氯酸钠晶体的 CD 光谱及 ORD 特性研究

陶卫东^{1,3}, 章 慧², 方雪明², 王 芳², 张子方², 白贵儒¹

- 1. 宁波大学物理系现代光学实验室, 浙江 宁波 315211
- 2. 厦门大学化学系, 福建 厦门 361005
- 3. 宁波市新型功能材料及其制备科学实验室 —省部共建国家重点实验室培育基地,浙江 宁波 315211

摘 要 用标准水溶液法生长出氯酸钠晶体,并通过切割、抛光,获得了尺寸为 10.9 mm x8.2 mm x4.7 mm 的透明、规则的氯酸钠晶体。沿六个垂直晶体表面的方向对氯酸钠晶体进行了圆二色性 CD 光谱及 UV 光谱 的测定,同时采用自制的旋光色散仪对其在上述6个方向的旋光色散特性进行了研究。首次从实验上证实, 在紫外区域、氯酸钠晶体在各个方向上均表现出相同的圆二色性;在可见光区域、氯酸钠晶体在各个方向上 均表现出相同的旋光色散特性,这一现象与另外一种手性晶体水晶显然是不同的。

主题词 氯酸钠晶体;各向同性;圆二色性;旋光色散特性

中图分类号: O433 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593 (2006) 01-0134-03

近年来,科学界和工程界对手性(或手征)介质(Chiral media) 材料重新发生了极大的兴趣, 兴起了手性介质材料中 波动现象理论研究和应用研究的热潮[1-3]。手性介质的基本 特征就是对入射的电磁波有旋光作用。理论研究表明,在光 纤的纤芯和包层中引入手性介质,可以大幅度地改变波导的 色散特性[4]。通过调整手性参数来改善光纤或光波导的色散 特性,而保持传统的光纤光波导参数不变,可使光纤或波导 优化设计更加灵活和方便,这在光纤传感技术、光纤通信等 许多领域具有潜在的应用前景。有关手性波导的实验研究国 内外也已有所报道,但主要集中在微波段,对新型的手性介 质光波导,目前只有很少量的报道[5]。而紫外可见光波段适 合于波导特性的手性介质大多是以液态形式存在的,这就限 制了其后进一步研究特别是应用性研究,所以,研制合适 的、紫外可见光波段的固体手性材料是使手性介质光波导向 实用化发展的关键之处。目前我们已初步研制出溶胶-凝胶 掺杂手性分子的材料[6],并测定了它的光学极化特性及光谱 特性。结果表明, 手性分子灰黄霉素能够以一定浓度均匀地 掺入到凝胶玻璃中,并表现出其固有的旋光效应,且具有较 好的透光性能。虽然水晶是一种具有手性结构的旋光物质, 但同时也是一种单轴晶体, 所以通过溶胶 凝胶的方法所研 制出的含微米手性晶粒的凝胶玻璃表现出消偏振的特性[7]。 氯酸钠晶体似乎是一种合适的各向同性的手性晶体,因为该 晶体属于 23 立方晶系, 文献[8]虽然对具有光学活性的氯酸 钠(NaClO₃)晶体的二次谐波的旋光特性做了研究,但对其圆

二色(CD)光谱及与波导相关的旋光色散(ORD)特性的研究尚 未涉及。作为分析手性化合物立体结构和电子跃迁的重要谱 学手段,CD光谱可以快速地提供手性分子的绝对构型、构 象、有关反应机理以及手性物质对映纯度的信息,同时还是 具有特殊用途的光谱指纹技术。本文利用 CD 光谱技术以及 自制的旋光色散仪对氯酸钠晶体的圆二色性和旋光色散特性 进行了较全面的测试,证实氯酸钠晶体的 CD 谱及其旋光色 散具有各向同性的特征。

1 实验

将纯化处理的氯酸钠(NaClO₃)白色粉末溶入蒸馏水中, 采用标准水溶液法生长出氯酸钠晶体。由于籽晶的存在,所 获得的大块晶体具有明显的影响其透光度的分层现象,必须 经过切割、抛光处理,才可以得到尺寸为 10.9 mm ×8.2 mm × 4.7 mm 的透明、规则的氯酸钠晶体。

采用 JASCO J-810 型圆二色分光偏振仪、岛津 UV2501 PC 紫外-可见分光光度计对氯酸钠晶体的 6 个通光面进行了 CD 光谱及 UV 光谱的测定。采用自行研制的 NBU-1 型旋光色散 仪,对手性晶体氯酸钠的旋光特性进行测试,实验装置原理 图如图 1 所示, 光源部分采用 4 个超高亮度 LED 光源, 光波 长分别为 465, 520, 589 和 623 nm, 并设计了 LED 定位点亮系 统,使LED 都能在准确的位置被点亮进入测量状态。测试中 应先检验度盘零度位置是否正确,通过目镜观察该光波长在

收稿日期: 2004-08-03, 修订日期: 2004-11-18

基金项目: 国家自然科学基金(20171037, 60307003)、浙江省教育厅(20030436)及浙江省高校青年教师资助计划和厦门大学校内预研基金(B 类, 2003XDYY39)资助

作者简介: 陶卫东, 1969 年生, 宁波大学理学院物理系副教授

度盘零度位置应是最暗的,如度盘零度位置不正确,记录该光波长下的零位读数,以便在正式测量时加以处理,以消除由于零位读数引入的误差。放入样品后,来回转动度盘手轮,先判断使视场变暗所对应的度盘手轮旋转方向,然后一直沿此方向转动手轮,至该波长颜色的光最暗并消失,此时停止转动。读出度盘角度,将此角度减去该波长下所对应的零位度数,即为此样品在该光波长下的旋光角。让每一种LED光分别垂直于氯酸钠晶体6个方向通过,并6次对氯酸钠的旋光特性进行测试。

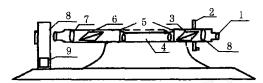


Fig. 1 Measurement apparatus of ORD

- 1, Ocular; 2, Circular protractor; 3, Polarizer; 4, Sample trough;
- 5, Window; 6, Polarizer; 7, Lens; 8, LED; 9, Power supply

2 实验结果与讨论

氯酸钠晶体的圆二色光谱及其紫外吸收光谱(以 HT 形式表现)如图 2 所示,其中 CD 谱图中的两条曲线表示该晶体的一对面测试的情况。从图 2 下图可以看出,氯酸钠晶体在

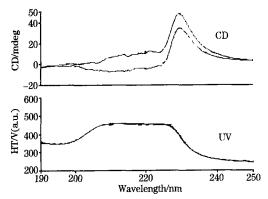


Fig. 2 The CD and UV spectra of a single crystal of Na ClO₃

波长为 215 nm 附近存在一个扁平而宽的吸收峰,且其对应的 CD 谱在 230 nm 处表现出正 Cotton 效应。对其他两对面分别 采用同样的方法进行圆二色光谱及其紫外吸收光谱测试,所得到的结果与图 2 基本一致,这就表明,氯酸钠晶体对 CD 光谱的测定表现为各向同性。此外,若想从 CD 光谱中获得 手性氯酸钠晶体的绝对构型及其对映纯度等信息,还必须做 出进一步的研究,得到结果后我们将另文报道。

利用图 1 实验装置对氯酸钠晶体的旋光特性的测试表 明,线偏振光经过氯酸钠晶体后,偏振方向旋过了一个角 度。将旋光角换算成比旋光率,可以得到不同波长下氯酸钠 晶体的比旋光率,其比旋光率随着波长的变化趋势曲线如图 3 所示。6 次对氯酸钠晶体的 6 个面的旋光特性采用相同的 方法进行测试, 仍得到一致的结果。这说明氯酸钠晶体是一 个纯粹的 ORD 各向同性的手性晶体, 它与另一种手性晶体 水晶是有区别的。水晶属三方晶系,是一种具有手性结构的 旋光物质,但同时也是一种单轴晶体。当光沿着光轴传播 时,在晶体中产生两束左旋及右旋圆偏振光,由于两者传播 的速度不同, 出射光则表现出旋光的特征; 当光垂直于光轴 传播时,在晶体中产生两束线偏振光,出射光则表现出双折 射的特征; 当光沿着其他任意倾斜的方向传播时, 在晶体中 产生两束椭圆偏振光。除了在光轴附近很小的角度范围以 外, 水晶与普通的单轴晶体有相同的作用, 所以, 水晶晶体 应是各向异性的,这也可以从文献[7]的试验结果中得到证 实。而本文的结果显示,对氯酸钠晶体而言,无论从紫外波 段的 CD 和 UV 谱来看, 还是从可见光波段的 ORD 来看, 均 表现出各向同性。

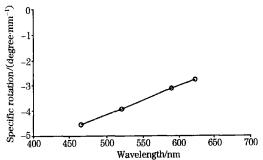


Fig. 3 The ORD of a single crystal of NaClO₃

参 考 文 献

- [1] Cory H. J. Electromagn. Wave Appl. , 1995 , $9\,(5\text{-}6):805.$
- [2] Viitanen A.J. IEEE Trans. Microwave Theory Tech., 2000, 48(6): 1077.
- [3] Mazur J, Mrozowski M, Okoniewski M. J. Electromagn. Wave Appl., 1992, 6(5/6): 641.
- [4] Qiu R C, Lu I T, IEE Pro. Optoelectron, 1998, 145(3): 155.
- [5] Zhang K, Xiao J. Int. J. Infrared Millim. Waves, 1998, 19(10): 1439.
- $\hbox{ [6]} \quad \hbox{Tao Wei-dong\,, Xia Hai-ping\,, Dong Jian-feng\,, et al. Chinese Physics\,,} \ 2003\,,\, 12\, (6):639.$
- [7] TAO Wei-dong, DONG Jian-feng, XIA Hai-ping, et al. (陶卫东,董建峰,夏海平,等). Acta Phys. Sin.,(物理学报), 2004, 53(3): 891.
- [8] Simon HJ, Bloembergen N. Physical Review, 1968, 171(3): 1104.

Study on the CD and ORD of the Crystal NaClO₃

TAO Wei-dong^{1,3}, ZHANG Hui², FANG Xue-ming², WANG Fang², ZHANG Zi-fang², BAI Gui-ru¹

- 1. Modern Optics Laboratory of Physics Department, Ningbo University, Ningbo 315211, China
- 2. Chemistry Department, Xiamen University, Xiamen 361005, China
- 3. The State Key Laboratory Base of Novel Functional Materials and Preparation Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China

Abstract Chiral isotropy material should be obtained in order to manufacture chiral optical waveguide. In the present paper, a chiral crystal of NaClO₃ was grown from water solution by standard rocking techniques. Crystal incising and optical polishing were done and a transparent $10.9 \, \text{mm} \times 8.2 \, \text{mm} \times 4.7 \, \text{mm}$ crystal NaClO₃ was obtained. Along the six directions perpendicular to the surface of the crystal NaClO₃, its circular dichroism and UV spectra were collected, and at the same time its optical rotatory dispersion was measured by a self-fabricated ORD apparatus. It was approved by our experiment that the CD, UV spectrum and the optical rotatory dispersion of the crystal NaClO₃ were isotropic, which is not the same as those of quartz.

Keywords Crystal NaClO₃; Isotropy; Circular dichroism; Optical rotatory dispersion

(Received Aug. 3, 2004; accepted Nov. 18, 2004)

(上接第 133 页)

为有效利用会议期间的时间,提高学术交流的效果,本次会议仍采用"口头报告"和"墙报展示"两种方法进行学术交流。需要指出的无论是口头报告还是墙报展示均属大会同等学术交流,无水平高低之分。组委会还将继续设立"优秀墙报奖",以表彰那些研究水平高、能突出展示研究内容要点、版面编排好的墙报。为尊重个人意见和便于组委会的安排,请投稿人注明选择自己的稿件为"口头报告"或"墙报"的字样。在安排"口头报告"和"墙报"时,将充分考虑作者的意见。

论文截稿日期: 2006 年 1 月 31 日, 若以信件方式投稿, 日期以邮戳为凭, 信封上请注明"第十四届全国分子光谱学学术会议征文"字样

会前课程

"二维相关振动光谱、基本原理、方法,应用示例,软件演示,图谱解析"

重要时间

论文 截稿日期: 2006年1月31日 第二轮会议通知: 2006年4月中旬 第三轮会议通知: 2006年6月初 会 议 召 开期: 2006年7月8~11日

想了解会议筹备情况进展和会议具体安排,请经常浏览我们的主页

联系方式

第十四届全国分子光谱学学术会议组委会

吉林省长春市前卫路 10号

吉林大学超分子结构与材料教育部重点实验室

邮 编: 130012 联系人: 赵冰教授

电 话: 0431 - 5168473, 或 0431 - 5168504

传 真: 0431 - 5193421

电子邮件: zhaobing @mail.jlu.edu.cn 或 bzhao1964 @yahoo.com.cn

网 址: http://supramol.jlu.edu.cn

若您决定参加会议,请填写回执寄回,或以电子邮件传到组委会电子邮箱,以便我们为您提供更多的有关会议的信息。

中国化学学会物理化学委员会中国光学学会光谱委员会 市国光学学会光谱委员会 吉林大学超分子结构与材料教育部重点实验室 2005 年 9 月