

КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ ДИФФУЗИИ В ОБЛУЧЁННОМ ПОЛИМЕРЕ

Мурашев В.Э., Тарасевич К.В., Грачёв Е.А.

(Москва)

Исследуется зависимость молекулярно - массового распределения в полимерах от дозы электронного облучения. Получена система дифференциальных уравнений, описывающая этот процесс, а также ее решение. Построена компьютерная модель полимерной цепи на основе модели Рауза с объемным взаимодействием, описываемым потенциалом Леннарда-Джонса, и смоделирован процесс диффузии полимерных цепей в свободный объем методом Монте-Карло. По результатам компьютерного моделирования определен характер зависимости коэффициента диффузии от длины молекул.

COMPUTER MODEL OF DIFFUSION IN IRRADIATED POLYMERS

Murashev V., Tarasevich K., Grachev E.

(Moscow)

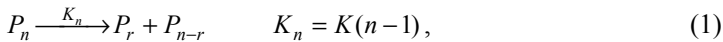
Molecular distribution dependence of radiation dose is researched in this article. The system of differential equations describing this process and its solution was obtained. Computer model of polymer chain on basis of Rouse model with volume interaction describing by Lennard-Jones potential is represented. Also diffusion process of polymer chains in dissolvent was simulated by Monte-Carlo method. The results of computer simulation allow determining diffusion coefficient dependence of molecules length.

Рассмотрим процесс деструкции чувствительного к облучению киловольтными электронами полимера (например, полиметилметакрилата).

Такие полимеры используются в технике электронной лито-

графии при производстве фотошаблонов и при прямом экспонировании по кремниевой подложке в планарной технологии производства сверхбольших интегральных микросхем в качестве позитивных электронных резистов, т. е. технологических защитных масок.

Основные процессы [1], протекающие в позитивных резистах при облучении электронными пучками с энергиями 10 – 40 КэВ представляют реакции случайного инициирования, линейного обрыва и деполимеризации. Как показывает эксперимент [2], для температур порядка 300 – 350 градусов Кельвина реакцией деполимеризации можно пренебречь и с учетом анализа скоростей реакций результат представить в виде:



K – некоторая константа, которая характеризует процесс в целом и не зависит от длины молекул, участвующих в элементарных реакциях. Закон действующих масс для этой реакции, в котором аналогом времени является поглощенная энергия, принимает следующий вид:

$$\frac{d}{dE} P_n = -(n-1)KP_n + 2K \sum_{i=n+1}^{\infty} P_i, \quad n = 1, \infty \quad (2)$$

где P_n - число молекул, состоящих из n мономерных звеньев.

$K = \frac{1}{L(E)} \left| \frac{dL(E)}{dE} \right|$ - константа реакции. $L(E)$ – полное число связей, оставшихся в полимере, после поглощения им энергии величины E .

Восприимчивость полимера к облучению можно охарактеризовать величиной E^* - энергией, которую необходимо затратить, для разрыва одной связи.

Эта величина связана с более распространенной величиной p_0 [2] (доля разорванных связей на единицу дозы облучения) соотношением:

$$E^* = \frac{M_0}{p_0 N_A}, \quad (3)$$

где M_0 – молярная масса мономерного звена, N_A – число Аво-

гадро. Тогда

$$\frac{dL(E)}{dE} = -\frac{1}{E^*}, \quad u \quad L(E) = L_0 - \frac{E}{E^*}, \quad (4)$$

где L_0 – начальное число связей между мономерными звеньями. И для константы реакции получается следующее выражение:

$$K = \frac{1/E^*}{L_0 - E/E^*} = \frac{1}{E_0 - E}, \quad (5)$$

где $E_0 = L_0 E^*$ – энергия, которая необходима для полного превращения в мономер.

Подставляя (5) в (2), получаем следующую систему дифференциальных уравнений для описания изменения молекулярного распределения в результате деструкции:

$$\frac{d}{dE} P_n = \frac{1}{E_0 - E} \left\{ -(n-1)P_n + 2 \sum_{i=n+1}^{\infty} P_i \right\}, \quad n = 1, \infty \quad (6)$$

Ее решение при начальном молекулярном распределении $\{P_{0n}\}_{n=1, \infty}$, имеет вид:

$$P_n = C_n \left(1 - \frac{E}{E_0}\right)^{n-1} - 2C_{n+1} \left(1 - \frac{E}{E_0}\right)^n + C_{n+2} \left(1 - \frac{E}{E_0}\right)^{n+1}, \quad (7)$$

где коэффициенты C_n могут быть вычислены рекурсивно: $C_n = P_{0n} + 2C_{n+1} - C_{n+2}$ или независимо друг от друга

$$C_n = \sum_{i=n}^{\infty} P_{0i} (i - n + 1).$$

Представляет интерес исследовать зависимость полного числа молекул от количества поглощенных электронов.

Для этого заметим, что коэффициент $C_1 \equiv A = \sum_{i=1}^{\infty} P_{0i}$ представляет собой полное число мономерных звеньев, обозначаемое далее через A , а коэффициент $C_2 = \sum_{i=2}^{\infty} P_{0i} (i - 1) = L_0$ – это полное число связей между мономерами до облучения.

Далее, воспользовавшись решением системы (6) и вычисляя полное число молекул, получим:

$$\sum_{n=1}^{\infty} P_n = \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ C_n \left(1 - \frac{E}{E_0}\right)^{n-1} - 2C_{n+1} \left(1 - \frac{E}{E_0}\right)^n + C_{n+2} \left(1 - \frac{E}{E_0}\right)^{n+1} \right\} = C_1 - C_2 \left(1 - \frac{E}{E_0}\right) =$$

$$= A - L_0 \left(1 - \frac{E}{E_0}\right) = A - L_0 + \frac{E}{E^*}$$

Таким образом, получаем $\sum_{n=1}^{\infty} P_n = A - L_0 + \frac{E}{E^*}$, т.е. полное число молекул пропорционально поглощенной энергии.

Этот результат можно преобразовать к несколько иному виду.

Обозначим через $\langle n \rangle$ – среднюю длину молекул: $\langle n \rangle = A / \sum_{n=1}^{\infty} P_n$.

Тогда:

$$\frac{1}{\langle n \rangle} = \frac{1}{\langle n_0 \rangle} + \frac{E}{AE^*}, \quad (8)$$

где $\langle n_0 \rangle$ – начальная средняя длина молекул. Учитывая выражение (3) для E^* , из (8) получим:

$$\frac{1}{\langle n \rangle} = \frac{1}{\langle n_0 \rangle} + p_0 r,$$

где r – доза облучения (поглощенная энергия на единицу массы). Что совпадает с результатами, полученными в [2], и показывает, что они являются прямым следствием решения приведенной выше системы дифференциальных уравнений (6).

Исходными данными для стохастического моделирования методом Монте – Карло процесса диффузии облученного полимера в растворитель, отождествляемый в данной работе со свободным объемом, являлось молекулярное распределение, полученное при моделировании процесса деструкции, описанного в первой части работы.

Молекулы полимера описывались Раузовской моделью [3] “шариков, связанных пружинками” с дополнительным учетом объемных взаимодействий между ними, описывающихся по-

тенциалом Ленарда - Джонса.

В данном методе моделирования, каждое последующее состояние системы получается из предыдущего путём смещения произвольно выбранного звена цепи на случайный вектор, причем вероятность такого перехода зависит только от изменения потенциальной энергии системы и определяется функцией Метрополиса:

$$W = \min \left[1, \exp \left(- \frac{\delta U}{kT} \right) \right]. \quad (9)$$

Для более эффективного использования алгоритма применяется метод связанного списка (link-cell method), где вводится ячеечная структура и базовая ячейка разбивается на ячейки меньшего размера.

Критерием разбиения является радиус обрезки потенциала (в нашем случае $r_{\max} = 4\sqrt{3}$).

Таким образом, пропадает необходимость вычислять взаимодействие между случайно выбранным и перемещённым звеном и всеми остальными звеньями системы, достаточно вычислить взаимодействие между звеньями, находящимися в ячейке с выбранным звеном и звеньями, попавшими во все ближайшие ячейки.

Полученные методом Монте-Карло результаты позволяют из «первых принципов» анализировать стационарные состояния рассматриваемой полимерной системы, однако очень важным этапом исследования таких моделей является выявление общих закономерностей, характеризующих физический процесс, чтобы при дальнейшем ее описании применять классические методы, основанные на решении уравнений математической физики с феноменологически задаваемыми коэффициентами.

Результаты моделирования методом Монте-Карло в этом случае могут быть использованы подобно экспериментальным данным, для оценки указанных коэффициентов.

Был произведен анализ зависимости коэффициента диффузии от длины молекул. Поскольку неотъемлемой частью метода Монте-Карло является присутствие шумовой составляющей физической величины, не имеющей физического смысла, для вы-

числения истинного коэффициента диффузии применялись соответствующие методы интерпретации данных с шумовыми компонентами.

Рассмотрим метод анализа для одномерного случая (линейный поток диффузии).

Процесс диффузии молекул каждой степени полимеризации описывается однородным уравнением параболического типа:

$$\frac{\partial c_n}{\partial t} = D_n \frac{\partial^2 c_n}{\partial x^2} \quad (10)$$

где c_n - концентрация макромолекул, с одной степенью полимеризации n .

При проведении компьютерного эксперимента в качестве динамической величины используется «программное» время, измеряемое в шагах Монте-Карло, не соответствующее реальному.

Поэтому в уравнении (10) под D_n подразумевается не настоящий коэффициент диффузии, а некий его аналог, физический смысл имеют отношения коэффициентов D_n для молекул различной степени полимеризации.

Таким образом, можно ставить задачу оценки зависимости относительного коэффициента диффузии от длины молекулы $D(N)$ по данным компьютерного эксперимента.

Поскольку речь идет об «относительном» коэффициенте диффузии, то для фиксированной длины полимерных цепочек можно ставить задачу на отрезке $[0,1]$ и на некотором фиксированном интервале времени.

Используя известные аналитические решения для одномерной задачи диффузии, и проведя рассмотрение решения в некоторые фиксированные моменты времени, можно «наблюдаемые» текущие величины концентраций представить в виде вектора соответствующей размерности ξ , который зависит от начальной концентрации полимера c_0 и аддитивного шума v .

Теперь схема примет вид [12]

$$\xi = A(D)c_0 + v. \quad (25)$$

где $A(D)$ – оператор, зависимость которого от коэффициента

диффузии D известна, в силу аналитической модели, соответствующей решению уравнения диффузии (10) и краевой задаче в целом.

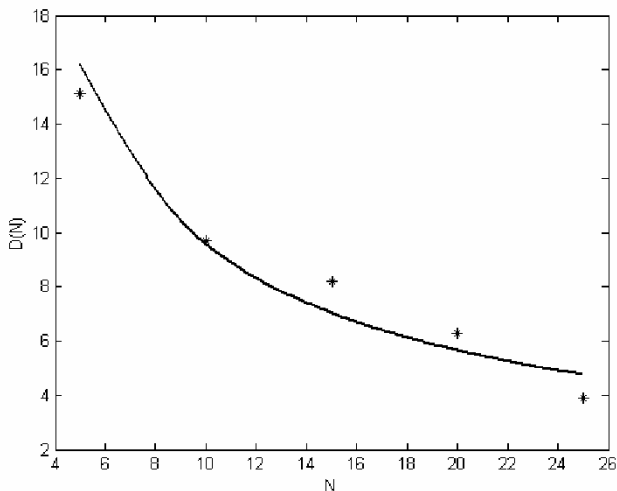


Рис. 1. График зависимости коэффициента диффузии от длины цепочек N .

Далее задача нахождения коэффициента диффузии D при данных результатах стохастического моделирования методом Монте – Карло с шумом v может быть сведена к задаче минимизации некоего функционала (см. [4]), что и было сделано.

На рис.1 представлена полученная зависимость парциально-го коэффициента диффузии D_n от длины молекул n , рассчитанная на основе этих методов.

Как видно из представленного графика эта зависимость является степенной, вида $D_n = D_0 N^\sigma$, что объясняет известный эмпирический закон [5].

Литература.

1. Г.П. Гладышев и др. //Стабилизация термостойких полимеров, «Химия», Москва, 1979
2. А. Чарлзби //Ядерные излучения и полимеры, Изд. ино-

- странной литературы, Москва, 1962
3. М.Дой, С.Эдвардс //Динамическая теория полимеров, «Мир», Москва, 1998
 4. Ю.П. Пытьев, Г.В. Сухорукова, А.И. Чуличков //Задачи дистанционного зондирования: математическое моделирование, анализ и интерпретация результатов, Математическое моделирование, т.6, №11, 1994
 5. У. Моро //Микролитография, в 2-х томах, «Мир», Москва, 1990
 6. Ю.С. Боков //Фото-, электроно- и рентгенорезисты, «Радио и связь», Москва, 1982
 7. К. Биндер //Методы Монте-Карло в статистической физике, «Мир», Москва, 1982
 8. К. Биндер, Д. Хеерман //Моделирование методом Монте-Карло в статистической физике, «Наука», Москва, 1995
 9. К. Binder //Monte-Carlo and Molecular dynamics simulation in polymer science, Oxford University Press, 1995
 10. А.Ю. Гросберг, А.Р. Хохлов //Статистическая физика макромолекул, «Наука», Москва, 1989
 11. А.Р. Хохлов, С.И. Кучанов //Лекции по физической химии полимеров, «Мир», Москва, 2000