

固体手性材料的研制及其特性测试*

陶卫东¹⁾ 夏海平²⁾ 白贵儒²⁾ 董建峰²⁾ 聂秋华²⁾

¹⁾ 宁波大学物理系, 宁波 315211)

²⁾ 宁波大学信息学院, 宁波 315211)

(2001 年 3 月 6 日收到, 2001 年 9 月 10 日收到修改稿)

利用溶胶-凝胶低温合成非晶态技术, 以正硅酸乙酯、 γ -缩水甘油醚基丙基三甲氧基硅烷和乙醇为前驱体, 将手性分子葡萄糖均匀地掺入到上述体系的溶胶与凝胶中, 成功地研制出无机固体手性材料样品, 并对其光学极化特性、光谱特性及材料的热稳定性进行了测试. 测试结果表明, 样品的旋光率为 $-0.95^\circ/\text{cm}$, 计算所得的手征参数为 1.55×10^{-7} .

关键词: 溶胶-凝胶, 手性分子, 旋光率, 手征参数

PACC: 7855, 8105

1 引 言

近年来, 手征介质中波动现象的理论和应用研究成为一个新的热点^[1-4]. 有关研究表明, 由于在波导中添加手征介质, 对波的传播特性产生的影响类似于各向异性材料的作用结果, 其本构关系中电场和磁场交叉耦合, 在其中能传播具有不同传播速度的左旋和右旋电磁波, 因此, 手征波导具有许多特性, 如模式分叉、模式耦合等. 在光纤通信和光纤传感技术中, 光纤的色散特性是重要的参数. 在光纤的纤芯和包层中引入手征介质, 可以大幅度地改变波导的色散特性. 我们曾经成功地研制出光纤——手征光纤耦合光波导、液芯手征光纤等相关器件^[5, 6], 但是, 所研究的物质以液态作为手性分子的基础, 这就限制了其后进一步性质研究及应用性研究, 寻求合适的固体基质材料是使手性材料向微型化与实用化发展的关键之处.

非晶态玻璃由于其高透明性、高化学稳定性及高抗激光损伤阈值, 是有机手性分子理想的载体. 溶胶-凝胶(sol-gel)低温合成非晶态技术是结合有机分子与无机介质的有效工艺方法^[7, 8], 能以化学均匀地制备成非晶态物质. 本文以葡萄糖作为手性分子的研究对象, 成功地将其以一定浓度掺入到有机-无机玻璃中, 人工合成出适合于光波导的固体手性材料,

并观察到葡萄糖分子的旋光现象.

2 旋光角与手征参数的关系

手性材料的基本特征是对偏振光有旋转效应, 从旋光角可以计算出手性材料样品的手征参数, 由此可以评估手性材料在波导中的色散特性、光学非线性等特征. 手征介质的本构关系可写为^[3, 1]

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} + j\xi_c \mathbf{B}, \quad (1)$$

$$\mathbf{H} = j\xi_c \mathbf{E} + \frac{1}{\mu} \mathbf{B}, \quad (2)$$

其中 ξ_c 为介质的手征性, 具有阻抗的量纲, 当 $\xi_c > 0$ 时, 介质是右手特性; 当 $\xi_c < 0$ 时, 介质是左手特性. 令 $\chi = \xi_c (\mu_0/\epsilon_0)^{1/2}$, χ 为手征参数, $(\mu_0/\epsilon_0)^{1/2}$ 为真空中的本征阻抗. 时谐场中的麦克斯韦方程为

$$\nabla \times \mathbf{E} + j\omega \mathbf{B} = 0, \quad (3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} - j\omega \mathbf{D} = 0. \quad (4)$$

由方程(1)–(4)可得如下波动方程:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} + 2\omega\mu\xi_c \nabla \times \mathbf{E} - k^2 \mathbf{E} = 0 \quad (5)$$

及

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{H} + 2\omega\mu\xi_c \nabla \times \mathbf{H} - k^2 \mathbf{H} = 0. \quad (6)$$

波动方程(5)和(6)有两个本征模解: 一个是右旋圆极化的平面波, 另一个是左旋圆极化的平面波, 其波数分别为

$$K_{\pm} = \omega\mu\xi_c + [(k^2 + (\omega\mu\xi_c)^2)]^{1/2}, \quad (7)$$

* 浙江省教育委员会基金(批准号: G19990211)、宁波市青年基金(批准号: 9711006)和国家教育委员会留学回国基金(批准号: D03601G)资助的课题.

$$K_- = -\omega\mu\xi_c + [(k^2 + (\omega\mu\xi_c)^2)]^{1/2}. \quad (8)$$

可以推得旋光角 δ 与 ξ_c 关系为

$$\delta = -\omega\mu\xi_c L, \quad (9)$$

则手征参数可以表示为

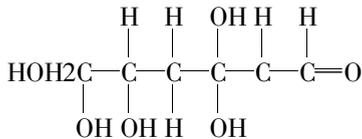
$$\chi = -(\mu_0/\epsilon_0)^{1/2} \delta k (\omega\mu L). \quad (10)$$

3 固体手性材料的制作及其测试

3.1 固体手性材料的制备

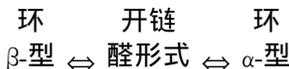
实验制作所用的正硅酸乙酯 (TEOS)、 γ -缩水甘油醚基丙基三甲氧基硅烷 (KH560)、乙醇以及葡萄糖 ($C_6H_{12}O_6$) 均是分析醇。

葡萄糖的分子结构式为



在葡萄糖分子内部,易形成一个由 5 个 C 原子和一个 O 原子组成的六元环,其形状和大小都与环己烷的环大致相同。当葡萄糖分子因醛基和醇基的反应而关闭成为环状半缩醛时,醛基 C 原子变成不对称 C 原子,因此连在此原子上的基团就有两种可能的构型:一种是 C 上的 H 相对于环的平面而言处于水平位置,而 OH 处于垂直位置,称为 α -型;而另一种是 C 上的 H 相对于环的平面而言处于垂直位置,而 OH 处于水平位置,称为 β -型。

因为醛转化成半缩醛是可逆的,故葡萄糖溶液中分子的开链形式和环状形式之间存在着动态平衡:



为使上述平衡快速到达,首先将一定量的葡萄糖溶于浓度为 0.04mol/l 的稀盐酸中,并与一定量的乙醇混溶,制成混合溶液 1。接着,将 TEOS、KH560 和 C_2H_5OH 按一定比例混合,在密封的情况下搅拌 30min 左右,然后,逐渐滴入混合溶液 1,混合搅拌 4h 形成透明溶胶。将溶胶密封之后,置于 60℃ 的烘箱中陈化 10 天,即可得到所需样品。得到的凝胶块体厚约为 11.0cm,体积约为 25cm³,葡萄糖的分子在凝胶块体中的浓度为 0.2g/cm³。具体的制备流程图如图 1 所示。

3.2 材料特性的测试

采用图 2 所示的实验装置对固体手性块体光学

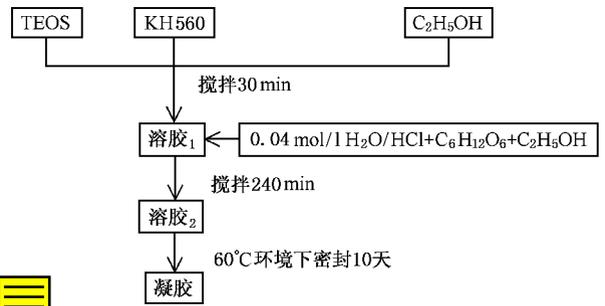


图 1 固体手性材料的溶胶-凝胶过程

极化特性进行了测试。测试中,首先将 $P1$ 旋至某一角度并固定,将 $P2$ 从 0°—360° 旋转,从锁相放大器中读出最大读数 V_{\max} 和最小读数 V_{\min} ,并记录下来,然后将 $P2$ 从 -50°—60° 每隔 1° 旋转一次,记录锁相放大器所显示的读数,将实验所测的数据归一后,可以得到光学极化特性的测试结果,见图 3。为了对比,将葡萄糖按 0.2g/cm³ 的浓度溶于蒸馏水中,注入标准的 20cm 长的旋光管中,按相同的方法可以测出 20cm 长葡萄糖溶液的光学极化特性,见图 4。

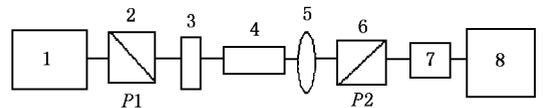


图 2 固体手性块体光学极化特性的实验测试装置 1 为 He-Ne 激光 2 为起偏器 $P1$ 3 为衰减片 4 为所要测试的块体 5 为聚焦透镜 6 为检偏器 $P2$ 7 为探头 8 为锁相放大器

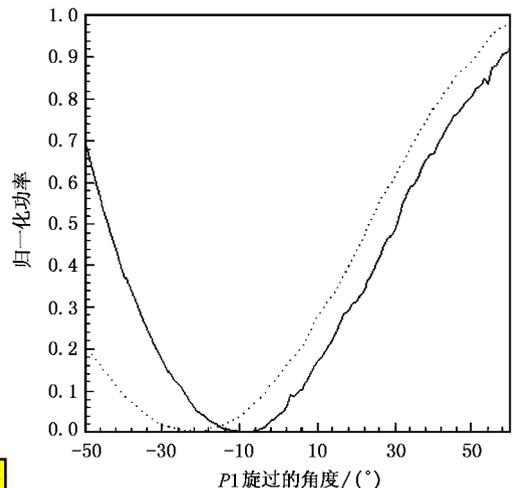


图 3 11cm 长的固体手性块体光学极化特性 虚线为 He-Ne 激光经过起偏器 $P1$ 后的极化特性,实线为固体手性块体的光学极化特性

采用 CRY-2P 型差热分析仪对凝胶基质、固体

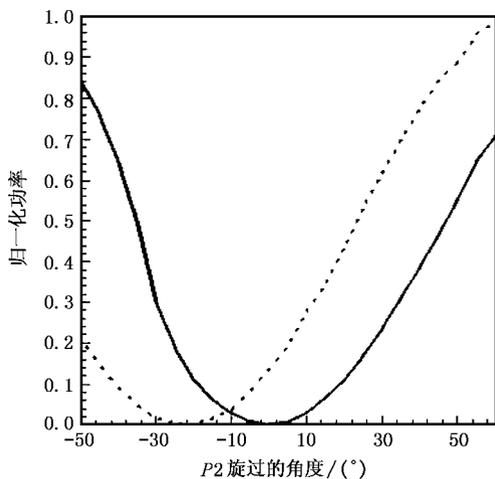


图4 20cm长的葡萄糖溶液光学极化特性 虚线为 He-Ne 激光经过起偏器 P1 后的极化特性 实线为 20cm 长葡萄糖溶液的光学极化特性

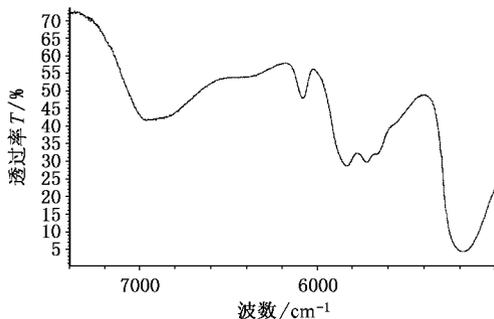


图7 凝胶基质的红外光谱测试图

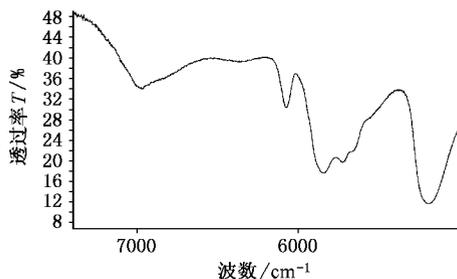


图8 固体手性块体的红外光谱测试图

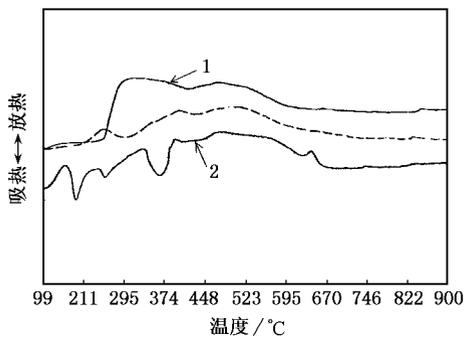


图5 DTA 曲线图 实线 1 为用 TEOS, KH560 和 C₂H₅OH 所得的固体胶块的 DTA 曲线 ;虚线为将手性分子葡萄糖均匀地掺入上述体系的溶胶与凝胶中所得的固体手性材料样品的 DTA 曲线 ;实线 2 为葡萄糖粉末的 DTA 曲线

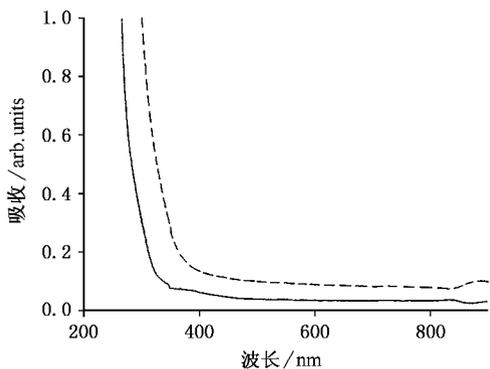


图6 凝胶基质和固体手性块体的紫外及可见光光谱测试图 实线为凝胶基质的紫外及可见光吸收光谱曲线 ;虚线为固体手性块体的紫外及可见光吸收光谱曲线

手性块体以及葡萄糖粉末的差热特性(即 DTA 曲线)进行了测试,测试结果如图 5 所示.凝胶基质和固体手性块体的紫外和可见光谱由型号为 EL200003-3814 的光谱仪测得,测试结果如图 6 所示.红外光谱用分辨率为 4CM-1、型号为 Nicolet NEXUS-670 FTIR7400-5000CM-1 红外光谱仪测得,测试结果如图 7 和图 8 所示.

4 结果与讨论

4.1 材料的吸收光谱特性

图 6 是紫外及可见光的吸收光谱曲线.图 7 是凝胶基质的红外透过率曲线.图 8 是固体手性块体的红外透过率曲线.从光谱的结构来看两者相差无几,说明手性分子葡萄糖的掺入,并未改变其凝胶基质网络的基本结构.可以看出,对于基质材料及掺杂的固体手性块体而言,波长在 400—800nm 的光几乎没有吸收,说明在这一波段它们是一种比较合适的光学材料,而在红外波段出现了几个吸收峰,尤其是在通信波段 1.35—1.56 μm (即波数为 7400—6400 cm^{-1})范围内存在一较大的吸收峰,这与凝胶基质残余的水分子、氢氧根离子及杂质小颗粒有关,如

能改进工艺,例如增加样品的热处理时间,进一步热致密处理以及化学配方的合理设计,则能有效减少凝胶基质中残余的水分子等不利因素,可进一步提高其透光性能。

4.2 材料的光学极化特性

图 3 中虚线代表 He-Ne 激光经过起偏器 P_1 后的极化特性,实线代表固体手性块体的光学极化特性,图 4 中,虚线也是代表 He-Ne 激光经过起偏器 P_1 后的极化特性,而实线则是代表 20cm 长葡萄糖溶液的光学极化特性。以所测的极小值为基准,可以测得偏振光通过固体手性块体样品后,其旋过的角度为 -10.5° ,而通过葡萄糖溶液后旋过的角度为 -18.5° 。光通过旋光物质时,光矢量旋过的角度 δ 与旋光率 α 、长度 l 等有关,即

$$\delta = \alpha l. \quad (11)$$

由 (11) 式可以得到固体手性块体样品的旋光率 $\alpha = -0.95^\circ/\text{cm}$,而葡萄糖溶液的旋光率为 $\alpha = -0.93^\circ/\text{cm}$,可见两者基本一致。

由 (10) 式,可以计算出固体手性块体样品的手征参数 $\chi = 1.55 \times 10^{-7}$ 。

由于实验所测得的旋光率较小,所以计算所得的手征参数也较小,一般市售的葡萄糖固体样品总是 α -型和 β -型混杂的,且 α -型的旋光率要比 β -型的旋光率大得多,如能通过结晶的方法将 α -型葡萄糖以纯固体的形式从适当的溶剂中分离出来,则旋光率及计算所得的手征参数都将会提高一个数量级。以往的手性有机分子只有在溶液中才表现出其特有的旋光性,固体中也只有晶体才表现出相类似的性质,现在我们通过溶胶-凝胶工艺,人工合成出非晶态固体手性玻璃材料,给研制新型固体手性波导材料提供了一种新的途径和方法。

4.3 材料的差热特性

图 5 中直接用 TEOS, KH560 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 所得的

固体胶块的 DTA 曲线以实线 1 表示,而虚线则表示将手性分子葡萄糖均匀地掺入上述体系的溶胶与凝胶中后所得的固体手性材料样品的 DTA 曲线,葡萄糖粉末的 DTA 曲线则由实线 2 表示。在实线 1,第一个峰的开始温度为 240.1°C ,峰顶温度为 313.6°C ,结束温度为 420°C ,而第二个峰的开始温度为 411.1°C ,峰顶温度为 470.2°C ,结束温度为 600.7°C ;而在虚线处,第一个峰的开始温度为 192.1°C ,峰顶温度为 229.3°C ,结束温度为 268.2°C ,第二个峰的开始温度为 288.1°C ,峰顶温度为 382.6°C ,结束温度为 412.7°C ,第三个峰的开始温度为 420.7°C ,峰顶温度为 482.1°C ,结束温度为 590.9°C ,同时可以看出,实线 1 和虚线具有相似的形状,这些现象说明掺杂在凝胶基质中的葡萄糖分子在 192.1°C (即虚线第一个峰的开始温度)开始分解或氧化,到了 229.3°C 则是分解或氧化的程度达到了最剧烈的时候。实线 2 即葡萄糖粉末的 DTA 曲线中,第一个峰的开始温度为 148.6°C ,峰顶温度为 160.1°C ,结束温度为 186.6°C ,这说明葡萄糖粉末分解或氧化在这一阶段就已开始,通过比较实线 1 和实线 2,可以看出,掺杂在凝胶基质中的葡萄糖分子的受热分解或氧化的温度要比单独的葡萄糖粉末的受热分解或氧化的温度要高,因而具有更好的热稳定性。

5 结 论

葡萄糖分子能够以一定浓度均匀地掺入到有机-无机凝胶玻璃中,并表现出其固有的旋光效应,且具有较好的透光性能及稳定性。此类新颖固体材料的成功合成,使某些固体光学器件例如固体手性波导、固体手性光纤的研制成为可能。

[1] Mazur J et al 1992 *J. Electromagn. Wave Appl.* **6** 641
 [2] Cory H 1995 *J. Electromagn. Wave Appl.* **9** 805
 [3] Dong J F 1997 *Acta Opt. Sin.* **17** 476 [in Chinese] 董建峰 1997 光学学报 **17** 476
 [4] Robert C et al 1994 *J. Opt. Soc. Am. A* **11** 3212

[5] Tao W D, Dong J F, Bai G R and Zhang L F 2000 *Opt. Techniq.* **26** 517 [in Chinese] [陶卫东、董建峰、白贵儒、张玲芬 2000 光学技术 **26** 517]
 [6] Tao W D, Dong J F, Bai G R and Nie Q H 2001 *Acta Opt. Sin.* **21** 1174 [in Chinese] [陶卫东、董建峰、白贵儒、聂秋华 2001 光学学报 **21** 1174]

- [7] Hou Z J *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2377 [in Chinese] 侯占佳 等 1999 物理学报 **48** 2377]
- [8] Xie D T *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1773 [in Chinese] 谢大弢 等 1999 物理学报 **48** 1773]

Manufacture of solid chiral material and measurement of its polarity response^{*}

Tao Wei-Dong¹⁾ Xia Hai-Ping²⁾ Bai Gui-Ru²⁾ Dong Jian-Feng²⁾ Nie Qiu-Hua²⁾

¹⁾ (Department of Physics , Ningbo University , Ningbo 315211 , China)

²⁾ (Faculty of Information Science and Technology , Ningbo University , Ningbo 315211 , China)

(Received 6 March 2001 ; revised manuscript received 10 September 2001)

Abstract

Using TEOS , KH560 and C₂H₅OH as precursor , the chiral molecule C₆H₁₂O₆ was uniformly synthesized into the gel by sol-gel process . So a solid chiral material has been manufactured successfully . The polarity response , optical spectrum and heat stability have been tested . The result shows that its specific rotation is $-0.95^{\circ}/\text{cm}$ and its chiral parameter is 1.55×10^{-7} .

Keywords : sol-gel , chiral molecule , specific rotation , chiral parameter

PACC : 7855 , 8105

^{*} Project supported by the Foundation from the Education Commission of Zhejiang Province , China (Grant No. G19990211) , the Science Foundation for Young Scientists of Ningbo , China (Grant No. 9711006) , and the Foundation from the State Education Commission of China for Returned Scholars (Grant No. 003601G) .