \cdot (df(F_{th})/dF) = f_{th}$. Выше были получены значения $f_{th} = 0.04$, а также $b = 0.30$, измеряемое в периодах решетки. В реальных полимеризационно-способных композициях (в отсутствие растворителей) эффективный „шаг решетки“ можно оценить как длину ребра куба объемом, приходящимся на одну молекулу мономера композиции: $(N_A M_0)^{-1/3}$. Таким образом, $L_{mat} = 0.30(N_A M_0)^{-1/3} 0.04^{-0.88} \approx 5.1(N_A M_0)^{-1/3}$. В качестве примера полифункционального мономера возьмем триэтиленгликоль диметакрилат (TRGDMA), для которого [11] $(N_A M_0)^{-1/3} \approx 0.8$ nm и, следовательно, $L_{mat} \approx 4.1$ nm. Для нанополимеризации наиболее часто используют лазер на сапфире с титаном (Ti : Sapphire), излучающий на длине волны $\lambda = 800$ nm, и объективы с числовой апертурой $NA \sim 1.4$. В итоге по формулам (22) и (23) получаем

$$r_{cr} \approx 42 \text{ nm}, \quad \sigma_+ \approx 35 \text{ nm} \quad \text{и} \quad r_{vox} = r_{cr} + \sigma_+ \approx 77 \text{ nm}. \quad (24)$$

Лучшего пространственного разрешения можно добиться при наличии ингибитора, в том числе растворенного в образце кислорода. Ингибитор связывает образующиеся при фотодеструкции инициатора активные частицы (свободные радикалы) за времена, меньшие или сравнимые с характерным временем присоединения мономера [4]. В этом случае при лазерном облучении некоторая начальная плотность поглощенной энергии F_0 расходуется на выработку ингибитора, т.е. эффективное значение $f \propto F - F_0$. Тогда

$$L_{mat} = 0.30(N_A M_0)^{-1/3} \left(f_{th} \frac{F_{th}}{F_{th} - F_0} \right)^{-\nu}. \quad (25)$$

Например, при $F_0 = F_{th}/2$ $L_{mat} \approx 2.2$ nm, $r_{cr} \approx 34$ nm, $\sigma_+ \approx 28$ nm и $r_{vox} \approx 62$ nm. Улучшение разрешающей способности при наличии ингибитора в образце подтверждается экспериментально в работе [10].

Ввиду грубости модели полимерного вокселя, приведенные оценки являются в значительной степени приблизительными. Порядок величины полученных значений минимального размера вокселя, позволяет сделать вывод о том, что технологическая потребность создания полимерных наноструктур с детализацией менее 100 nm требует тщательного анализа полимеризационно-способной композиции. В частности, необходим точный подбор концентрации ингибитора для максимизации соотношения $F_{th}/(F_{th} - F_0)$.

Некоторые физические эффекты, не учтенные при данной оценке, могут оказывать влияние на пространственное разрешение. Среди таких эффектов возможные

неустойчивости, возникающие в процессе полимеризации, вследствие, например, гель-эффекта [23] и термических эффектов. Кроме того, на субмикронных масштабах могут быть существенны нелокальные эффекты, которые не описываются вышеприведенной моделью. В ряде полимеризационно-способных композиций важную роль могут играть эффекты усадки полимера (особенно для рыхлых флуктуационных областей вокселя), а также эффекты переноса тепла и вещества.

3. Заключение

В настоящей работе рассмотрены ограничения минимального размера наноструктур, получаемых с помощью лазерной нанополимеризации. Изучен один из механизмов такого ограничения — флуктуационные неоднородности полимера вблизи порога полимеризации. Для этого проведено моделирование элементарной полимерной наноструктуры, вокселя, методом Монте-Карло. При изучении зависимости статистических характеристик вокселей от размера показано существование характерного масштаба, попытки создать воксель меньше которого приводят к существенному росту флуктуаций размера и положения. Для объяснения существования критического масштаба проведено моделирование распределения плотности вокселя. Показано, что в составе вокселей, размер которых больше критического, существует так называемое ядро — область, обладающая свойствами макроскопического полимера. Воксели, размер которых меньше критического, такую область не содержат. Показано, что значения критического размера вокселя, полученные при моделировании, хорошо предсказываются феноменологической моделью, развитой для лазерной модификации вещества с пороговым механизмом образования наноструктур. Сделаны оценки минимального размера вокселя при двухфотонной полимеризации излучением фемтосекундного лазера на сапфире с титаном (длина волны 800 nm) при фокусировке пучка объективом с числовой апертурой 1.4. Оценки радиуса вокселя составляют порядка 80 nm при использовании триэтиленгликоль диметакрилата (TRGDMA) в качестве мономера. Продемонстрирована возможность уменьшения предельного размера вокселя за счет использования ингибиторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-02-00665-а), программы президиума РАН „Сверхсильные световые поля и их приложения“ и ФЦП Министерства образования и науки РФ „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 годы (ГК 16.740.11.0656 от 23.05.2011 г., ГК П560 от 17.05.2010 г. и ГК 16.740.11.0018 от 01.09.2010 г.).

Список литературы

- [1] *Farsari M., Chichkov B.N.* // Nat. Photon. 2009. Vol. 3. P. 450–452.
- [2] *Park S.-H., Yang D.-Y., Lee K.-S.* // Laser Photon. Rev. 2009. Vol. 3. P. 1–11.
- [3] *Maruo S., Fourkas J.T.* // Laser Photonics Review. 2008. Vol. 2. P. 1.
- [4] *Оудиан Дж.* Основы химии полимеров / Пер. с англ. М.: Мир. 1974. 614 с.
- [5] *Novotny L., Hecht B.* Principles of Nano-Optics. Cambridge: Cambridge Univ. Press., 2006. 558 p.
- [6] *Битюрин Н.М.* // Квант. электрон. 2010. Т. 40. Вып. 11. С. 955–965.
- [7] *Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С.* Сетчатые полимеры (синтез, структура, свойства). М.: Наука, 1979. 248 с.
- [8] *Жен П. де.* Идеи скейлинга в физике полимеров / Пер. с англ. М.: Мир. 1982. 376 с.
- [9] *Sahimi M.* Applications of percolation theory. London: Taylor & Francis, 258 p.
- [10] *Takada K., Sun H.-B., Kawata S.* // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 86. P. 071 122–3.
- [11] *Pikulin A., Bityurin N.* // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 75. P. 195 430–11.
- [12] *Френкель С.Я.* Введение в статистическую теорию полимеризации. Л.: Наука, 1965. 268 с.
- [13] *Гайсин Ф.Р., Сивергин Ю.М., Усманов С.М.* Моделирование методом Монте-Карло трехмерной свободнорадикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров. Уфа: Гилем, 2009. 180 с.
- [14] *Pikulin A., Bityurin N.* // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 82. P. 085 406–9.
- [15] *Stauffer D., Aharony A.* Introduction to percolation theory. Revised second edition. London: Taylor and Francis, 1994. 179 p.
- [16] *Colby R.H., Gillmor J.R., Rubinstein M.* // Phys. Rev. E. 1993. V. 43. P. 3712–3716.
- [17] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. V. Статистическая физика. Ч. I. М.: Физматлит, 2002. 616 с.
- [18] *Rosso M., Gouyet J.-F., Sapoval B.* // Phys. Rev. Lett. 1986. Vol. 57. P. 3195–3198.
- [19] *Gouyet J.-F., Rosso M.* // Physica A. 2005. Vol. 357. P. 86–96.
- [20] *Balázs L.* // Phys. Rev. E. 1996. Vol. 54. P. 1183–1189.
- [21] *Born M., Wolf E.* Principles of optics. Electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light. Seventh (expanded) edition. Cambridge: Cambridge univ. press. 2003. 988 p.
- [22] *Malinauskas M., Žukauskas A., Bičkauskaitė G., Gadonas R., Juodkaziš S.* // Opt. Express. 2010. Vol. 18. P. 10209–10221.
- [23] *Битюрин Н.М., Генкин В.Н., Зубов В.П., Лачинов М.Б.* // Высокомолек. соед. 1981. Т. 23. С. 1702–1710.