

НЕПОСРЕДСТВЕННОЕ ИЗМЕРЕНИЕ РАЗМЕРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ ОПТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Некоторое время назад Толанский¹ разработал методику интерференционных измерений в видимом свете, позволяющую исследовать детали рельефа поверхностей с точностью, приближающейся к 1 \AA . Автор реферируемой работы² успешно применил эту методику для измерения толщины мономолекулярных слоёв, образуемых некоторыми органическими веществами на поверхности слюдяной пластинки. Идея измерений крайне проста, и довольно большие трудности, которые приходится преодолевать при их выполнении, носят чисто технический характер.

Как хорошо известно, при освещении плоскопараллельной тонкой пластинки толщиной d , изготовленной из материала с показателем преломления n , монохроматическим светом с длиной волны λ , наблюдаются интерференционные полосы равного наклона. В проходящем свете положение максимумов интенсивности определяется условием

$$2 \mu d \cos \varphi = n\lambda, \quad (1)$$

где n — целое число и φ — угол между нормалью к поверхности пластинки и направлением луча внутри неё. Ширина максимумов определяется порядком интерференции, т. е. коэффициентом отражения поверхностей пластинки. С ростом последнего максимумы сужаются; когда коэффициент отражения превышает 90%, то при достаточно малой толщине пластинки и известных предосторожностях ширина максимумов составляет только около 2—3% расстояния между ними. Столь малая ширина максимумов и создаёт возможность для измерения толщины пластинки с точностью до нескольких тысячных и даже десятитысячных длины волны.

Допустим, что на плоскопараллельную пластинку падает пучок параллельных монохроматических лучей, длина волны и угол падения которых подобраны так, что на всём протяжении пластинки интенсивность света, проникающего через неё, одинакова и равна половине интенсивности, соответствующей выполнению условия максимума для данной длины волны. Тогда вследствие большой крутизны ската кривой зависимости интенсивности от толщины пластинки в области максимума ничтожнейшие изменения толщины будут вызывать значительные изменения интенсивности света, проходящего через пластинку. Так, в обычных условиях опыта, изменение толщины пластинки на 10 Å обуславливает изменение интенсивности на 15—25%, что легко поддаётся измерению. Такой метод весьма удобен для качественного исследования степени однородности пластинки по толщине на большом протяжении. В то же время он сводит измерения вариаций пластинки по толщине к чисто фотометрической задаче, являющейся обычно довольно трудоёмкой.

В качестве примера применения этого метода автор приводит рис. 1. На тонкую пластинку слюды (мусковита) наносился с помощью обычной методики мономолекулярный слой стеариновой кислоты, $(C_{17}H_{35}COOH)$ или другой жирной кислоты, покрывавший часть поверхности пластинки. Затем путём испарения в вакууме обе стороны слюдяной пластинки покрывались полупрозрачными слоями серебра, толщина которых подбиралась с таким расчётом, чтобы коэффициент отражения превышал 90%. Пластинка помещалась на пути параллельного монохроматического пучка света так, чтобы интенсивность света, проходящего через участок пластинки, свободный от адсорбата, составляла половину максимальной. В этих условиях участок пластинки, покрытый мономолекулярным слоем адсорбата, отчётливо выделялся по интенсивности. Фотографирование велось в проходящем свете. Область P на рис. 1 соответствует участку, свободному от адсорбата; область MM — участку, покрытому мономолекулярным слоем стеариновой кислоты. Постоянство интенсивности на всём протяжении области MM убедительно свидетельствует о постоянстве толщины слоя и, следовательно, об эффективности методики нанесения мономолекулярных слоёв. Тонкие царапины, покрывающие часть области MM , являются результатом неосторожности, допущенной при нанесении слоя.

Для количественных измерений толщины слоя авторы применили другой метод, основанный на использовании так называемых «полос равного хроматического порядка». В отличие от предыдущего, пла-

стинка освещалась не монохроматическим, а белым светом, причём изображение пластинки в проходящем свете проектировалось оптической системой на щель спектрографа с большой дисперсией.

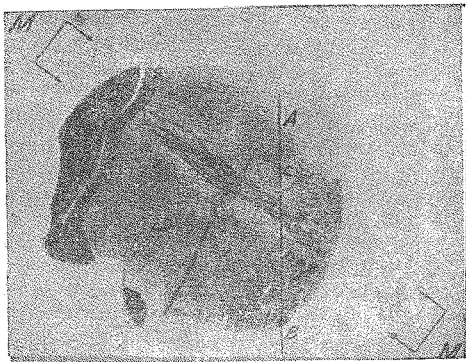


Рис. 1.

спектрографа, толщина пластинки претерпевает изменения, то линии, получающиеся на спектрограмме, будут искривляться, следуя, по своей форме, за всеми деталями рельефа пластинки. В самом деле, при данных K и n

$$\Delta\lambda = \frac{K}{n} = \Delta d. \quad (3)$$

Иными словами, линии равного хроматического порядка дают изображение разреза рельефа пластинки вдоль линии, спроектированной на щель. Продольное увеличение при этом определяется увеличением проектирующей системы и близко к единице. Поперечное же

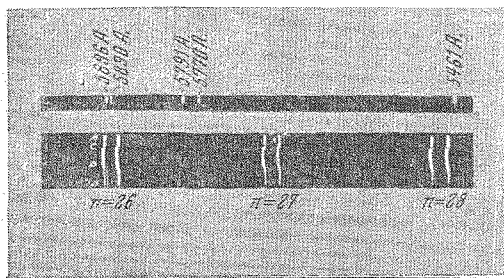


Рис. 2.

увеличение, определяемое, в основном, дисперсией спектрографа, оказывается порядка 500 000 и даже выше. Следует, однако, иметь в виду, что здесь, как и в предыдущем случае, измеряется не геометрическая, а оптическая толщина пластинки.

Авторы приводят репродукцию спектрограммы (рис. 2), полученной при проектировании на щель спектрографа участка пластинки.

вдоль линии $ACDB$, указанной на рис. 1. Полосы равного хроматического порядка (соответствующие $n=26, 27$ и 28) представляют собой дублеты, возникающие вследствие наличия у слюды двойного лучепреломления. Отчётливо видно смещение полос в области, соответствующей участку CD , пересекающему мономолекулярный слой стеариновой кислоты. Смещение это составляет $\Delta\lambda = 2,0 \pm 0,3 \text{ \AA}$, что, в пересчёте на толщины, даёт для толщины адсорбированного слоя значение $\Delta d = 19 \pm 3 \text{ \AA}$. Аналогичные измерения для мономолекулярного слоя $C_{27}H_{55}COOH$ дали значение $\Delta d = 30 \pm 1,5 \text{ \AA}$.

Согласно данным, относящимся к дифракции электронов, молекулы жирных кислот при адсорбции мономолекулярным слоем на металле ориентируются так, что кислотная группа обращена к адсорбирующей поверхности, а углеводородная цепочка вытянута перпендикулярно к поверхности. Если это справедливо и для адсорбции на слюде, то полученные данные относятся к длине молекулы и могут быть сопоставлены с данными рентгеноструктурного анализа. Согласно последним, длины молекул в направлении оси с соответствующих кристаллов, равны $24,42$ и $37,02 \text{ \AA}$ для $C_{17}H_{35}COOH$ и $C_{27}H_{55}COOH$ соответственно.

Как отмечают авторы, резкое расхождение между значениями, полученными оптическим и рентгенографическим методами, не может быть результатом экспериментальных ошибок и носит систематический характер. Авторы полагают, что источник расхождения следует искать в возможном различии фазовых сдвигов при отражении света на границах адсорбированный слой — серебро и слюда — серебро, а также в фазовых сдвигах, происходящих при проникновении света через границу слюда — адсорбированный слой. Нетрудно видеть, что такие фазовые сдвиги были бы неотличимы от действительных изменений толщины слоя. В пользу такого предположения свидетельствует и равенство разностей длин молекул $C_{27}H_{55}COOH$ и $C_{17}H_{35}COOH$, определённых из оптических и рентгеновских данных:

оптические данные: $30 - 19 = 11 \text{ \AA}$,

рентгеновские данные: $30,02 - 24,42 = 12,6 \text{ \AA}$.

В самом деле: молекулы обоих веществ располагаются в адсорбированном слое одинаковым образом: к сложной пластинке обращены кислотные группы, к серебряному покрытию — инертные группы. Следовательно, в обоих случаях сдвиги фаз должны быть одинаковы и одинаковы должны быть погрешности в измерении длины, вносимые неучётом этого эффекта. Повидимому, таким образом, появляется возможность детального изучения оптических свойств мономолекулярных слоёв.

Следует отметить, что описываемые опыты, носящие характер предварительных, не только иллюстрируют большие возможности метода интерференции низших порядков многократно отражённых лучей, но и открывают новую область исследований, в продуктивности которых вряд ли можно сомневаться.

Г. Розенберг

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. Толанский, УФН **30**, 103 (1946).
2. J. S. Courtney-Pratt, Nature **165**, 346 (1950).