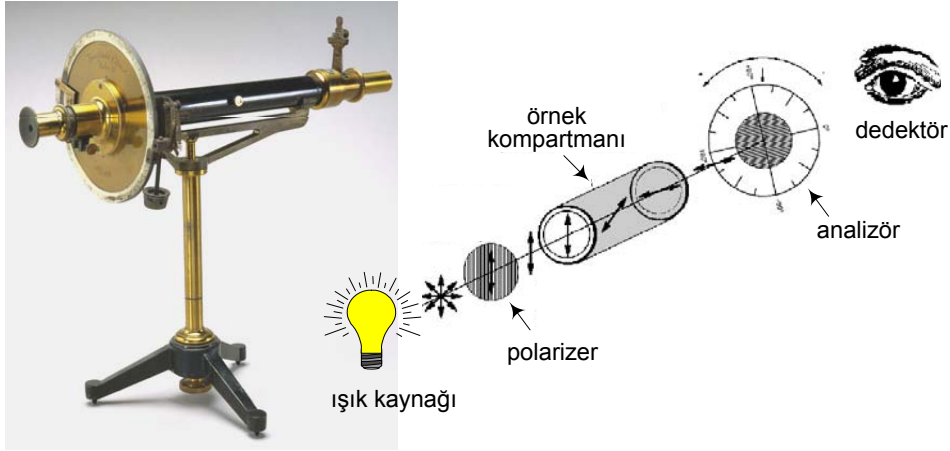


POLARİMETRİ

Ref. e-makaleleri, Enstrümantal Analiz



http://www.antiqne-microscopes.com/chemistry/Laurent_polarimeter.htm

Optikçe aktiflik, bazı maddelerin düzlem-polarize ışığı döndürebilme yeteneğinin bir ölçüsüdür. "Polarimetre" terimi, şeffaf maddelerin polarize ışığı döndürme çalışmalarına verilen addır. Dönme miktarı ve yönü (optik dönme gücü) kalitatif ve kantitatif analiz için önemli bir özelliktir ve kimyasal yapı hakkında da bilgi verir.

Optikçe Anizotropik Ortamlarda Işının Geçirilmesi ve Kırılması

Optikçe "isotropik" maddeler ışını, polarizasyonuna bağlı olmaksızın, her yönde ve eşit hızlarda geçirir. Homojen gazlar ve sıvılar, küp şeklinde kristallenen katılar, camlar ve pek çok polimerler gibi kristal olmayan katılar isotropik maddelerdir.

Küp şeklinde olmayan kristaller anizotropiktir. Bunlar polarize ışını, polarizasyon düzlemi ve kristalin belirlenmiş bir eksenini arasındaki açısal ilişkiye bağlı olarak, farklı hızlarda geçirebilirler.

Polarize Işının Anizotropik Kristalden Geçmesi

Atomlar, iyonlar ve moleküller içeren bir ortamdan geçen ışının elektrik vektörü ve ortamdaki taneciklerin elektronları arasındaki etkileşimle ışın yavaşlatılır, ve geçici bir polarizasyon oluşur. 10^{-14} – 10^{-15} s sonra polarize taneciklerin kendi orijinal hallerine dönmesiyle ışın tekrar emittir. İsootropik bir ortamda hareket eden bir ışın demeti hareket yolu etrafında simetrik dağılmış taneciklerle karşılaşır. Bu durum, bir polarize ışın demetinin yavaşlamasının, hareket yönü etrafındaki polarizasyon düzleminin açısına bağlı olmaksızın, diğer demetlerle aynı olmasını sağlar. Tersine bir anizotropik kristalde hareket eden ışınların yolları etrafında simetrik olmayan bir atomik veya moleküler tanecik dağılımı bulunur. Bu durumda yol boyunca oluşan düzlemlerden birinde titreşen ışın, birbirinden farklı tanecikler içeren bir ortamla karşılaşılır; sonuçta farklı geçiş hızları meydana gelir.

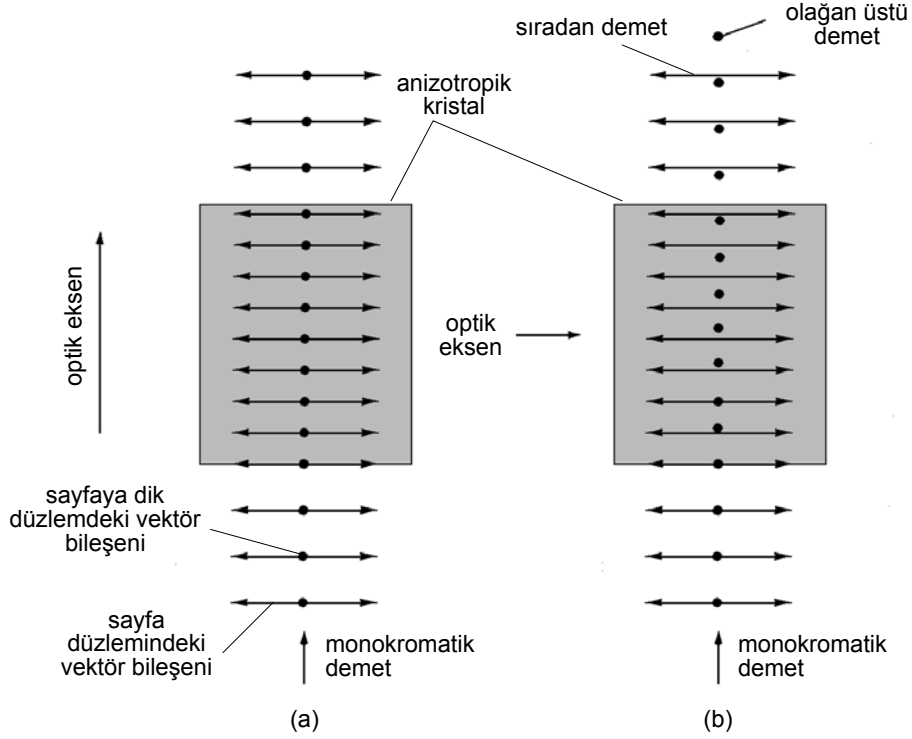
Anizotropik kristallerin hepsinde, etrafında taneciklerin simetrik alana dağılarak kristali oluşturdukları en az bir "optik eksen" bulunur. Polarize ışın optik eksenden, eksene göre olan polarizasyon açısına bağlı olmayarak, sabit bir hızla geçer.

Şekil-1(a)'da, faz içinde ve birbirine göre 90^0 polarize olmuş iki ışın demetinin vektörleri gösterilmiştir. Oklar kağıt düzleminde titreşen ışının vektörleridir. Noktalar kağıt düzlemine dik bir düzlemde dalgalanan (düzensiz) vektörü gösterir. Her iki demetin de dalga boyları, demetlerin kristalin optik eksenini boyunca olan hareketleriyle aynı derecede azalır, hızları aynı kalır. Böylece kristale giriş çıkışı süresince iki demet de faz içinde kalır.

Şekil-1(b) iki ışın demetinin, kristale optik eksenle 90^0 'lik açıyla çarptığı zamanki davranışını gösterir. Kağıt düzleminde titreşen demet, Şekil-1(a)'dakine benzer bir atomik veya moleküler çevre ile karşılaşır; bunun dalga boyu ve hız davranışları optik eksen boyunca hareket eden iki demetinki ile aynıdır. Sayfaya dik bir düzlemde titreşen demet ise daha az yoğun bir çevre ile karşılaşır; bu durumda, hızı ve dalga boyu fazla değişmez, ve iki demet de hem kristal içinde hem de kristalden çıktıktan sonra faz dışında kalır.

Optik eksen boyunca aynı hızla hareket eden ve ona dik olan polarize demete "sıradan demet" denir; düzlemlerden daha hızlı hareket eden demet "olağanüstü

demet" adını alır. (Bazı hallerde iki tip demetin relatif hızları tersine döner.) Olağanüstü demetin hızı optik eksene göre olan hareket açısı 0 dan 90^0 'ye kadar büyüdükçe sürekli olarak değişir, ve 90^0 'de bir maksimuma (veya minimuma) ulaşır.



Şekil-1: Monokromatik bir demetin anizotropik bir kalsit kristalinin iki ekseninden geçişinin şematik anlatımı; noktalar sayfa düzlemine dik bir düzlemdeki vektör bileşenini gösterir

Polarize Olmamış Işının Anizotropik Kristalden Geçmesi

"Polarize olmamış" bir monokromatik ışın demeti, anizotropik bir kristalden optik eksenle bir açı yaparak geçtiğinde sıradan ve olağanüstü iki demete ayrılır. Bu davranışı anlamak için, polarize olmamış bir monokromatik ışının çeşitli elektrik

vektörlerinin iki karşılıklı dik vektöre ayrıldığını hatırlayalım; buna göre, sıradan bir ışın demetinin, düzlemleri birbirine göre 90^0 olan eşit genişlikteki iki düzlem-polarize ışından oluştuğu kabul edilebilir. Bu yoruma göre iki düzlem-polarize demet için çizilen Şekil-1'deki şema polarize olmayan bir demete de uygundur; sadece, polarize olmayan demetlerin genişliklerinin aynı olması gereklidir.

Anisotropik Kristalin Çift Kırması

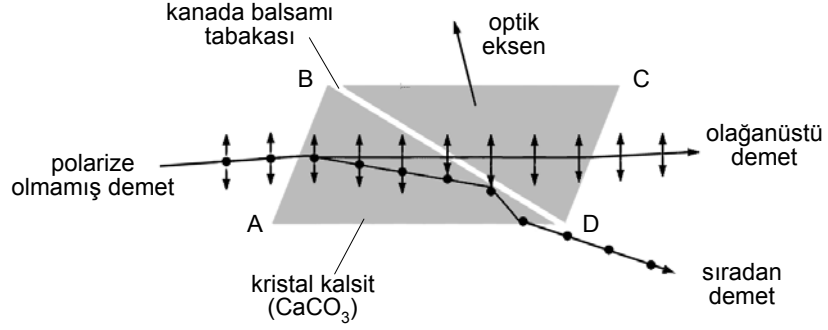
Önceki kısımlarda olağanüstü ışının anisotropik bir kristaldeki hızı ve buna bağlı olarak ta kırılma indeksinin yöne bağlı olduğuna değinilmiş, hızın optik esen boyunca sıradan ışınla aynı olduğu, fakat dik eksen boyunca sürekli değişerek bir maksimum veya minimuma ulaştığı belirtilmişti. Olağanüstü ışın için refraktif indeksler normal olarak bu dik eksene göre rapor edilir. Aşağıdaki tabloda bazı anisotropik kristallerde sıradan ışın ve olağanüstü ışın kullanılması durumundaki refraktif indeks değerleri verilmiştir (n_0 sıradan ışını, n_e olağanüstü ışını belirtir).

Kristal	n_0	n_e
Kalsit	1.6385	1.4864
Kuvartz	1.544	1.553
Buz	1.306	1.307

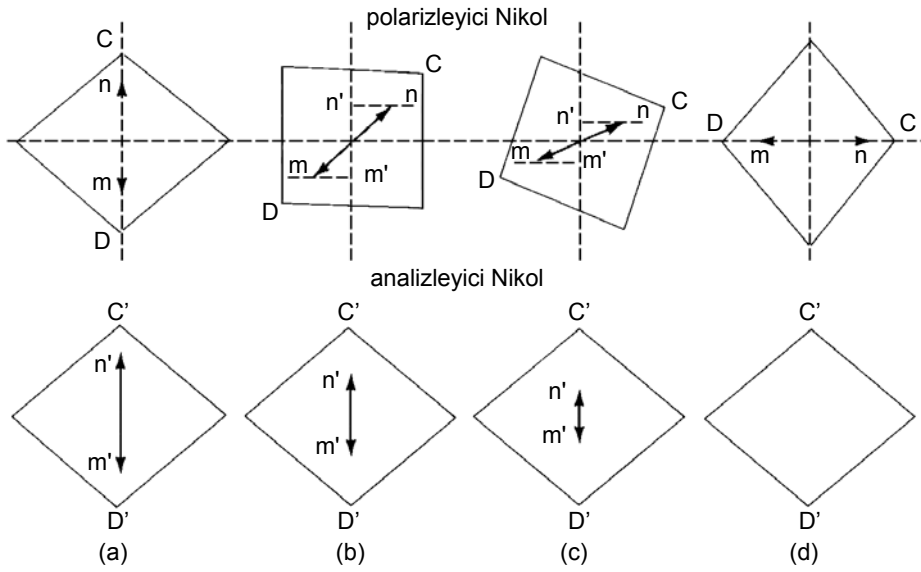
Kalsitte olağanüstü ışının ilerlemesi, sıradan ışına göre daha hızlıdır; kuvartzda bunun tersi bir durum vardır. Anisotropik kristallerde iki özel refraktif indeks bulunduğu için, bunlar sıradan ve olağanüstü ışınları farklı açılarda kırabilirler. Bu özellik polarize olmamış bir ışını, birbirine göre 90^0 lik açılarda düzlem-polarize iki demete ayırmaya olanak verir.

Nicol Prizması

Kristalin kalsitin (CaCO_3) düzlem-polarize ışın veren çift-kırma özelliğinden yararlanılarak bir Nicol prizması çizilebilir (Şekil-2). Doğal bir kristalin iki uç yüzü, açısı 68^0 olacak şekilde düzeltilir ve sonra kısa köşegen boyunca kesilerek iki parçaya ayrılır. İki yarım kristal arasına refraktif indeksi kalsitin iki refraktif indeksi değeri arasında bulunan ve şeffaf bir madde olan ince bir tabaka Kanada balsamı konulur. Bu tabaka sıradan ışını daha büyük refraktif indeksi ile yansıtırken olağanüstü ışını hemen hemen değişmemiş olarak geçirir.



Şekil-2: Polarize olmamış bir demeti birbirine göre 90de düzlem polarize iki demete ayıran bir Nicol prizması



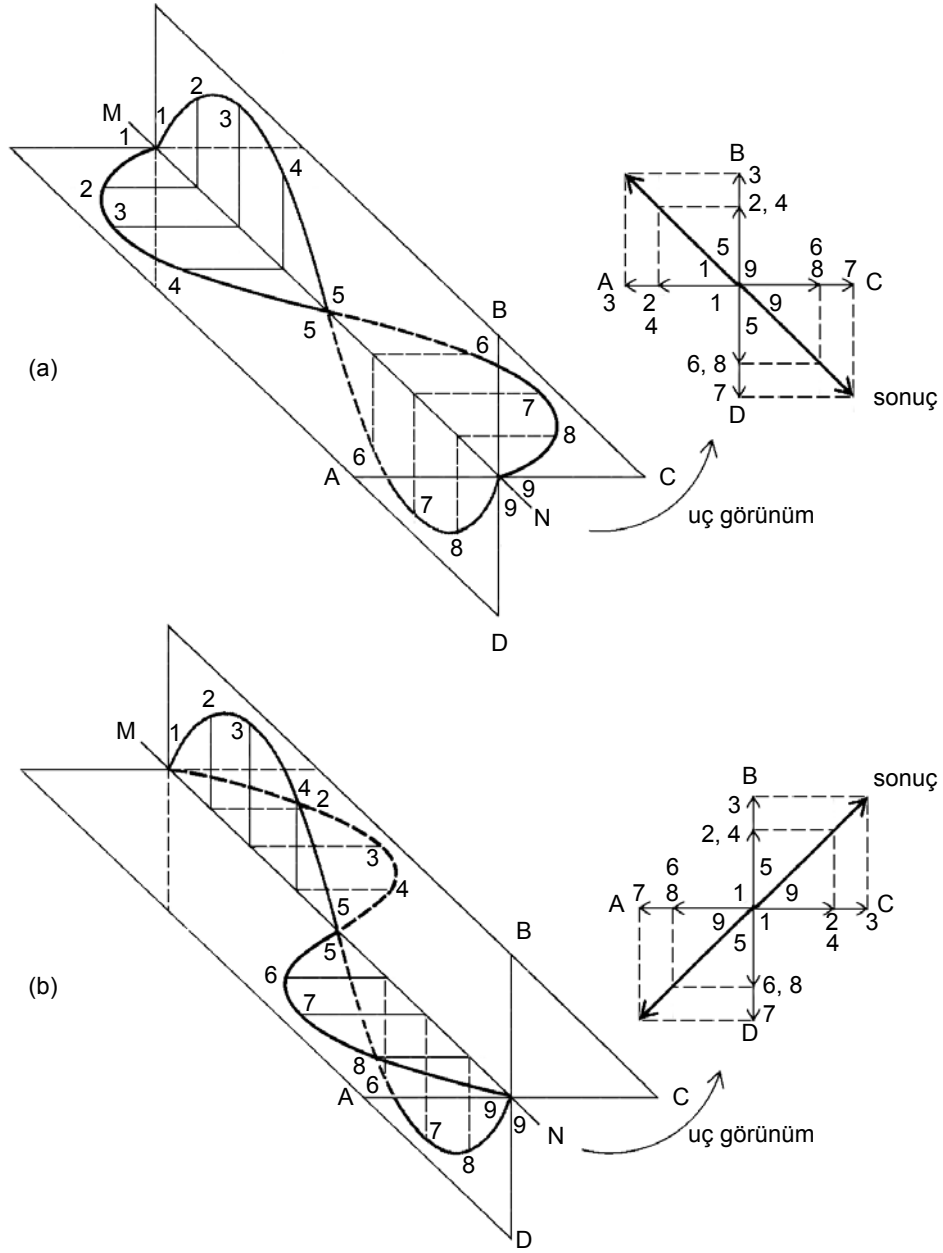
Şekil-3: Bir polarizör ve analizör Nicolün uç görünüşleri; mn = polarizörün geçirdiği demetin elektrik vektörü, $m'n'$ = polarizör ve analizörün geçirdiği demetin dikey vektörü

Polarize ışın düzleminin dönmesiyle ilgili ölçmelerde çift Nicol prizması kullanılır. Prizmanın biri çalışılan ortamdan geçecek polarize bir ışın üretir. İkinci prizma analizördür ve ortamın neden olduğu dönmeyi tayin eder. İki Nicol prizmasının da demete göre aynı düzende yerleştirilmesi ve ortamın bir etkisi olmadığı durumda analizörden, şiddeti orijinal şiddetinin %50'si kadar olan olağanüstü ışın çıkar (Şekil-3a). Polarizör döndürüldüğünde (Şekil-3b) analizörden geçirilen ışın, polarizerden çıkan m'n demetinin sadece m'n' dik bileşenidir, yatay bileşen Kanada balsamı tabakası tarafından yansıtılır. Bu durumda analizör yüzeyine gelen ışının %50'den daha azı ulaşır. Polarizörün 90^0 döndürülmesi halinde dikey bileşen olmaz; bu durumda analizör yüzeyinde hiç ışın gözlenemez.

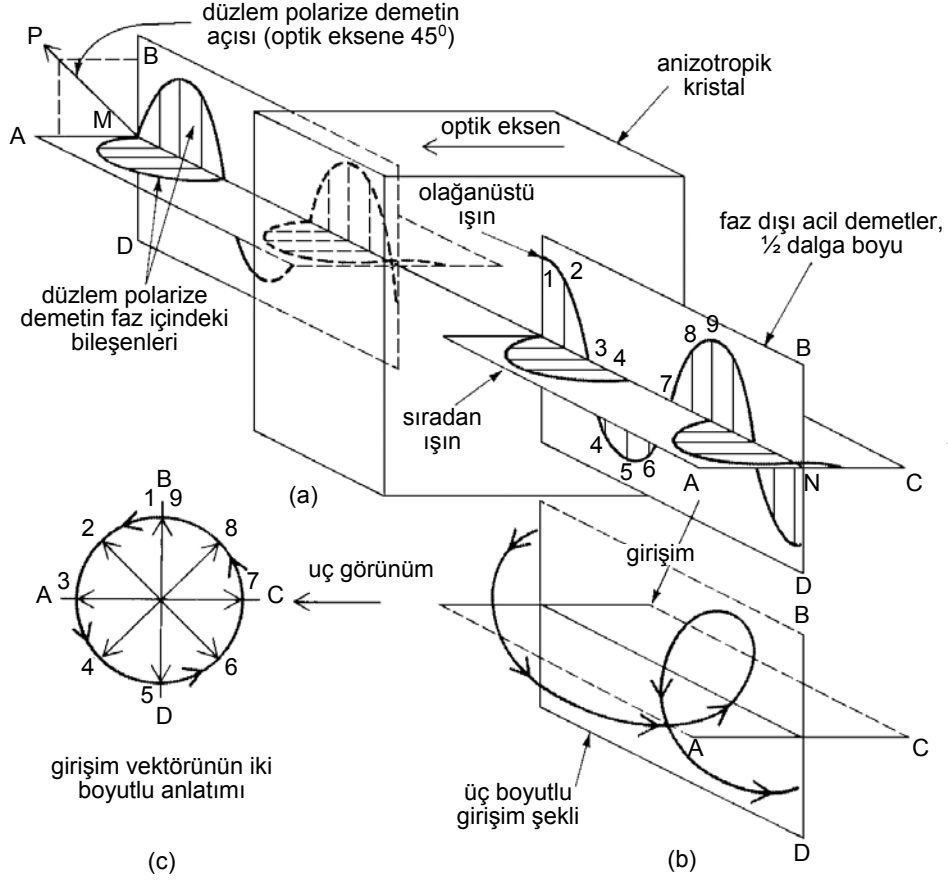
Polarize Işınla Girişim (Karışma) Etkileri

Polarize ışının etkileşimlerinin incelendiği pek çok deneysel çalışma, polarize demetler arasında girişimler olduğunu göstermiştir, bu durum demetlerin "ahenkli (uygun)" olmasını sağlar. Girişimin etkisi, her bir demetin elektromagnetik bileşenlerinin vektör toplamlarıyla gösterilebilir.

Şekil-4(a)'da, her ikisi de faz içinde olan, fakat birbirine göre 90^0 lik bir açı gösteren eşit genişlikteki iki düzlem-polarize demet arasındaki girişim görülmektedir. İki demetin elektrik vektörlerinin toplanması şeklin sağ tarafında şematik olarak çizilmiştir. MN eksenini boyunca işaretlenmiş noktalar, MN ye dik olan ABCD düzlemi üzerinde gösterilerek sonuç ve bileşenler iki-boyutlu tarif edilmiştir. Görüldüğü gibi sonuç, iki bileşen demetinin düzlemlerine 45 derecedeki bir düzlemde titreşen bir vektördür, "böylece girişimle tek bir düzlem-polarize demet" üretilir. Şekil-4(b), iki düzlem-polarize demet arasındaki faz ilişkilerinin yarı dalga boyu (180^0) kadar farklı olduğu durumu gösterir. Burada da dalgalar faz içindedir ve sonuç demet, Şekil-4(a)'dakine göre dik konumda, bir düzlem-polarize demettir.



Şekil-4: Faz içi düzlem polarize iki demetin girişimi



Şekil-5: Bir anizotropik kristalin ışığı dairesel polarizasyon konumuna getirmesi

Dairesel ve Eliptik (Oval) Polarize Işın

Monokromatik bir düzlem-polarize ışının bir anizotropik kristalden geçerken gösterdiği davranış ilginçtir. Şekil-5(a)'da gelen demetin yolu kristalin optik eksenine normal konumdadır, polarize ışın düzlemi bu eksenle 45° 'lik açı yapar. (Polarizasyon düzleminin açısı MP oku ile gösterilmiştir.) Şekil-4'de görüldüğü gibi düzlem-polarize demetin MB ve MA dik düzlemlerinde bulunan iki "ahenkli" bileşenlerden oluştuğu düşünülebilir. Bu bileşenler Şekil-5'de de görülmektedir. Işın kristale girdiğinde, MA kristalin optik eksenine aynı yönde olduğundan, MA yönünde

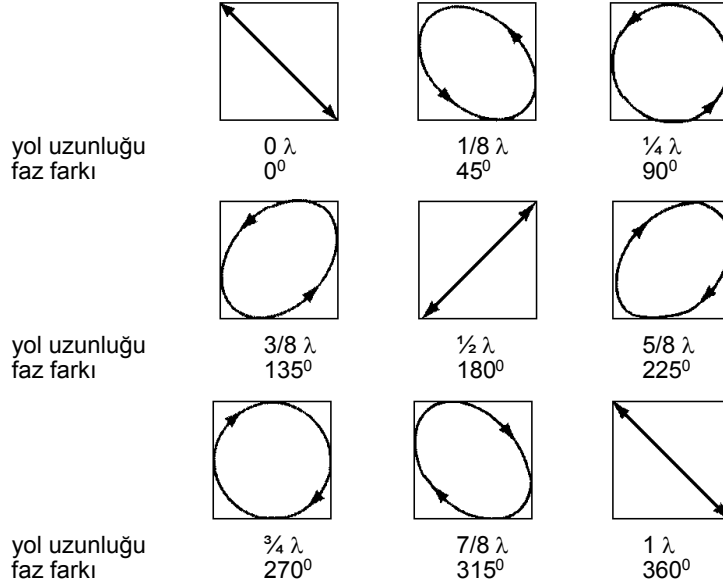
hareket eden bileşen sıradan bir ışının hızı ile hareket eder; MB bileşeninin konumu olağanüstü ışına uygundur, bu nedenle de ilerleme hızı diğerinden farklıdır. Hız farkı sonucunda "iki bileşen uzun süre ahenkli kalamaz" ve bu nedenle de girişim yapamazlar. Bu durum, "kristal içindeki demetin, farklı hızlarda iki bileşenden oluştuğu" şeklinde yorumlanır; bileşenlerin uyumsuz olmaları girişimlerini engeller.

İki ışın kristali terk ettiğinde hızları isotropik ortam olan havada tekrar eşitlenir; böylece yine uyumlu hale geldiklerinden girişim olayı gerçekleşir. Yine de ışının yapısını, demetlerin kristal yüzünden çıktıkları andaki faz ilişkileri belirler. Bu faz ilişkisini, kat edilen yolun uzunluğu, ve ortamdaki iki ışının hızları belirler. Örneğin, iki ışın da kristalden çıkıncaya kadar tümüyle faz içinde bir yol kat ediyorsa Şekil-4(a)'daki gibi artırıcı bir girişim gözlenir. Sonuçtaki demet giren demetle aynı açıda polarize olacaktır. Kristalin kalınlığı, iki ışın arasındaki faz ilişkisini yüzeyde tam yarım dalga boyu kaydırabilecek kadarsa, Şekil-(4)b'deki gibi bir girişim gerçekleşir. Bu durumda çıkan demetin düzlemi giren demete göre 90° lik bir konumdadır.

Şekil-5(a)'da dörtte bir faz dışında çıkan dalgaların birbirleri ile olan ilişkileri görülmektedir, burada girişim olmadığı varsayılır. Gerçekte ise iki ışının hava ortamına girmesiyle etkileşim olur, ve sonuç dalganın elektrik vektörünün yolu, iki vektörün toplanmasıyla bulunur. Sonuç vektörü hareket yönü doğrultusunda helezon bir yol izler (Şekil-5b). Vektör toplamı iki-boyutlu olarak kaydedildiğinde (Şekil-5c) bir daire elde edilir. Bu koşul orijinal hal ile tam bir zıttık gösterir, doğrusal polarize ışında elektrik vektörü tek bir düzlemde bulunur. Bu tip bir heliks demete "dairesele polarize ışın" denir. İki dalganın birbirine göre dörtte bir dalga boyu kadar faz dışında olması halinde, vektörün hareket yönü saat yönünün tersinde değil, saat yönünde olacaktır.

Faz farkının 0, $1/4$, $1/2$, veya bu kesirlerin bazı çarpımları olması halinde anisotropik kristalden çıkan demetin yapısının nasıl olacağı yorumlanabilir. Kristaldeki ışığın yolu yukarıda belirtilenler dışında faz farkı üretirse, sonuçtaki elektrik vektörü elips şeklinde bir yol izler, ve ışına "eliptik (oval)" polarize ışık denir. Bir anisotropik kristalden değişik faz farkları ile çıkan bir düzlem-polarize ışının bileşenlerinin gösterdiği durum Şekil-6'da gösterilmiştir.

Uygun uzunluktaki anisotropik kristallerden dairesele polarize ışın elde edilmesinde yararlanır. Böyle kristallere "dörtte bir-dalga levhaları" denir ve dairesele dikroizm çalışmalarında kullanılır.

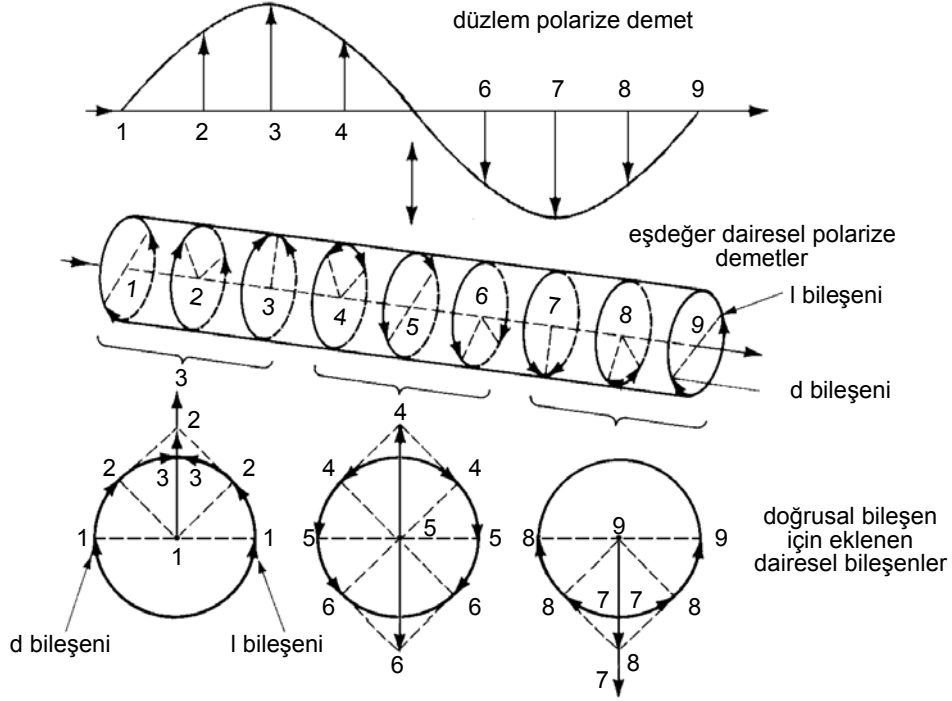


Şekil-6: Anizotropik kristalin düzlem polarize ışına etkisi

Düzlem-Polarize ve Dairesel-Polarize Işın Arasındaki İlişki

Önceki kısımda düzlem-polarize ışının anizotropik bir kristalden geçişi sırasındaki davranışı incelendi; ışının birbirine göre 90° 'de bulunan ve faz içindeki iki düzlempolarize ışıandan oluştuğu kabul edildi. Düzlem-polarize ışın ise "ters yönde dönen eşit genlikteki iki ahenkli ışının" girişiminden meydana gelmektedir. Şekil-7'de bir düzlem-polarize ışının eşdeğer vektörlerini üretmek için d ve l dairesel bileşen vektörlerinin nasıl toplandığı gösterilmiştir. Ortadaki şekilden, iki dönen vektörün her birinin, demetin hareket eksenini etrafında helikal (sarmal) bir yol izledikleri görülür.

Burada açıklanmaya çalışılan pek çok olgu, düzlem-polarize ışının bir d ve bir l dairesel bileşenden oluştuğu fikrine dayandırılır. Burada d (dekstro çevirme) ışının saat yönündeki, l (levo çevirme) ters yöndeki hareketini belirtir.



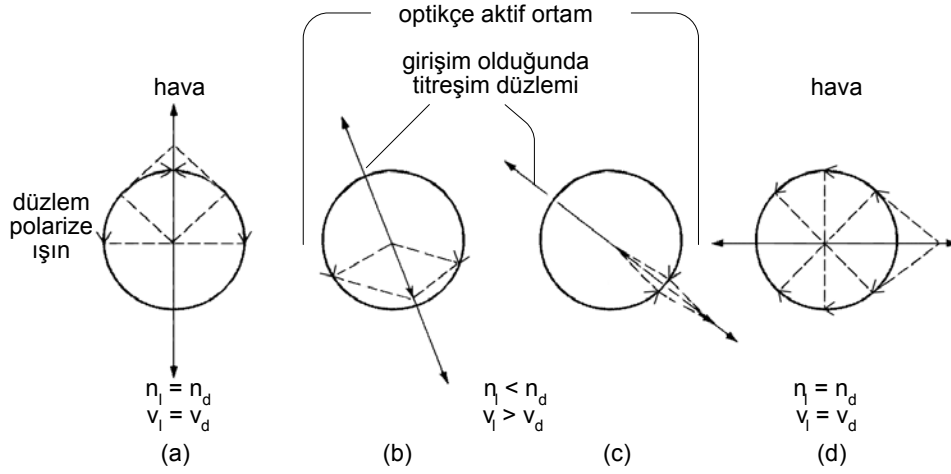
Şekil-7: Düzlem polarize ışının, iki (d, l) dairesel polarize demete eşdeğerliği

Dairesel Çift Kırılma

Düzlem-polarize ışının optikçe aktif bir tanecik tarafından çevirmesi bir düzlem-polarize demetin d ve l dairesel bileşenlerinin ilerleme hızlarının, böyle bir taneciğin varlığıyla, farklılaşmasından ileri gelir; yani maddenin d ışınına göre olan refraktif indeksi (n_d), l ışınına göre olandan (n_l) farklı olur. Bu durumda, optikçe aktif maddeler dairesel polarize ışığa karşı anisotropiktirler ve "dairesel çift kırılma" gösterirler. İki dairesel bileşenin anisotropik ortamda uzun bir süre ahenkli olmadıkları ve tekrar bir isotropik ortama ulaşıncaya kadar girişimde bulunamadıkları bilinmektedir.

Bir ışık demetinin aktif bir ortam tarafından çevrilmesi Şekil-8 'de şematik olarak gösterilmiştir. Başlangıçta (Şekil-8a) demet, dik bir düzlemde, eşit hızlarda dönen

dairesel d ve I bileşenlerine polarize olmuştur. Anisotropik ortama girdiğinde d bileşeninin ilerleme hızı, $n_d > n_l$ olduğundan, I bileşeninden daha fazla azalmıştır. Ortamdaki bazı yerlerde (Şekil-8b) d vektörü I'nin hemen arkasından gelir; bu noktada eğer iki ışın girişim yapabilirse, sonuç dik konumdan kısmen çevrilmiş bir düzlem üzerinde bulunurlar. İlerdeki bir noktada (Şekil-8c) d bileşeni I bileşeninden daha fazla geride kalacağından daha bir büyük bir dönme meydana gelir, ve düzlem yatay konuma doğru döner. Şekil-8(d)'de görüldüğü gibi, d ve I bileşenleri isotropik hava ortamında tekrar eşit hızlarda ilerlerler, ve ahenkli ışınların girişimi gerçekleşir. Yine de, anisotropik ortamdan geçiş sırasında faz ilişkileri gözlenen polarizasyon düzlemi orijinale göre 90° olacak şekilde, kayar.



Şekil-8: $n_d < n_l$ olan bir ortamda düzlen polarize ışığın çevrilmesi

Kantitatif İlişki

Optikçe aktif bir maddenin neden olduğu çevirme (α) derece cinsinden, aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\alpha_\lambda = \frac{180 I}{\lambda} (n_l - n_d)$$

Burada I (cm) ortamın kalınlığı (yol uzunluğu), λ (cm) düzlem-polarize ışının (vakumdaki) dalga boyunu gösterir. $(n_1 - n_d)$ miktarına "dairesele aralık" denir. Aşağıdaki örnekte tipik bir çevirme için gerekli olan dairesele aralığın büyüklüğü hesaplanmıştır.

ÖRNEK

10 cm lik bir hücre içindeki bir çözeltinin sodyum D hattının düzlem-polarize ışını nı 100 derece çevirdiği saptanmıştır. I ve d dairesele polarize bileşenler için ortamın refraktif indeksindeki fark nedir?

$$\lambda = 589 \text{ nm veya } 5.89 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

$$\alpha_\lambda = \frac{180 I}{\lambda} (n_1 - n_d)$$

eşitliğinde yerine konularak,

$$100 \text{ derece} = \frac{180 \text{ derece} \times 10 \text{ cm}}{5.89 \times 10^{-5}} (n_1 - n_d)$$

$$n_1 - n_d = 3.3 \times 10^{-6}$$

Bu hesaplamadan görüldüğü gibi refraktif indeksteki çok küçük fark optik çevirme gücünde büyük bir etki yapar. Sodyum D hattı için refraktif indeks 1.5 (tipik değerdir) dolayında ise, örnekte görüldüğü gibi, 100° lik çevirme için n_d ve n_1 arasında 2.2 ppm fark olacaktır.

Optikce Aktif Bileşikler

Optik aktiflik iki tip olabilir: (1) kristal bileşikler; bunlar, kristalin bir sıvıya, bir gaza, veya bir çözelti haline dönüştürülmesiyle aktiflerini kaybederler (kuvartz tipik bir örnektir); (2) tabii aktif bileşikler; bunların optik aktiflikleri molekülünün yapısından kaynaklanır ve bileşiğin fiziksel haline bağlı değildir. Burada ikinci gruba giren bileşikler üzerinde durulacaktır.

Optik aktif bir molekülün yapısı organik kimya ders kitaplarında detaylı olarak incelenir, burada basitçe tarif edilmesi yeterlidir; bir molekülün optik aktif şekilleri-

ne "enantiomerler" denir, birbirinin ayna görüntüsü bir düzen gösterirler ve üst üste çakışmazlar. Enantiomerler birbirine göre sağ ve sol el gibidirler. Her iki isomer de polarize ışığı eşit, fakat ters yönde çevirir. Bir karışımda enantiomerlerden sadece biri varsa, veya her ikisi de var fakat biri daha fazla ise ışığı çevirme olayı gözlenir. En çok karşılaşılan optik aktivite, bir organik bileşikteki tetrahedral (dört tek bağlı) karbonda dört farklı sübstituentin bulunduğu haldir; böyle bir yapı üstüste çakışmayan, fakat birbirinin ayna görüntüsü olan iki asimetric molekül (kiral, chiral) düzenlenmesine olanak verir. Organik ve inorganik yapılarda başka tip asimetric merkezler de oluşur.

Polarize ışığın döndürülmesine yol açan etkileşimler, asimetric merkezleri bulunan moleküllere özgü bir özellik değildir, pek çok molekülde aynı tip etkileşimler vardır. Kristal olmayan örneklerde moleküller rasgele düzenlendiğinden asimetric özellik bulunmaz ve çevirme olayı da gözlenemez; bir düzende bir molekülün yaptığı çevirmeyi başka bir düzende bulunan ve ayna görüntüsü yapısındaki bir diğer molekülün eşit fakat zıt yöndeki çevirmesi yok eder. Aynı nedenle eşit konsantrasyonlarda d ve l isomerleri içeren örneklerde net çevirme gözlenemez. Sadece bir asimetric molekülün diğerinden biraz fazla olması durumunda net bir çevirme oluşabilir.

Optik Çevirmeyi Etkileyen Değişkenler

Optik aktif bileşiklerin düzlem-polarize ışını çevirmeleri birkaç yüz ile yüzde birkaç derece aralığında değişir. Gözlenen dönmeyi etkileyen deneysel değişkenler ışının dalga boyu, optik yol uzunluğu, sıcaklık, yoğunluk (madde seyrelmemiş ise) ve maddenin çözeltideki konsantrasyonudur. Çözeltilerde çözgenin cinsi de çevirmeyi etkileyen bir faktördür.

"Öz çevirme" veya "öz çevirme gücü" $[\alpha]_{\lambda}^T$ bir sıvının çevirme özelliklerini tanımlar ve aşağıdaki ifade ile verilir.

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

α , derece cinsinden gözlenen çevirmeyi, l desimetre cinsinden yol uzunluğunu ve c de 100 cm^3 çözeltideki maddenin gram olarak miktarını belirtir. Dalga boyu λ ve sıcaklık T, formülde görüldüğü gibi alt ve üst olarak gösterilir. Öz çevirme değerlerinin çoğu 20°C de sodyum D hattı ile saptanır ve $[\alpha]_D^{20}$ şeklinde kaydedilir. Saf

sıvılar için c nin yerine sıvının yoğunluğu konulur. Gözlemcinin yüzü ışın demetine karşı gelmek üzere, saat yönündeki (d) çevirme pozitif, tersindeki (l) çevirme negatif işaret alır.

Bir de "moleküler çevirme" [M] terimi vardır; bu değer,

$$[M] = \frac{M [\alpha]}{100} \quad \text{eşitliği ile tanımlanır.}$$

Bir maddenin optik çevirme gücünün çözelti halinde ölçülmesi daha kolaydır. Oysa bir maddenin öz çevirmesi solventin yapısına göre daima değişir. Ayrıca, bir solventteki öz çevirme, çok seyreltik çözeltilerde az olmasına karşın, konsantrasyondan bağımsız değildir. Bu etkenler nedeniyle öz çevirme değeri belirtilirken solventin cinsi ve maddenin konsantrasyonunun da kaydedilmesi gerekir.

Öz çevirmenin sıcaklıkla değişimi yaklaşık olarak doğrusaldır, fakat sıcaklık katsayısı maddeden maddeye değişir. Örneğin, tartarik asit çözeltilerinin öz çevirmesi her 1° için %10 kadar değişebilir; sukros için bu değişim 1° için %0.1'den daha azdır. Dalga boyunun çevirmeye etkisi 3. kısımda incelenmiştir.

Optik Çevirme Mekanizması

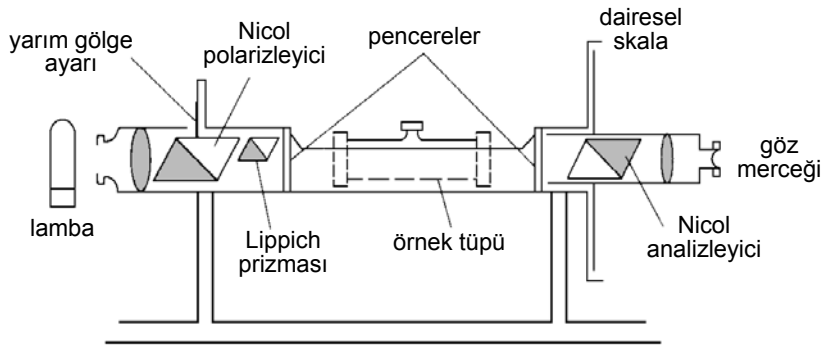
Optik çevirme mekanizması ile ilgili bir kaç teori geliştirilmiştir. Bunlar, yoğunlukla, kuvantum mekaniği ile açıklanır ve oldukça karmaşıktır. Bazı bileşiklerin optik çevirme gücü bu teoriler yardımıyla hesaplanabilirse de yöntem hem pratik değildir hem de elde edilen değerlerin hassasiyeti düşük olur.

Polarimetreler

Bir polarimetrenin temel bölümleri: bir monokromatik ışık kaynağı, bir polarize prizması, bir örnek tüpü, dairesel skalalı bir analizör prizması ve bir dedektördür (Şekil-9). Fotoelektrik polarimetrelerin yaygınlaşmasına rağmen, pek çok polarimetrede dedektör yerine göz kullanılır.

Kaynaklar

Optik çevirme dalga boyu ile değiştiğinden monokromatik ışın kullanılır. Yöntemin uygulandığı ilk yıllarda sodyum D hattı, bir gaz alevi içine bir sodyum tuzu konularak elde edilir ve uygun filtrelerle diğer hatlar ve temel ışımalar tutulurdu. şimdi tüm hatları tutan ve sadece D hattını geğiren bir filtrenin bulunduğu sodyum buharı lambaları kullanılmaktadır. Uygun bir filtre sistemi ile 546 nm'deki hattı ayrılan civa buharı lambalarıyla da çalışılabilir.



Şekil-9: Tipik bir göz polarimetresi

Polarizör ve Analizör

Düzlem-polarize ışın üretmek ve örneğin çevirdiği ışığın açısını ölçmek için Nicol prizmaları kullanılır. Prizmaların çalışma ilkesine göre, önce örnek yokken iki prizma karşılıklı bir konuma getirilerek ışığın şiddetini minimum yapacak şekilde ayarlanır ve ölçüm alınır. Örnek yerine konulur, demetin çevrilmesiyle ışığın şiddeti artar ve bu durum analizör prizmanın döndürülmesiyle dengeye getirilir. Şiddeti minimuma indirmek için gerekli açısal değişme örneğin çevirme gücüne uygundur. Ancak minimum şiddetin konumu gözle (veya bir fotoelektrik dedektör ile) doğru olarak saptanamaz, çünkü bu bölgede her 1 derece çevirme için şiddetin

değişme hızı bir minimumdur. Bu nedenle polarimetrelere "yarım-gölge" aletleri takılır; böylece bir alanın iki yarısındaki ışınları kıyaslama olanağı yaratılarak, minimumdan daha büyük şiddetteki bir ışını (yarım alanın birindedir) minimuma ayarlamak kolaylaşır.

Yarım-Gölge Aletleri

Şekil-9, polarizörden çıkan demetin yaklaşık yarısını kesen küçük bir Nicol (lipik) prizmalı bir yarım-gölge aletini gösterir. Prizmanın konumu polarizasyon düzlemini birkaç derece değiştirecek şekilde ayarlanır; bu durumda, örnek yokken ve analizör prizma polarizöre göre 90^0 'de iken bir aydınlık-karanlık alan gözlenir. Aydınlık kısım lipik prizmasının çevirdiği demetin yarısına ve karanlık alan da demetin engellenemeyen diğer yarısına aittir. İki yarım demetin şiddeti analizör döndürülerek dengelenir ve skala sıfırlanır. Örnek konular, analizör tekrar döndürülerek aynı şekilde, aydınlık-karanlık alanlar birbirine eşitlenir. Örneğin çevirme değeri dairesel analizör skalasından okunur.

Lipik prizması ilkelerine göre çalışan eşdeğerlik noktası tayin aletleriyle optik döndürme gücü, ideal koşullarda, 0.005-0.01 derece aralığında hassasiyetle saptanabilir. Foto elektrik dedektörlerde bu değer 0.001^0 dolayındadır.

Örnek Tüpleri

Örnek tüpleri 5,10, 20 cm uzunluğundadır. Tüplerin iki ucunda ısıyla yapıştırılmış veya vidalanabilen düzlem-paralel cam diskler bulunur. Hassas ölçmelerde sıcaklığın kontrol edilebileceği bir ceketle sarılmış tüpler kullanılır. Tüplerin uzunluk kalibrasyonları çevirme gücü bilinen bir sıvının çevirmesi ölçülerek yapılır; bu amaçla nikotin/alkol veya sukros/su karışımları kullanılır.

Polarimetre Uygulamaları

Kalitatif Analiz

Belirlenmiş koşullar altında saf bir maddenin optik çevirmesi, maddenin tanımlanmasında yararlanılan (kaynama noktası, erime noktası, veya refraktif indeksi gibi) temel bir fiziksel sabittir. Optikçe aktif amino asitler, steroidler, alkaloidler, ve

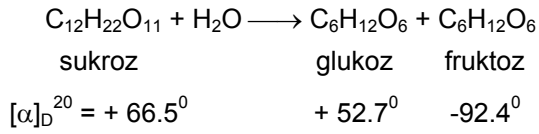
karbonhidratlar gibi pek çok doğal madde için karakteristik bir özelliktir; polarimetre bu tip maddelerin tanımlanmasında değerli bir alettir.

Yapısal Tayin

Bu uygulamada, kimyasal bir farklılaşma sonucundaki optik çevirme değişikliği ölçülür. Yapısı bilinen maddelerle çalışmalar yapılarak deneysel bağıntılar çıkarılır ve bunlar sonra yapısı bilinmeyen bileşiklerin incelenmesinde kullanılır. Özellikle steroid yapıların detayları polarimetrik ölçümlerle aydınlatılabilir; karbonhidratlar, amino asitler, ve diğer organik bileşikler için de benzer bilgiler elde edilebilmektedir.

Kantitatif Analiz

Polarimetrik ölçümler optik aktif bileşiklerin kantitatif analizlerinde de uygulanabilir. Deneysel optik çevirme konsantrasyonları ile bağıntılı deneysel kalibrasyon eğrileri kullanılır. Optik çevirmenin kantitatif analizdeki en geniş uygulaması şeker endüstrisinde görülür. Optikçe aktif maddenin sadece şeker olduğu durumda konsantrasyon tayini, örneğin sulu çözeltinin basit bir polarimetrik analiziyle yapılabilir. Konsantrasyon ölçülen çevirme ile doğru orantılıdır. Çözeltide başka optik aktif maddelerin varlığı halinde, daha karmaşık bir işlem gerekir; böyle bir çözeltide sukrozun hidroliziyle oluşan çevirmedeki değişiklik saptanır. Analizin temeli aşağıdaki denklemlerle gösterilir. Reaksiyon, oluşan dönmenin işareti değişikliğinden, ters çevirmedir. Sukrozun konsantrasyonu ters çevirmeden önce ve sonraki çevirmeler arasındaki farkla doğru orantılıdır. Asidik ortamda:



Yararlanılan Kaynaklar

Principles of Instrumental Analysis, D.A.Skoog, D.M. West, II. Ed. 1981