

Фурье-ИК-спектроскопия (FTIR)

Задание

1. Зарегистрируйте в качестве опорного (референсного) спектр воздуха в спектральном диапазоне $500\text{--}5000\text{ см}^{-1}$ при 10 накоплениях:

- а) без аподизации при разрешении 0.5 , 1 , 2 и 4 см^{-1} .
- а) с аподизацией (треугольной) при разрешении 0.5 и 4 см^{-1} .

Отметьте, как изменяется время регистрации спектров.

Каждый спектр сохраняйте в формате `ascii`.

Выделите в спектре линии поглощения CO_2 и H_2O (в частности, сопоставьте расстояние между линиями вращательной структуры для этих молекул). Укажите, какому типу колебаний они соответствуют: деформационным или валентным? Обоснуйте свой выбор.

В отчете представьте график, где было бы видно, как изменяются форма и ширина одной или нескольких линий в спектре в зависимости от программно заданной величины разрешения. Оцените максимальную оптическую разность хода в интерферометре. Как изменяются форма и ширина линий при использовании аподизирующей функции?

Для демонстрации влияния аподизирующей функции можно использовать `ascii` файл исходного сигнала (интерферограммы) и обработать его при помощи Python скрипта, приведенного на сайте fizmetody.mozello.com/labs/

2. Зарегистрируйте в качестве опорного (референсного) спектр пустой кварцевой кюветы с разрешением 0.5 см^{-1} в спектральном диапазоне $500\text{--}5000\text{ см}^{-1}$ при 10 накоплениях. **Кювета должны быть сухой**, иначе HCl будет растворяться в воде, присутствующей на стенках кюветы, что ведет к сильному снижению концентрации HCl в газовой фазе!

Зарегистрируйте спектр поглощения (Absorption) молекулы HCl со спектральным разрешением 0.5 см^{-1} . Для этого поместите в кювету каплю соляной кислоты. В каждой из P и R ветвей в спектре должно наблюдаться не менее 10 линий вращательной структуры.

Произведите отнесение линий: каждой линии вращательной структуры поставьте в соответствие значение вращательного квантового числа

нижнего колебательного уровня $J = J''$. Помните, что согласно правилам отбора, отсчет линий P -ветви начинается с $J = 1$, а линий R -ветви – с $J = 0$.

Определите волновые числа w наблюдаемых колебательно-вращательных переходов в спектре с **точностью не хуже 0.25 см^{-1}** . Полученные данные внесите в таблицу: $J'' = J$, $J' = J \pm 1$ и w (в см^{-1}).

Используя комбинационные разности $\Delta_2 F'(J)$ и $\Delta_2 F''(J)$, определите молекулярные вращательные постоянные B_0 , B_1 и D_0 , D_1 , частоту нулевого перехода w_0 на основе уравнений (27), (28), (30) и (18). Приведите графики к координатах:

а) $\Delta_2 F$ от $J+1/2$;

б) разность между экспериментальными данными и аппроксимацией $\Delta_2 F$ («невязка») от $J+1/2$;

в) $\Delta_2 F' / (J+1/2)$ от $(J+1/2)^2$.

Сравните экспериментальные результаты с табличными значениями (B_0 , B_1 , D_0 , D_1 , w_e). Определите длину (r_{eq}) и жесткость связи (k) в молекуле.

Оцените минимальное разрешение спектрометра, позволяющее наблюдать изотопное $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ расщепление линий.

Табличные данные для сопоставления можно взять из методички к лабораторной работе, либо из базы данных

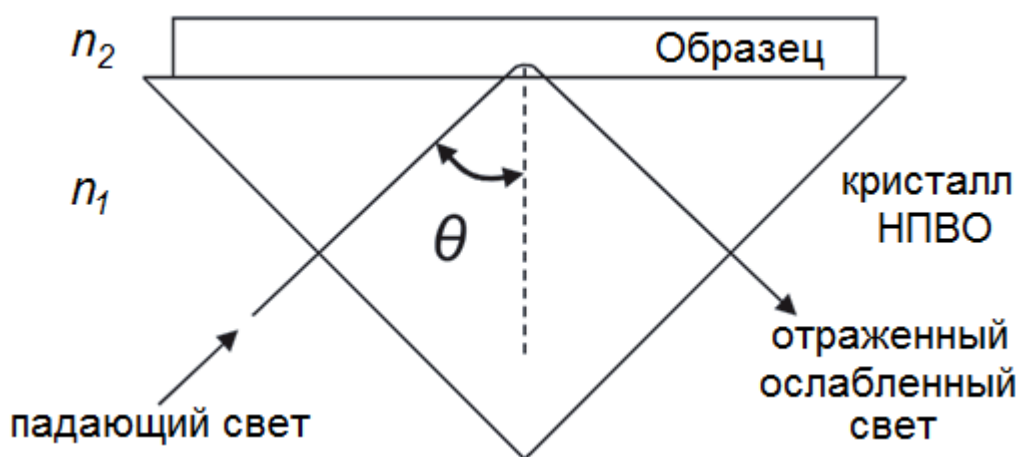
<https://webbook.nist.gov/chemistry/>

- Зарегистрируйте ИК-спектры поглощения паров и спектр НПВО (ATR) для капли какого-либо спирта (этанол, изопропанол, метанол) в диапазоне $500\text{--}5000 \text{ см}^{-1}$. Идентифицируйте полосы, соответствующие валентным колебаниям ОН группы: как свободным колебаниям, так и «связанным», проявляющимся при образовании ассоциатов спиртовых молекул за счет возникновения водородных связей.

Теоретическую справку можно найти в книге: Драго Р. Физические методы в химии. Т. 1. М.: Мир, 1981. С. 230–233.

Спектроскопия НПВО (ATR)

Не все образцы удастся исследовать методом пропускания. Например, трудности возникают при изучении волокнистых материалов, поскольку они рассеивают любой падающий на них свет. В подобных случаях используется метод, известный как спектроскопия **нарушенного (ослабленного) полного внутреннего отражения** – **НПВО**. В англоязычной литературе используется термин **ATR – attenuated total reflectance**.



Суть этой методики представлена на рис. При отражении светового луча от внутренней грани призмы под достаточно большим углом $\theta > \theta_0$ преломленная волна отсутствует, происходит полное внутренне отражение. Граничный угол – угол полного внутреннего отражения определяется относительным показателем преломления контактирующих сред: $\sin \theta_0 = n_2/n_1$. Показатель преломления образца n_2 при этом должен быть меньше показателя преломления материала призмы $n_1 > n_2$.

Хотя такое отражение и называется полным, пучок света все же проникает через поверхность: в оптически менее плотном образце возникает затухающая с расстоянием (эванесцентная) электромагнитная волна. Глубина проникновения $d_{\text{пр}}$ света в оптически менее плотную среду (n_2) из более плотной ($n_1 > n_2$) определяется как расстояние от границы раздела, на котором амплитуда электрических колебаний световой волны уменьшается в e раз. Она зависит от угла падения θ и относительного показателя преломления:

$$d_{\text{тп}} = \frac{\lambda/n_1}{2\pi (\sin^2 \theta - n_2^2/n_1^2)^{1/2}}.$$

В результате, если исследуемый образец плотно прижать к отражающей поверхности призмы, то при отражении пучок света будет проходить небольшое расстояние (порядка 1÷10 мкм) в материале образца. Таким образом, отраженный свет будет нести информацию о спектре поглощения образца.

Приближенно интенсивность отраженного света при НПВО можно описать выражением:

$$I = I_0 \exp(-\alpha C d_{\text{эфф}}),$$

где α – показатель поглощения, C – концентрация поглощающих частиц, $d_{\text{эфф}}$ – эффективная толщина поглощающей среды. Внутренне отражение можно назвать ослабленным или нарушенным за счет поглощения материалом образца, что и дало название данному спектроскопическому методу.

Важно, что призма должна быть изготовлена из материала, прозрачного в ИК области, и оптически более плотного, чем материал образца, иначе не будет происходить полное внутренне отражение. Подходящими материалами, нашедшими широкое применение, являются алмаз (средний показатель преломления в ИК области $n_{\text{ав}} = 2.4$), селенид цинка ZnSe ($n_{\text{ав}} = 2.4$), кремний ($n_{\text{ав}} = 3.4$) и германий ($n_{\text{ав}} = 4.0$).

Спектроскопия НПВО имеет три основных преимущества перед традиционной абсорбционной спектроскопией.

Во-первых, это возможность измерения спектров сильно поглощающих образцов любой протяженности (массивные тела, живые ткани и т.п.). Во-вторых, использование многократного НПВО позволяет получать спектры тонких пленок (адсорбированных слоев, различного рода пленочных покрытий), однократное поглощение в которых слишком мало. Третье преимущество заключается в простоте пробоподготовки материалов для анализа.

Спектры многоатомных молекул

При недостаточной разрешающей способности спектрального прибора или при сильном уширении линий (при высоком давлении в газах или для веществ в конденсированном состоянии) вращательная структура колебательно-вращательной полосы не наблюдается, а регистрируется только ее огибающая. Такие полосы в ИК спектроскопии обычно называют колебательными. Положение максимумов колебательных полос и их интенсивность используются в спектральном анализе для идентификации веществ и определения их концентрации.

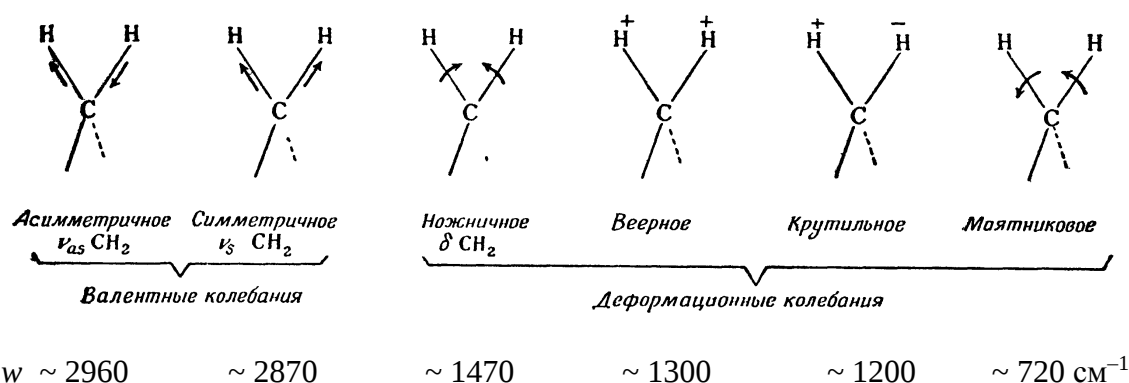
Сложная молекула, состоящая из n атомов, имеет $3n-6$ нормальных колебаний ($3n-5$ для линейных молекул), многие из которых могут проявляться в ИК-спектрах. Если колебание не приводит к какому-либо изменению дипольного момента молекулы, то оно не поглощает ИК-излучения, и число полос в спектре уменьшается. Нормальные колебания можно разделить на два класса: **скелетные колебания**, которые в равной мере затрагивают большое количество атомов молекулы, и **колебания характеристических групп**, при которых сильные смещения испытывает лишь небольшая часть молекулы.

Частоты скелетных колебаний приходятся на область $700 \div 1400 \text{ см}^{-1}$. Такие колебания характерны для линейных, разветвленно-цепных и кольцевых структур в молекуле. Отдельные полосы зачастую сложно приписать тем или иным колебаниям, однако совокупность полос в целом довольно точно характеризует исследуемую молекулярную структуру. Иногда такие полосы называют "отпечатками пальцев" (англ. fingerprint), поскольку по их присутствию в спектре молекула или ее часть могут быть определены.

Частоты колебаний характеристических групп, наоборот, почти не зависят от строения молекулы в целом. Они приходятся на области частот, лежащих заметно выше или ниже области отпечатков пальцев. Локализация колебаний в определенных частях молекулы или на определенной связи непосредственно зависит от соотношения между массами колеблющихся атомов. Когда между собой связаны два атома существенно различной массы, то в колебаниях относительно центра масс участвует в основном легкий атом. Это имеет место в важных случаях связей C–H, N–H, O–H, где колеблется в основном связанный с тяжелым атомом водород.

Среди различных форм колебаний также принято выделять **валентные и деформационные колебания**. Валентными называют колебания, при которых в основном изменяются длины связей, в то время как углы между связями остаются неизменными.

При деформационных колебаниях в основном изменяются углы между связями, а длины связей приближенно остаются неизменными. Различные типы деформационных колебаний представлены на рис. на примере колебаний группы $>\text{CH}_2$. Другие группы со схожим расположением атомов ($-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CO}_2^-$) имеют аналогичную структуру нормальных частот.



Для самой грубой оценки частот различных колебаний можно пользоваться формулами, аналогичными таковой для гармонических колебаний двухатомной молекулы:

$$\omega_i = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_i}{\mu_i}}, \quad [\text{см}^{-1}]$$

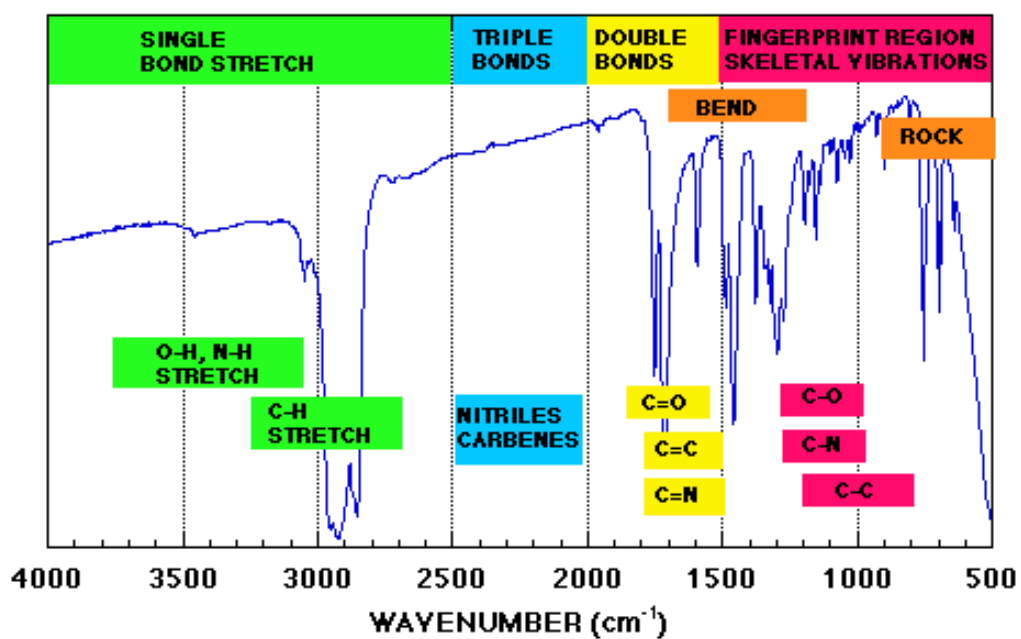
где k_i – силовая постоянная, а μ_i – приведенная масса атомов, образующих данную связь или угол. Изменение углов между связями происходит гораздо легче, чем изменение длин этих связей. Поэтому силовая постоянная $k_{\text{деф}}$ для изменения углов мала в сравнении с константой $k_{\text{вал}}$ изменения длин связей $k_{\text{деф}} \ll k_{\text{вал}}$. Обычно $k_{\text{деф}}$ примерно в десять раз меньше, чем $k_{\text{вал}}$.

Иногда наряду с нормальными колебаниями появляются и другие. Так обертоны имеют частоту приблизительно удвоенную по сравнению с нормальным колебанием, и наблюдаются иногда в виде слабых полос. Составные (комбинационные) колебания дают слабые полосы, которые могут проявляться на частотах, являющихся суммой или разностью частот основных колебаний.

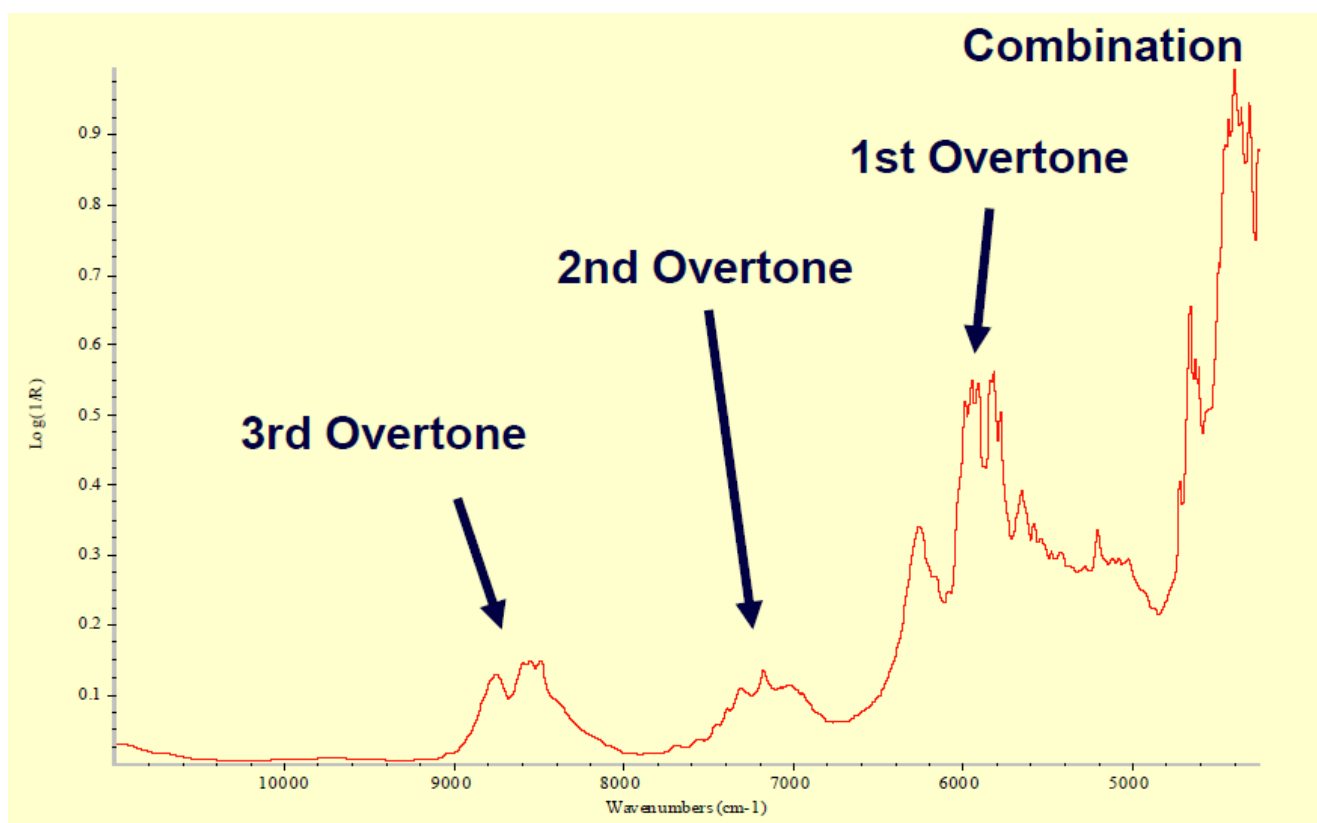
В результате взаимодействия между соседними молекулами могут возникать сдвиги частот характеристических групп. Так, частота валентных колебаний группы —OH в спиртах сильно зависит от силы образующейся водородной связи $\text{O—H} \cdots \text{O}$, которая удлиняет и ослабляет связь O—H . Следовательно, понижается и ее частота. Водородная связь ослабляет связывание также и в группе $>\text{C=O}$, если она образуется между спиртовой и карбонильной группами. В результате частота колебаний карбонильной группы также снижается, хотя и в меньшей степени.

Таким образом, сдвиги частот колебаний характеристических групп, обусловленные межмолекулярным взаимодействием или резонансными эффектами, являются высоко характеристическими и оказываются полезны для диагностических целей. Колебательные спектры в ближнем ИК-диапазоне: обертоны и комбинации основных колебаний

Группа	Приближенное значение частоты, см^{-1}	Группа	Приближенное значение частоты, см^{-1}
—OH	3600	$>\text{C=O}$	1750—1600
—NH_2	3400	$>\text{C=C}<$	1650
$\equiv\text{CH}$	3300	$>\text{C=N}<$	1600
	3060	$\begin{matrix} \gg \text{C—C} \ll \\ \gg \text{C—N} \ll \\ \gg \text{C—O} \ll \end{matrix}$	$\left. \begin{matrix} 1200\text{—}1000 \end{matrix} \right\}$
$\equiv\text{CH}_2$	3030		
—CH_3	2970 (асим. валентн.)	$>\text{C=S}$	1100
	2870 (сим. валентн.)	$\gg \text{C—F}$	1050
	1460 (асим. деформ.)	$\gg \text{C—Cl}$	725
$\text{—CH}_2\text{—}$	1375 (сим. деформ.)	$\gg \text{C—Br}$	650
	2930 (асим. валентн.)	$\gg \text{C—I}$	550
	2860 (сим. валентн.)		
	1470 (деформ.)		
—SH	2580		
$\text{—C}\equiv\text{N}$	2250		
$\text{—C}\equiv\text{C—}$	2220		



Колебательные спектры в ближнем ИК-диапазоне: обертоны и комбинации основных колебаний



Дополнительное задание

4. Зарегистрируйте ИК-спектры поглощения (Absorption) и поглощения при отражении (в форме спектра пропускания Absorption) пластинки кремния Si в диапазоне $500\text{--}5000\text{ см}^{-1}$ со спектральным разрешением 4 см^{-1} . При регистрации спектров отражения в качестве опорного используйте спектр отражения от стального зеркала.

Зарегистрируйте в диапазоне $500\text{--}5000\text{ см}^{-1}$ со спектральным разрешением 4 см^{-1} спектры поглощения при отражении (в форме Absorption) участков пластинок кремниевой подложки (Si с кислородом O) с нанесенным на него фоторезистом (фенол-формальдегидная основа и диазонафтохинон):

а) до УФ облучения; б) после УФ облучения.

Сопоставляя спектры кремния и нескольких подложек с фоторезистом, сделайте вывод, влияет ли материал подложек на вид спектров? Образцы кремния различаются, в частности, содержанием кислорода в кислородной «матрице».

В полученных спектрах проведите отнесение максимально возможного числа наблюдаемых полос к конкретным колебаниям в молекулах – составляющих резиста. При неоднозначном отнесении рассматривать два или более возможных варианта.

Для отнесения линий удобно использовать справочник: Daimay Lin-Vien et al. The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. Academic Press, 1991.

Принимайте во внимание следующие факторы:

- частоты валентных колебаний одинарных, двойных и тройных связей приходятся на разные спектральные интервалы;
- сдвиги частот характеристических групп могут возникать в результате взаимодействия между соседними молекулами (например, при образовании водородных связей) или группами атомов (резонанс Ферми).

Выделите полосы, присутствующие только в одном из образцов – засвеченном или незасвеченном; к какому компоненту они с большей вероятностью относятся – к ДХ или к полимеру? Обращайте внимание на те пики, которые появляются / исчезают после облучения для всех имеющихся образцов.

Обсудите исчезновение/появление полос при засветке в рамках каждого из механизмов (1) – (3), описанных далее.

Позитивный фоторезист S1811

Любой коммерческий резист – это сложная смесь веществ, подобранная (часто – эмпирически) для обеспечения существенного различия растворимостей до и после засветки. Производители резистов не сообщают точного состава смеси, а в прикладной литографической литературе для ключевых компонентов резиста используются названия, не соответствующие стандартной номенклатуре химических названий.

Нашей задачей является не полная расшифровка состава резиста (это требует применения многих независимых методов), а выявление компонента, который подвергается химическим превращениям под действием УФ-излучения.

В книге У. Моро «Микролитографии» (М., Мир, 1990), т.1, в главе 2 описаны общие принципы поведения фоторезистов. В оригинальных статьях, прилагаемых к этой задаче, можно найти результаты независимых исследований процессов засветки, в том числе и ИК-спектроскопические.

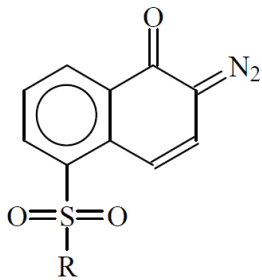
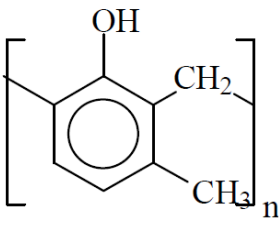
Изменение растворимости после облучения может быть связано:

- (1) с разрушением связей в полимере, составляющем основу резиста (полимер растворяется труднее, чем его «осколки»),
- (2) с превращением небольших фоточувствительных молекул, добавленных к полимеру в количестве ~ 10% - такому превращению, при котором вместо неполярной молекулы получается полярная, а все полярное лучше растворимо в полярных растворителях (в том числе в водных растворах)¹,
- (3) с изменением характера связывания полимера и фоточувствительных молекул в результате превращений этих молекул – таким изменением, которое облегчает растворимость полимера.

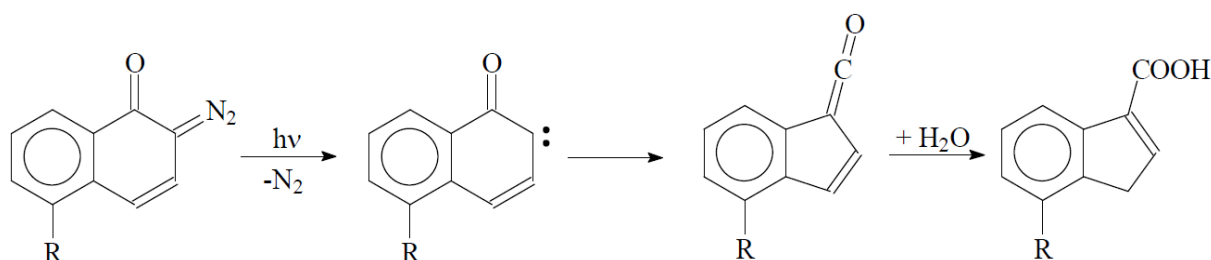
Наша задача – найти экспериментальные свидетельства в пользу одной или более из этих трех гипотез.

¹ Полярность молекулы – характеристика, коррелирующая с ее дипольным моментом. Растворимость тем выше, чем выше энергия сольватации молекул, то есть взаимодействия растворяющихся молекул с диполями растворителя. Это **диполь-дипольные** взаимодействия, энергия которых компенсирует разрушение межмолекулярных связей в твердом веществе.

Основные составляющие типичных позитивных фоторезистов (предположительно фоторезист S1811 относится именно к таким двухкомпонентным резистам) устроены так:

	
Фоточувствительная молекула – основной фрагмент, диазонафтохинон (ДХ, R обозначает какой-либо органический заместитель, не подвергающийся фотопревращению).	«Новолачная смола» (так в литографической литературе) – поликрезол. Индекс n означает n-кратное повторение такого фрагмента в цепочке. В составе технических новолачных смол – несколько похожих полимеров такого типа, отличающихся наличием или отсутствием CH₃-группы и ее расположением относительно OH

О превращениях ДХ известно следующее:



Неполярный ДХ Нестабильный радикал Перегруппировка Взаимодействие с водой
COOH - полярная группа²

Самая полярная часть полимера – группа -ОН. При обсуждении гипотезы (3) обычно предполагают, что неполярный (незасвеченный) ДХ блокирует эту группу из-за образования т.н. «водородной связи» между водородом ОН-группы и кетонным кислородом =О (это слабая связь с энергией до ~0.2 эВ, но она существенно снижает полярность полимера, поэтому в некоторых статьях говорят об ингибировании растворения полимера). Разрушение водородных связей после добавления воды к засвеченному полимеру рассматривается в литературе как возможная причина механизма (3).

² Группа –COOH – признак проявления молекулой свойств кислоты (способности диссоциировать с образованием H⁺). Всякое ионное соединение растворяется в полярном растворителе лучше, чем нейтральное, т.к. с растворителем возникают более сильные **ион-дипольные** взаимодействия. Степень диссоциации увеличивается в щелочной среде (для растворения засвеченного резиста используют щелочные растворы).

Литература:

Инфракрасная спектроскопия поглощения. Колебательно-вращательные спектры двухатомных молекул: Лабораторная работа. / Сост.: Сагуленко П.Н. Нуднова М.М., Анохин Е.М. М.: МФТИ, 2012.

Левшин Л.В., Салецкий А.М. Оптические методы исследования молекулярных систем. М.: Из-во МГУ, 1994.

Драго Р. Физические методы в химии. Т. 1. М.: Мир, 1981. С. 230–233.

Daimay Lin-Vien et al. The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. Academic Press, 1991. (справочник)

Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. (справочник)