

Содержание

1. Цель работы.....	4
2. Теоретическая часть.....	4
2.1. Вращение плоскости поляризации в кристаллах.....	4
2.2. Вращение плоскости поляризации в аморфных веществах и растворах.....	6
2.3. Сахариметрия.....	7
2.4. Теория вращения плоскости поляризации.....	8
3. Экспериментальная часть.....	11
3.1. Приборы и принадлежности.....	11
3.2. Описание установки.....	12
3.3. Требования к технике безопасности.....	16
3.4. Выполнение работы.....	16
4. Контрольные вопросы.....	18
Список литературы.....	18

Лабораторная работа № 70

Изучение вращения плоскости поляризации в растворах оптически активных веществ

1. Цель работы

1.1. Ознакомиться с явлением вращения плоскости поляризации оптически активных веществ

1.2. Изучить принцип действия и устройство поляриметра.

1.3. Определить экспериментально удельное вращение оптически активного вещества и его концентрацию в растворе.

2. Теоретическая часть

Среди процессов взаимодействия света с веществом (дисперсия, рассеяние и поглощение света) важное место занимает явление вращения плоскости поляризации света. Было обнаружено, что многие твердые жидкие вещества обладают свойством вращать плоскость колебаний линейно поляризованного света, проходящего через них. Такие вещества получили название оптически активных.

2.1. Вращение плоскости поляризации в кристаллах

Явление вращения плоскости поляризации было открыто при изучении двойного лучепреломления в кварце (Араго, 1811г.). Кварц является одноосным кристаллом, поэтому при пропускании света вдоль оптической оси он должен был вести себя как изотропное тело (вдоль оптической оси обыкновенный и необыкновенный лучи распространяются с одинаковой скоростью). Однако было обнаружено, что при прохождении через кварц вдоль оптической оси плоско поляризованного света на выходе из кристалла плоскость поляризации повернулась на некоторый угол φ (рис.2.1). Меняя длину волны плоско поляризованного света, легко установить, что угол поворота для разных длин волн различен, т.е. имеет место *вращательная дисперсия*.

Для данной длины волны угол поворота плоскости поляризации φ пропорционален толщине пластинки d . Вращательную способность

твердых веществ характеризуют величиной угла α , на который поворачивает плоскость поляризации пластинка толщиной 1 мм:

$$\varphi = \alpha \cdot d, \quad (2.1)$$

где φ – угол поворота, d – толщина пластинки в мм, α – коэффициент, зависящий от длины волны, природы вещества и температуры. Для кварца $\alpha = 21,7^\circ$ (для $\lambda = 589,3$ нм).

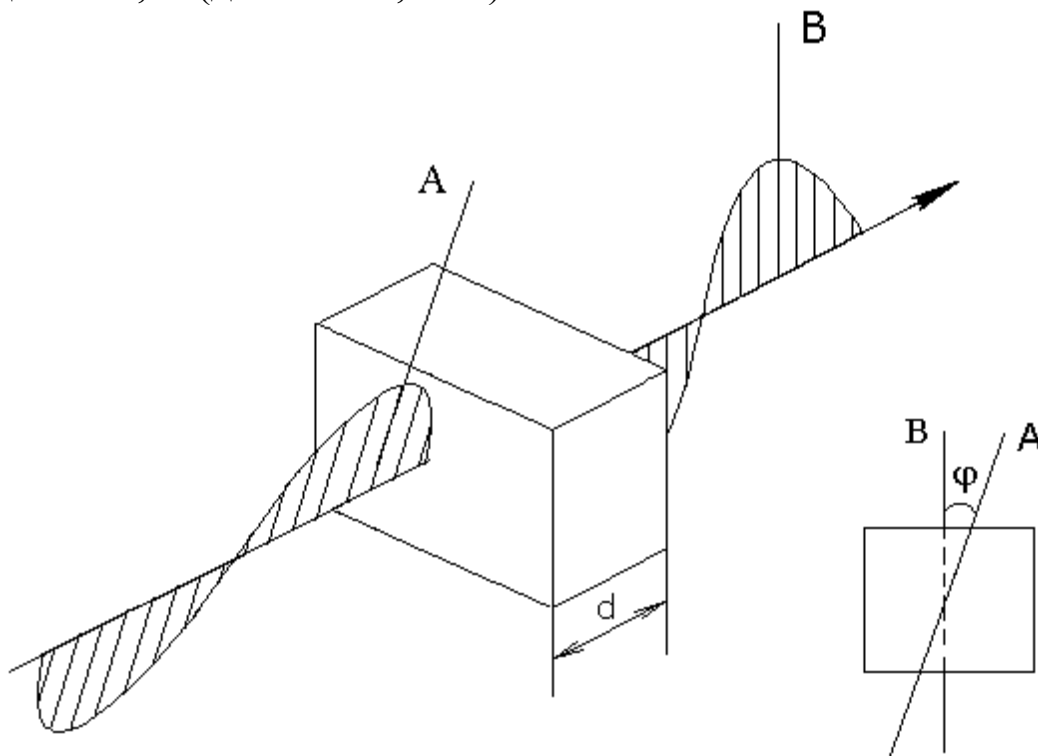


Рис. 2.1

Направление вращения (знак) меняется при изменении направления распространения света, поэтому принято направление вращения устанавливать для наблюдателя, смотрящего навстречу световому пучку.

Экспериментально обнаружено, что существует два сорта кварца: правовращающий, или положительный, дающий поворот плоскости поляризации вправо (по часовой стрелке), и левовращающий, или отрицательный (поворот против часовой стрелки). Величина вращения в обоих случаях одинакова ($\alpha_+ = \alpha_-$).

Явление вращения плоскости поляризации наблюдается и тогда, когда свет направлен не вдоль оптической оси кристалла, а под углом к ней. Но изучение его в этих условиях значительно труднее, поскольку явление частично маскируется обычным двойным лучепреломлением.

2.2. Вращение плоскости поляризации в аморфных веществах и растворах

Явление вращения плоскости поляризации обнаруживается в большей или меньшей степени многими некристаллическими телами. К их числу принадлежат и чистые жидкости (например, скипидар), и растворы многих веществ в неактивных растворителях (например, водные растворы сахара). Известны тысячи активных веществ, обладающих различной вращательной способностью, от едва заметной до очень большой (например, никотин в слое толщиной 10 см поворачивает плоскость поляризации желтого излучения на 164°). Важным фактом является существование всех оптически активных веществ в двух модификациях, право– и левовращающей. Известны обе модификации для большинства активных веществ, причем численные значения вращательной способности для обеих модификаций всегда равны между собой и отличаются только знаком.

Для растворов на опыте установлен следующий количественный закон (Ж.Б.Био, 1831 г.): угол поворота плоскости поляризации φ прямо пропорционален толщине слоя d и концентрации C активного вещества

$$\varphi = [\alpha] \cdot d \cdot C. \quad (2.2)$$

Коэффициент пропорциональности $[\alpha]$, аналогично коэффициенту α для кристаллов, характеризует природу вещества и носит название постоянной вращения. Постоянная вращения зависит от длины волны и температуры, она может также меняться при изменении растворителя.

Зависимость $[\alpha]$ от температуры незначительна. Для большинства веществ она уменьшается примерно на 0,1 % при повышении температуры на один градус.

Влияние длины волны на вращательную способность (вращательная дисперсия) можно охарактеризовать лишь в общих чертах. Ж.Б.Био установил, что вращательная способность, примерно, обратно пропорциональна квадрату длины волны,

$$[\alpha] \sim 1/\lambda^2. \quad (2.3)$$

Это правило передаёт зависимость лишь грубо ориентировочно. С увеличением λ значение $[\alpha]$ убывает, но существуют вещества, для

которых вращательная дисперсия аномальна, когда с увеличением λ значение $[\alpha]$ увеличивается. Области аномальной вращательной дисперсии соответствуют областям собственных колебаний электронов или атомов в веществе (полосы поглощения) и в этом смысле связаны с областями аномальной дисперсии показателя преломления.

Законы Ж.Б.Био (2.2) и (2.3) показывают, что для растворенного вещества вращение обусловлено свойствами молекул, так что величина вращения возрастает пропорционально числу молекул на пути луча света (пропорциональна толщине слоя и концентрации). Поэтому вращение наблюдается и в аморфных телах, состоящих из тех же молекул, и в растворах этих тел, и в парах. Постоянная вращения не зависит от агрегатного состояния оптически активного вещества. Так, для жидкой камфары $[\alpha]=70,33^\circ$, а для парообразной $[\alpha]=70,31^\circ$.

Влияние растворителя на вращательную способность вещества нужно рассматривать как вторичное влияние, несколько изменяющее свойство молекул.

Установлено, что все вещества, оптически активные в аморфном состоянии (расплавленные или растворенные), активны и в виде кристаллов, хотя постоянная вращения для кристаллического состояния может сильно отличаться от её величины для аморфного. Наоборот, существует ряд веществ. Оптически неактивных в аморфном виде и активных в кристаллическом состоянии. Таким образом, оптическая активность может определяться как строением молекулы, так и расположением молекул в кристаллической решетке.

2.3. Сахариметрия

Соотношение (2.2) по известному значению $[\alpha]$ позволяет определить концентрацию растворенного активного вещества. Быстрота и надежность этого метода определения концентрации активных веществ сделали его основным методом количественных измерений, используемым при производстве таких веществ, как камфара, кокаин, никотин и особенно сахаристые вещества. Приборы, предназначенные для таких измерений, называются поляриметрами или сахариметрами.

2.4. Теория вращения плоскости поляризации

Явление вращения плоскости поляризации сводится к особому типу двойного лучепреломления (Френель, 1817г.). В основе объяснения лежит гипотеза, согласно которой скорость распространения света в оптически активных веществах различна для лучей поляризованных по правому и левому кругу. Для правых веществ большее значение имеет скорость право круговой волны, для левых веществ – лево круговой волны. Плоско поляризованный свет можно представить как сумму двух поляризованных по правому и левому кругу волн с одинаковыми периодами и амплитудами рис.2.2. Пусть в месте входа в слой вращающего вещества совокупность право и лево поляризованного света эквивалент поляризованному свету с колебаниями по АА рис.2.2, т.е. вращающиеся электрические векторы правой и левой волн симметричны относительно АА.

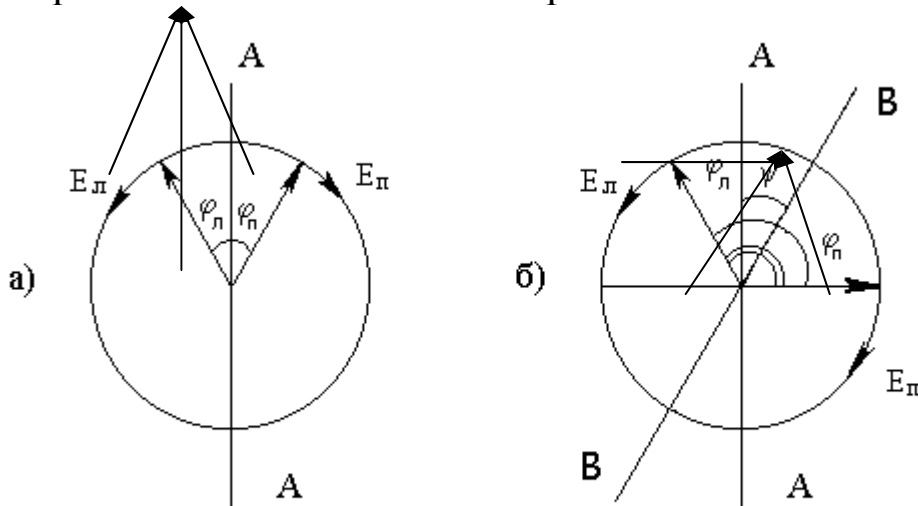


Рис. 2.2

Рассмотрим какова будет взаимная ориентация этих векторов в любой точке среды рис. 2.2, б). Пусть для определенности $V_{п} > V_{л}$ (индексы п и л относятся соответственно к правой и левой волне). Так как левая волна распространяется медленнее, то до какой-либо точки внутри среды она дойдет с отставанием по фазе по сравнению с правой. В этой точке векторы правой и левой волн будут симметричны уже относительно нового направления ВВ, повернутого вправо относительно АА на угол ψ . Результирующее плоское колебание будет направлено по ВВ, т.е. плоскость поляризации света повернулась вправо на угол ψ . Из рис. 2.2, б видно, что

$$\varphi_{п} - \psi = \varphi_{л} + \psi$$

или
$$\psi = \frac{1}{2} (\varphi_{\text{п}} - \varphi_{\text{л}}). \quad (2.4)$$

Учитывая, что $V_{\text{п}} = c/n_{\text{п}}$ и $V_{\text{л}} = c/n_{\text{л}}$ – это соответственно фазовые скорости распространения правого и левого циркулярно поляризованных лучей, а $n_{\text{п}}$ и $n_{\text{л}}$ соответствующие показатели преломления, можно получить

$$\psi = \pi d / \lambda_0 (n_{\text{л}} - n_{\text{п}}), \quad (2.5)$$

где d – толщина слоя вещества; λ_0 – длина волны света в вакууме. Из (2.5) видно, что если $n_{\text{л}} > n_{\text{п}}$, плоскость поляризации поворачивается вправо, если $n_{\text{л}} < n_{\text{п}}$ – влево.

Причина различия скоростей распространения световых волн с правой и левой циркулярной поляризацией в оптически активной среде лежит в различном характере взаимодействия асимметричных молекул этой среды с электрическим и магнитным полями световых волн. То обстоятельство, что оптически активные вещества существуют в виде двух модификаций, правой и левой, свидетельствует о том, что молекулы таких веществ тоже должны быть поляризованы. Две разновидности этих молекул построены так, что одна является зеркальным отображением второй и, следовательно, никаким перемещением не может быть с ней совмещена. Представление об асимметричных молекулах нашло широкое применение в органической химии и положено в основу *стереохимии* – учения о пространственном распределении атомов в молекулах. Так, например, асимметрия органических молекул связывается со свойством атома углерода вступать в соединение с четырьмя атомами или атомными группами (радикалами), причем в получившейся молекуле эти группы расположены в вершинах четырехугольной пирамиды, в центре которой расположен атом углерода. Если четыре вершины заняты разными радикалами А, Б, В, Г, то молекула имеет дисимметричный характер и возможны две разновидности, являющиеся зеркальным отображением друг друга рис.2.3.

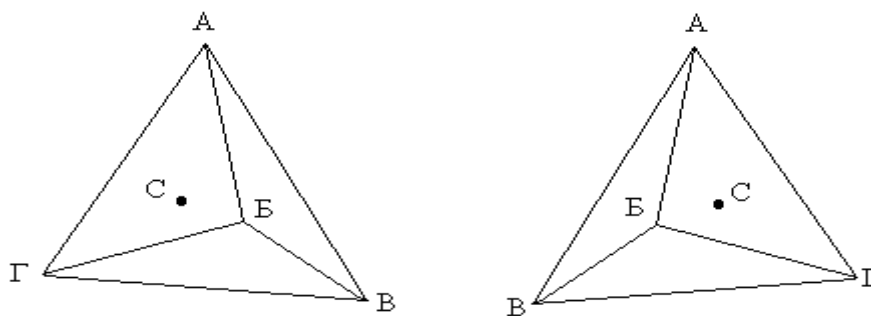


Рис. 2.3

Известны активные соединения, содержащие в своих молекулах другие асимметричные атомы (кремний, фосфор, бор и др.).

Итак, оптически активные вещества можно разделить на два типа: относящиеся к первому типу оптически активны в любом агрегатном состоянии (сахар, камфара, винная кислота), ко второму виду – оптически активны только в кристаллическом состоянии (кварц, киноварь). У веществ первого типа оптическая активность обусловлена асимметричным строением их молекул, второго типа – асимметричным строением кристалла, асимметрией поля сил, связывающих частицы в кристаллической решетке при одинаковости самих частиц.

Это изображено на схеме рис. 2.4.

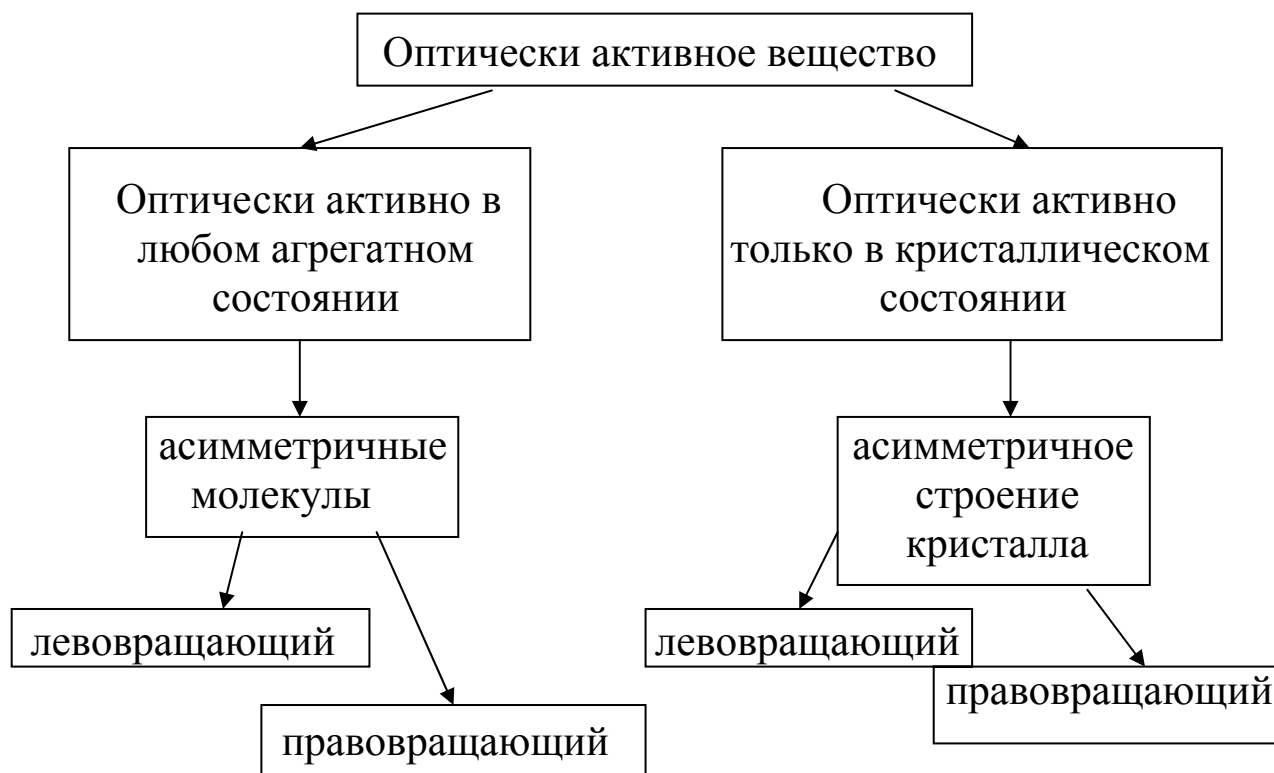


Рис.2.4

Кристаллы оптически активных веществ всегда существуют в двух формах – правой и левой, при этом решетка правого кристалла зеркально симметрична решетке левого и никакими поворотами и вращениями не может быть пространственно совмещена с нею. Оптическая активность правой и левой форм веществ второго типа имеет разные знаки (и одинакова по абсолютной величине), поэтому их называют оптическими антиподами.

Молекулы правого и левого оптически активных веществ первого типа являются оптическими изомерами; они сами (а не образованные из них кристаллы) представляют собой зеркальные отражения друг друга. Их можно отличить одну от другой, в то время как молекулы оптических антиподов (веществ второго типа) просто неразличимы.

Интересно отметить, что физические и химические свойства чистых оптических изомеров совершенно одинаковы, если нет какого-либо асимметричного вещества, реагирующего на зеркальную асимметрию молекул. Продукт химической реакции без участия такого вещества – всегда смесь оптических изомеров в равных количествах, такая смесь называется *рацематом*. Физические свойства рацемата и чистых оптических изомеров зачастую различны (например, температура плавления рацемата несколько ниже, чем чистого изомера). Во многих биологических процессах действие правого и левого оптического изомера различно. До настоящего времени нет удовлетворительного объяснения тому, что живая природа строит белки из левых оптических изомеров аминокислот – 19 из 20 жизненно важных аминокислот оптически активны. Белки, синтезированные искусственно из правых аминокислот, не усваиваются организмом; бактерии подвергают брожению лишь один из изомеров, не затрагивая другой; левый никотин в несколько раз ядовитее правого никотина.

Явление вращения плоскости поляризации – более тонкий метод исследования, чем другие явления, зависящие от различий в показателях преломления. Если интерференционные методы позволяют обнаружить различие в показателе преломления порядка 10^{-6} , то сахариметрический метод позволяет обнаружить различие порядка 10^{-10} .

3. Экспериментальная часть

3.1. Приборы и принадлежности

- 1) круговой поляриметр СМ – 3;
- 2) набор кювет с исследуемыми растворами.

3.2. Описание установки

Вращение плоскости поляризации можно наблюдать, поместив оптически активное вещество между поляризатором и анализатором. Если их главные плоскости взаимно перпендикулярны, то поляризованный свет, вышедший из поляризатора, в отсутствие оптически активного вещества будет целиком задержан анализатором и поле зрения будет темным. Введение оптически активного вещества приводит к повороту плоскости поляризации, в результате чего поле зрения просветлеет. Повернув анализатор так, чтобы поле зрения стало опять темным, можно тем самым найти угол поворота плоскости поляризации в исследуемом веществе. Однако определение угла поворота таким способом сопряжено со значительными погрешностям, ибо визуально трудно найти с достаточной точностью положение анализатора, соответствующее максимальному значению поля зрения. Поэтому при изменениях обычно применяют полутеневого метод, в котором установка производится не на темноту поля зрения, а на равную яркость полей сравнения.

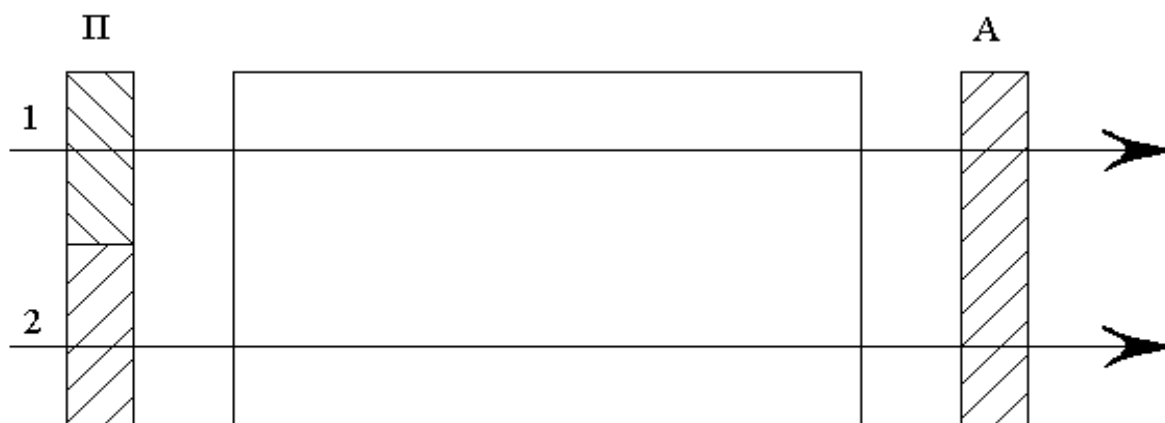


Рис. 3.1

Суть метода в следующем. Пусть поляризатор **П** рис. 3.1 состоит из двух поляроидов (1 и 2), главные плоскости которых образуют между собой угол β . Тогда свет, прошедший через поляризатор, расчленился на два одинаковых по интенсивности плоско поляризованных пучка, плоскости поляризации которых повернуты относительно друг друга на тот же угол β .

При прохождении через анализатор **А** интенсивности обоих пучков будут зависеть от положения главной плоскости анализатора относительно направлений колебания светового вектора в этих пучках.

На рис. 3.2, а) a_1 и a_2 – световые векторы обоих пучков; **А** – главная плоскость анализатора. Амплитуды колебания света в пучках, прошедших через анализатор, равны проекциям векторов a_1 и a_2 на направление **А**. В общем случае эти проекции различны, поэтому и интенсивности обоих пучков будут отличаться друг от друга. Для уравнивания интенсивности пучков, а, следовательно, и яркостей полей сравнения анализатор **А** достаточно повернуть в положение, при котором его главная плоскость совпадает с биссектрисой угла β .

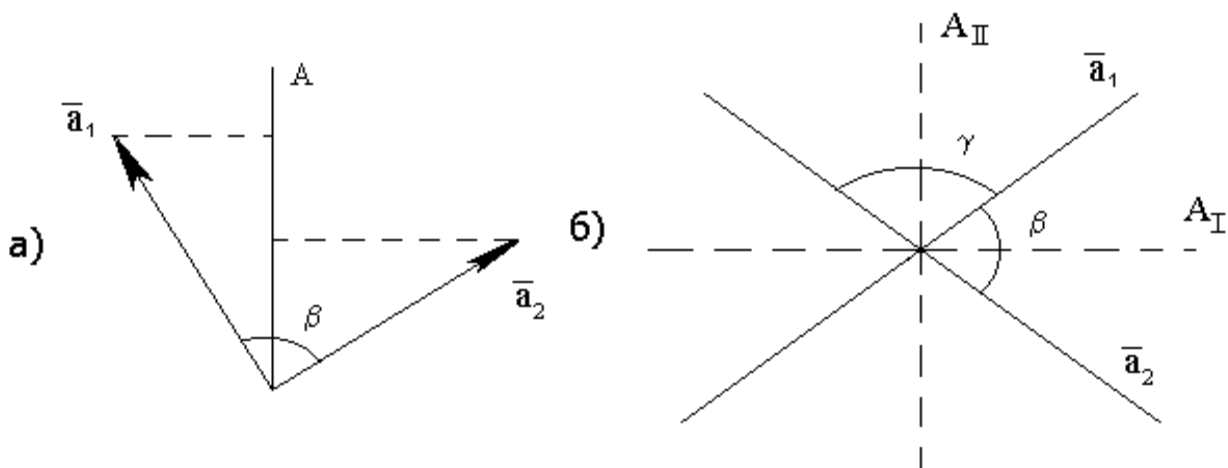


Рис. 3.2

При введении между поляризатором и анализатором оптически активного вещества плоскости поляризации обоих пучков повернутся на некоторый угол φ , и яркости полей сравнения изменятся. Угол φ легко определить: он равен углу, на который следует повернуть анализатор, чтобы опять уравнять яркости обоих полей. Из рис. 3.2, б) видно, что уравнение интенсивностей пучков (яркости полей) можно осуществить при двух взаимно перпендикулярных положениях анализатора (A_I и A_{II}). Причем, если угол β достаточно мал, то чувствительность установки обоих полей на одинаковую яркость в положении A_I (светлое поле) будет значительно меньше, чем в положении A_{II} (полутемное поле). Поворот анализатора из положения на одинаковый малый угол $\delta\varphi$ в случае полутемного поля приводит к значительно большему относительному изменению амплитуд колебаний обоих пучков, чем в случае светлого поля.

Относительное изменение интенсивностей обоих пучков при повороте анализатора на угол $\delta\varphi$ вблизи положения A_{II} равно:

$$(3.1) \quad \Delta I/I = 4 \cdot \operatorname{ctg} \beta / 2 \cdot \delta\varphi .$$

Отсюда видно, что при заданной ошибке в оценке равенства интенсивностей $\Delta I/I$ ошибка в установке $\delta\varphi$ тем меньше, чем меньше угол β . Поэтому угол β делают небольшим (несколько градусов), и измерения проводят в полутемном поле (отсюда и название метода полутеневого).

В данной работе для определения угла поворота плоскости поляризации используется круговой поляриметр СМ – 3, внешний вид которого показан на рис. 3.3.

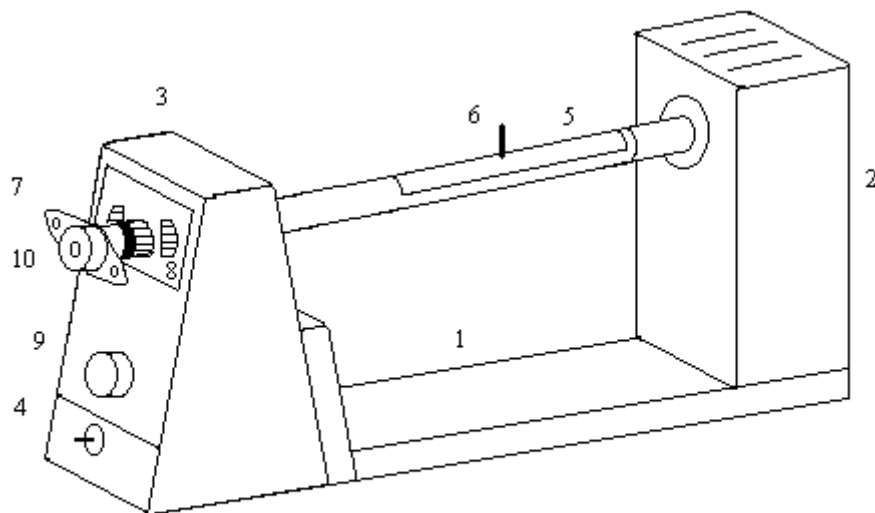


Рис. 3.3

Основой поляриметра служит корпус 1, к которому прикреплен осветитель 2 с натриевой лампой и головка анализатора с линейным поляризатором 3. Натриевую лампу включают тумблером 4. Кюветное отделение 5 закрывается крышкой 6. Окуляр 7 имеет вращающуюся втулку 8, с помощью которой можно установить резкое изображение линии раздела полей сравнения. Справа и слева от окуляра имеются окна нониусов отсчетных устройств, расположенные диаметрально. Каждый нониус имеет 25 делений. Величина отсчета по нониусу $0,02^\circ$. Ручка 9 служит для вращения анализатора. Шкалы отсчетных устройств наблюдаются через линзы, установленные в держателе 10. Значение градусов считывается с основной шкалы против нулевой риски шкалы нониуса, значение минут – со шкалы нониуса против деления, совпадающего с делением основной шкалы. Приведенное на рис. 3.4 значение соответствует углу $10^\circ 42'$.

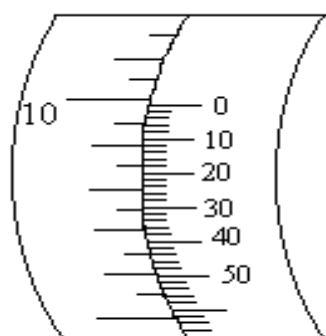


Рис. 3.4

Оптическая схема прибора показана на рис. 3.5.

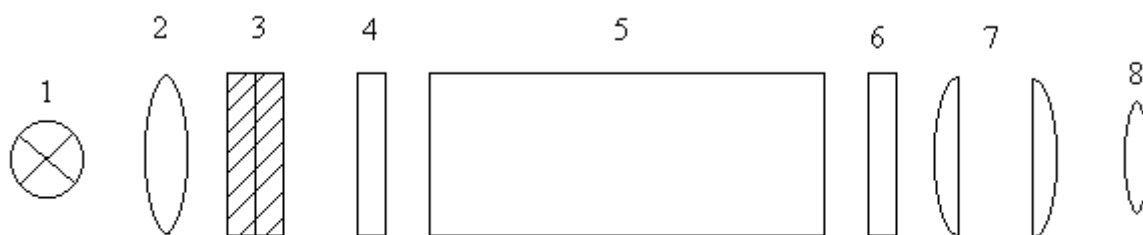


Рис. 3.5

Свет от натриевой лампы 1 ($\lambda = 589$ нм), проходя через конденсатор 2 и поляризатор 3, одной частью пучка проходит через хроматическую фазовую пластинку 4, кювету 5, анализатор 6, а другой частью пучка только через кювету 5 и анализатор 6. Затем оба пучка направляются через систему линз 7 в окуляр 8. Плоскости поляризации поляризатора и анализатора при равенстве минимальных яркостей полей сравнения составляют угол $86,5^\circ$ (угол γ на рис. 3.2,б). Уравнивание яркостей полей сравнения производят путем вращения анализатора. При введении кюветы с оптически активным веществом равенство яркостей полей сравнения нарушается. Оно может быть восстановлено поворотом анализатора на угол, равный углу поворота плоскости поляризации раствором. Следовательно, угол вращения плоскости поляризации данным раствором определится как разность двух отсчётов, соответствующих равенству яркостей полей сравнения с оптически активным раствором и без него.

При изменении на поляриметре угла вращения плоскости поляризации правовращающими оптически активными растворами по шкале первого отсчетного устройства и лимбу будут от 0° до 360° .

При изменении угла вращения плоскости поляризации левовращающими оптически активными растворами отсчёты по шкале первого отсчетного устройства и лимбу будут от 360° до 0° , величина угла вращения определяется: отсчет по шкале первого отсчётного устройства и лимбу минус 360° .

3.3. Требования к технике безопасности

Электропитание экспериментальной установки осуществляется от розетки, расположенной на стене, к которой подведено сетевое напряжение 220В. Установка подключается проводами с двухполюсной вилкой. Все токоведущие части установки закрыты, что исключает их случайное касание.

При выполнении работы необходимо:

- 1) внимательно ознакомиться с заданием и оборудованием;
- 2) проверить заземление установки и изоляцию токоведущих проводов, о замеченных неисправностях немедленно сообщить преподавателю или лаборанту;
- 3) не загромождать рабочее место посторонними предметами;
- 4) не оставлять без присмотра работающую лабораторную установку;
- 5) обращаться с кюветами очень осторожно, неиспользуемые кюветы устанавливать в держатель;
- 6) по окончании работы выключить установку, отсоединить провода от сети и привести в порядок рабочее место.

3.4. Выполнение работы

Внимание! Окна кювета должны быть чистыми, при установке кювет не касаться окон руками!

Определить нулевой отсчет при наличии кюветы с растворителем. Для этого установить в поляриметр кювету с дистиллированной водой и вращением втулки окуляра добиться резкого изображения линии раздела полей сравнения. После этого, вращая ручку 9 рис.3.3, уравнивать яркости полей сравнения в чувствительном положении (полутемное поле, *поле должно быть тёмным*). Снять показания по шкале лимба и отсчетного устройства. Установку на равномерную яркость полей сравнения со снятием

отсчетов повторить пять раз. Вычислить среднее арифметическое, которое и будет нулевым отсчетом.

Отсчеты снимаются следующим образом:

1) определить, на сколько градусов повернута шкала лимба по отношению к шкале первого отсчетного устройства, затем по штрихам первого и второго отсчетного устройств, совпадающим со штрихами шкалы лимба, отсчитать доли градуса. Величина отсчета по нониусу $0,02^\circ$. Оцифровка отсчетного устройства: «10» соответствует $0,10^\circ$, «20» соответствует $0,20^\circ$ и т.д. К числу градусов, взятых по шкале лимба первого отсчетного устройства, прибавить средний арифметический отсчет по шкале первого и второго отсчетного устройства;

1) установить в поляриметр кювету с раствором сахара известной концентрации. Добившись резкого изображения линии раздела полей сравнения, медленным поворотом анализатора установить равенство яркостей полей сравнения и снять показания. Таких измерений сделать пять и взять среднее арифметическое из них. Из полученного значения вычесть нулевой отсчет, определенный в предыдущем пункте. Вычислить постоянную вращения по формуле

$$[\alpha] = \varphi / d \cdot C, \quad (3.2)$$

где φ – угол вращения плоскости поляризации в градусах; d – длина кюветы в м (указана на кювете); C – концентрация оптически активного вещества в кг/м^3 (указана на кювете). Определить погрешность измерений и записать окончательный результат в виде

$$[\alpha] = [\alpha]_{\text{ср}} \pm \Delta[\alpha];$$

3) установить в поляриметр кювету с раствором сахара неизвестной концентрации. Добившись резкого изображения линии раздела полей сравнения, поворотом анализатора установить равенство яркостей полей сравнения и снять показания. Сделать пять таких измерений и взять из них среднее арифметическое. Из полученного значения вычесть нулевой отсчет, определенный ранее. Вычислить концентрацию раствора по формуле:

$$C = \varphi / (d \cdot [\alpha]), \quad (3.3)$$

где φ – угол вращения плоскости поляризации в градусах; d – длина кюветы в м (указана на кювете); $[\alpha]$ – постоянная вращения для сахара, определенная в предыдущем пункте. Определить погрешность измерений и записать окончательный результат в виде

$$C = C_{\text{ср}} \pm \Delta C.$$

4. Контрольные вопросы

1. В чем заключается явление вращения плоскости поляризации?
2. Какие вещества называются оптически активными?
3. В чем причина оптической активности веществ?
4. Каковы преимущества полутеневого метода?
5. Почему при работе с поляриметром необходимо применять монохроматический свет?
6. Монохроматический свет проходит через поляризатор, оптически активное вещество и отражается от зеркала в обратном направлении. Будет ли поляризатор задерживать отраженный свет?

Список литературы

1. Ландсберг Г.С. Оптика. – М.: Наука, 1976. – С. 607–620.
2. Детлаф А.А., Яворский Б.М. Курс физики. – М.: Высшая школа, 1989. – С. 106–107.
3. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Оптика. – М.: Наука, 1980. – С.397–398.