

文章编号:1007-2780(2010)06-0803-05

利用香蕉形液晶自组装技术研制有机无刻痕光栅

马青兰, 黄远明*

(云南师范大学 物理与电子信息学院, 云南 昆明 650092, E-mail: mql2008ky@126.com)

摘 要: 通过有机合成, 获得了香蕉形分子液晶材料 1,3-phenylene bis(4-butyloxy-benzylideneamine)。用核磁共振谱仪、紫外光谱仪、元素分析仪、偏光显微镜、差热扫描量热分析仪、激光衍射实验等分析技术, 对所合成的香蕉形液晶材料进行了细致的表征。结果表明: 这些香蕉形分子能够通过分子自组装技术而形成各种各样的、双折射率周期性变化的规整结构。尽管无刻痕, 氦氖激光衍射实验表明, 由香蕉形液晶分子自组装而成的光栅能够像有刻痕光栅那样对红光进行有效衍射。

关 键 词: 香蕉形液晶; 自组装; 无刻痕光栅; 衍射花样

中图分类号: O753+.2 **文献标识码:** A

Organic Groove-Free Gratings Fabricated with Self-Assembly Technology of Banana-Shaped Liquid Crystals

MA Qing-lan, HUANG Yuan-ming*

(College of Physics & Electronic Information, Yunnan Normal University,
Yunnan 650092, China, E-mail: mql2008ky@126.com)

Abstract: Banana-shaped compound 1,3-phenylene bis(4-butyloxy-benzylideneamine) was synthesized. Using the analytical methods of nuclear magnetic resonance, ultraviolet-visible spectroscopy, mass spectroscopy, polarized optical microscopy, differential scanning calorimetry and laser light diffraction experiment, the synthesized banana-shaped liquid crystal material was characterized in detail. The results demonstrated that the banana-shaped liquid crystal molecules were able to assemble themselves into organic groove-free gratings which could be diversiform defined structures with a periodic modulation of the birefringence index. Despite the gratings were groove-free, helium-neon laser diffraction experiment showed that the self-organized optical gratings by the banana-shaped liquid crystal molecules exhibited the same diffraction patterns as classically ruled gratings.

Key words: banana-shaped liquid crystals; self-assembly; groove-free gratings; diffraction pattern

1 引 言

光栅在现代光学中占有重要的地位, 可以广泛地应用于各种光谱仪、天文望远镜、液晶材料的取向排列等重大科研领域, 而研制各种所需要的光栅就成了光栅研究领域的重要一环。一般而

收稿日期: 2009-09-26; 修订日期: 2009-10-22

基金项目: 国家自然科学基金(No. 10674091); 云南省 11th 青年科学基金项目基金(No. 2008PY058); 云南省自然科学基金(No. 2008CD110)

作者简介: 马青兰(1981—), 女, 山西省吕梁人, 硕士研究生, 主要从事光电材料方面的研究。

* 通讯联系人, E-mail: dongshanisland@126.com

言,制作光栅需要全息离子束刻蚀机、光栅刻划机等一系列复杂而昂贵的专用设备,从而导致光栅的制作成本居高不下。近 20 年以来,分子自组装技术是微观分子设计领域的研究热点,也是用来制造具有一定有序结构、形貌和功能的纳米级材料的核心技术之一。目前,利用分子自组装技术研发出成本低、质量高的光栅是国际前沿研究领域的热点,而且它的研究对现代科技的发展具有重要意义。在分子自组装体系中,能够自组装的分子一般都是结构规整和完善的分子^[1-16],如黄远明等利用结构规整的香蕉形分子的自组装特性,成功地研制出了一维无刻痕的有机光栅^[11]。如果香蕉形液晶分子也能够自组装成双折射率周期调制的层状结构,那么这种香蕉形液晶分子就可以通过分子自组装技术而研制成有机无刻痕光栅。

本文通过有机合成获得了香蕉形液晶分子化合物 1,3-phenylene bis (4-butyloxy-benzylidene-amine),即双-(丁氧基苄叉)-间苯二胺。将少量的香蕉形液晶分子化合物夹在两块玻璃衬底之间,加热到 90 ℃使其熔化,然后自然冷却至室温,香蕉形液晶分子便可自组装成各种各样的、折射率周期性变化的层状光栅结构,这些无刻痕的有机光栅能够像有刻痕光栅那样对 633 nm 红光进行有效的衍射。

2 实 验

三苯环香蕉形分子化合物双-(丁氧基苄叉)-间苯二胺的化学结构如图 1 所示。使用重结晶和硅胶柱色谱法提纯所合成的三苯环香蕉形分子化合物,得到的目标产物经过紫外、核磁共振和元素分析分析,确认其化学结构与图 1 所示的结构完全相同。

使用核磁共振仪(Bruker DRX-500 MHz)和元素分析仪分别对所合成的三苯环香蕉形液晶

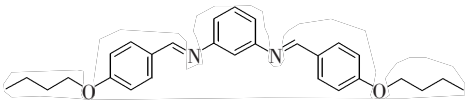


图 1 三苯环香蕉形化合物双-(丁氧基苄叉)-间苯二胺的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of three benzene-ring containing bent-core banana-shaped compound 1, 3-phenylene bis(4-butoxybenzylideneamine).

分子化合物的结构进行细致的分析。采用紫外可见吸收光谱仪(天津港东)测量三苯环香蕉形液晶的光吸收特性。使用差示扫描量热分析仪(南京大展)对这种化合物的相变特性进行细致的表征。使用偏光显微镜(中国三心爱华)记录三苯环香蕉形液晶的偏光显微织构,同时使用一个热台调节香蕉形液晶的温度。使用激光衍射实验研究香蕉形液晶分子自组装而成的光栅对红光的有效衍射。

3 结果与讨论

如图 1 所示,这种三苯环香蕉形分子化合物具有一种新型分子结构:3 个苯环和 2 个苄叉基连接在一起构成弯曲中心的刚性链,末端烷基链通过醚键与苯环连接。这种三苯环香蕉形液晶分子化合物的氢核磁共振谱为¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ :8.50 (2H, s, 2CH=N),7.00~7.65 (12H, 12Ar-H),4.05 (4H, t, 2OCH₂),1.05 (6H, t, 2CH₃),1.13~1.94 (12H, 6CH₂)。元素分析的测定值为:C,78.47;H,7.53;N,6.54;O,7.47。因为香蕉形弯曲中心是共轭的,故三苯环香蕉形分子化合物在紫光区有较强的吸收,其紫外吸收波长 $\lambda_{\max}$ =380 nm。

图 2 是三苯环香蕉形分子化合物双-(丁氧基苄叉)-间苯二胺经 3 次循环加热的差示扫描量热分析曲线。差示扫描量热分析表明:这种三苯环香蕉形分子化合物在第一次和第二次循环加热时能够形成中介相,其中介相温度范围为 48~57 ℃,而在第三次快速循环加热时中介相消失,但化合

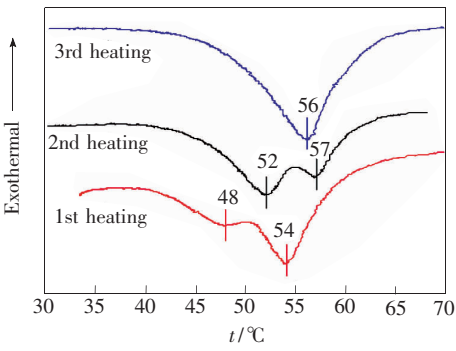


图 2 香蕉形化合物双-(丁氧基苄叉)-间苯二胺的差示扫描量热分析曲线

Fig. 2 Differential scanning calorimetric curves of the banana-shaped compound 1,3-phenylene bis(4-butoxybenzylideneamine)

物并没有分解,也没有发生其他变化。测试结果表明,所合成的三苯环香蕉形液晶分子化合物能否形成中介相与升温速率和循环加热的次数有关,其中升温速率对三苯环香蕉形液晶分子化合物中介相的影响将在另文报道。由于测量仪器所限,我们无法表征这种三苯环香蕉形分子化合物在低温降温过程中的相变特性。

偏光显微镜实验显示,这种三苯环香蕉形分子化合物的熔体在冷却过程中均可以在玻璃

衬底上自组装成双折射率周期性变化、明暗交替、形状各异的光栅结构,而且重复性很好。图 3 是香蕉形液晶分子双-(丁氧基苄叉)-间苯二胺自组装光栅的偏光显微镜织构图。实验分析表明,这种三苯环香蕉形液晶分子的各向同性态熔体经冷却能够在两块玻璃衬底之间通过分子自组装技术而形成平行光栅(a)、斜交光栅(b)和正交光栅(c),而且这些光栅条纹的双折射率呈周期性变化。

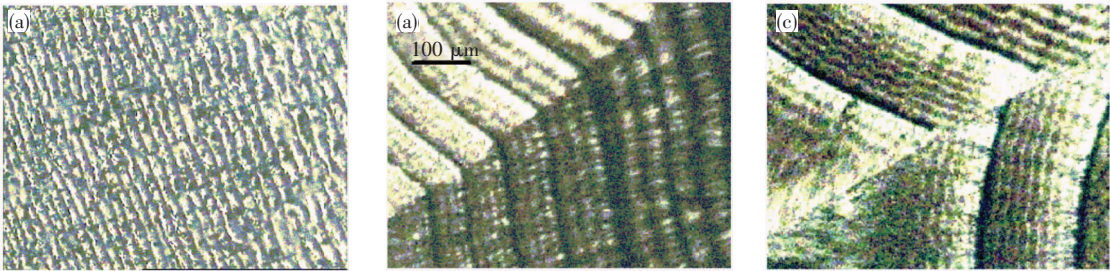


图 3 香蕉形液晶分子双-(丁氧基苄叉)-间苯二胺自组装光栅的偏光显微镜织构图:平行光栅(a),斜交光栅(b)和正交光栅(c).

Fig. 3 Textures obtained with polarized optical microscopy to show the self-assembled parallel gratings (a), acutely crossed gratings (b) and orthogonally crossed gratings (c) with banana-shaped molecules of 1,3-phenylene bis(4-butoxybenzylideneamine).

氮氦激光衍射实验表明,这些由香蕉形液晶分子自组装而成的无刻痕光栅能够像有刻痕光栅那样对红光进行有效的衍射。图 4 是香蕉形液晶分子双-(丁氧基苄叉)-间苯二胺自组装成的有机无刻痕的正交光栅对 633 nm 红光的衍射花样照片。分析图 4 可知,香蕉形液晶分子双-(丁氧基苄叉)-间苯二胺所自组装成的光栅结构是正交二维的,其 0 级衍射和 1 级衍射之间的夹角是 9°。

图 5 是香蕉形液晶分子双-(丁氧基苄叉)-间苯二胺自组装扇形光栅(a)和圆形光栅(b)的偏光

显微镜织构图。偏光显微镜实验表明,香蕉形液晶分子的各向同性态熔体经冷却能够在玻璃衬底上自组装成双折射率周期性变化的、明暗交替的扇形和圆形结构。从左图的扇形光栅结构可以清楚地看出,其大周期结构中又包含有若干个组装结构相似的小周期结构;而右图中明暗交替的周期性双折射圆形光栅的调制周期要比扇形光栅小。虽然这些明暗交替的周期性双折射光栅的调制周期大小不一,但它们都能够对 633 nm 红光进行有效衍射。

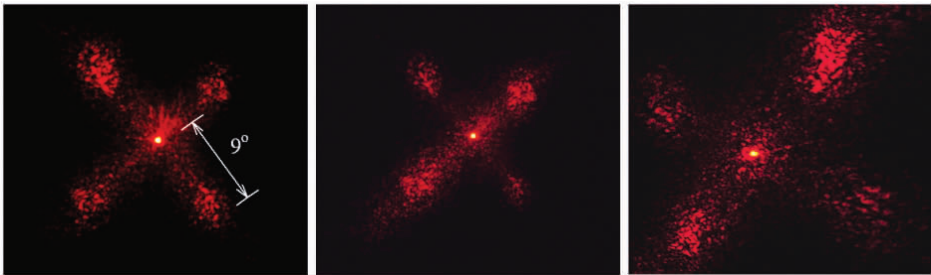


图 4 香蕉形液晶分子双-(丁氧基苄叉)-间苯二胺自组装成的有机无刻痕光栅对 633 nm 红光的衍射花样照片
Fig. 4 Typical photographs of diffraction patterns of a set of crossed gratings self-assembled by banana-shaped liquid crystal 1,3-phenylene bis(4-butoxybenzylideneamine). The wavelength of the incident light was 633 nm.

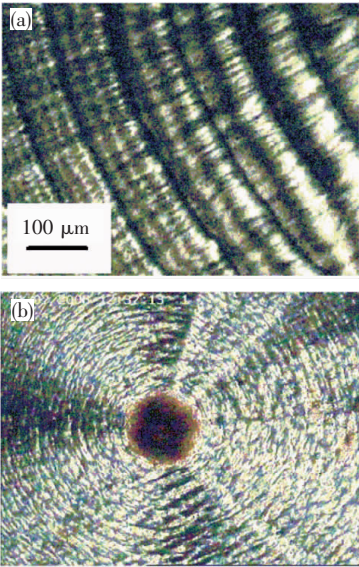


图 5 香蕉形液晶分子双-(丁氧基苄叉)-间苯二胺自组装扇形光栅(a)和圆形光栅(b)的偏光显微镜织构图

Fig. 5 Textures obtained with polarized optical microscopy to show the fan-shaped (a) and circular gratings (b) self-assembled with banana-shaped molecules of 1,3-phenylene bis(4-butoxybenzylideneamine).

图 6 是香蕉形液晶分子双-(丁氧基苄叉)-间苯二胺自组装光栅对 633 nm 红光的衍射花样照片。氦氖激光衍射实验表明,香蕉形液晶分子自组装成的扇形光栅[图 6(a)和图 6(b)]对红光的有效衍射图样是扇形的,从图 6(a)中可以清楚地看出这种扇形光栅的衍射级数可达到 18 级;而圆形光栅[图 6(c)]对红光的衍射图样是圆形的,其 0 级衍射和 1 级衍射之间的夹角是 11°。

我们在实验中得到了多种光栅结构,其重复性很好,但这些光栅结构并不是从同一个样品中

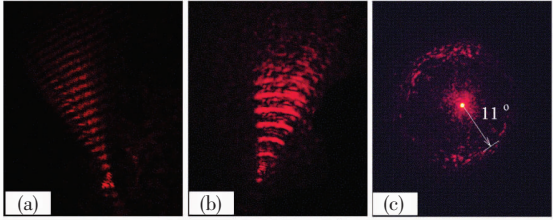


图 6 香蕉形液晶分子双-(丁氧基苄叉)-间苯二胺自组装扇形光栅(a和 b)和圆形光栅(c)对 633 nm 红光的衍射花样照片

Fig. 6 Typical photographs of the diffraction patterns of the fan-shaped and circular optical gratings formed by the banana-shaped molecules 1,3-phenylene bis(4-butoxybenzylideneamine). The wavelength of the incident light was 633 nm.

得到的。光栅结构的形成与分子结构、升降温速率以及玻璃衬底的物理、化学特性有关。目前,我们正在研究如何从同一个样品中得到单一品种的光栅结构,已经取得了一些进展,但一些关键性技术还在进一步研究中。

4 结 论

通过香蕉形液晶分子自组装技术,研制出了有机无刻痕光栅。实验结果表明,香蕉形液晶分子双-(丁氧基苄叉)-间苯二胺能够在两块玻璃衬底之间通过分子自组装技术而形成平行、斜交、正交、扇形以及圆形的光栅结构,并且这些折射率周期性变化的层状结构能够对红光进行有效的衍射。这种无刻痕的有机光栅不仅制造成本低,而且可以封装在两块玻璃衬底之间,具有耐磨、防潮、防尘的优点,应用前景广阔。

参 考 文 献:

[1] Jackman R, Wilbur J, Whitesides G M. Fabrication of submicrometer features on curved substrates by microcontact printing [J]. *Science*, 1995, 269(5224):664-666.

[2] Kim E, Xia Y, Whitesides G M. Polymer microstructures formed by moulding in capillaries [J]. *Nature*, 1995, 376(6541): 581-584.

[3] Lehn J M. Toward self-organization and complex matter [J]. *Science*, 2002, 295(5564):2400-2403.

[4] Link D R, Natale G, Shao R, *et al.* Spontaneous formation of macroscopic chiral domains in a fluid smectic phase of achiral molecules [J]. *Science*, 1997, 278(5345):1924-1927.

[5] Huang Y M, Chen L, Zhou F F, *et al.* Voltage-induced flow instability and turbulence in banana-shaped liquid crystal [M]// *New Trends in Fluid Mechanics Research*, Beijing:Tsinghua University Press & Springer, 2007:61-64.

[6] Huang Y M. Photosensitive banana-shaped antiferroelectric liquid crystal [C]// *Trends in Optics and Photonics*

Series: *Photorefractive Effects, Materials, and Devices*, Washington: Optical Society of America, 2005: 288-293.

[7] Huang Y M,Zhai B G. Fractal features of growing aggregates from isotropic melt of a chiral bent-core liquid crystal [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* , 2009, 511: 337-347.

[8] Huang Y M, Zhai B G. Electronic structure calculation of banana-shaped liquid crystals [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* , 2009, 510:214-222.

[9] Huang Y M, Zhai B G,Zhou F F. Effects of photo-irradiation on the optical properties and electronic structures of an azo-containing bent-core liquid crystal [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* , 2009, 510: 34-42.

[10] Huang Y M, Chen L. Correlation of liquid crystal alignment properties on holographic gratings with the thickness of a nematic liquid crystal [J]. *Thin Solid Films* , 2006, 515(4):2026-2030.

[11] Huang Y M, Zhou F F,Zhai B G. Fabrication of organic groove-free gratings [J]. *Acta Optica Sinica* , 2009, 29 (5):1160-1162.

[12] 李文萃,郑致刚,郭福忠,等. 表面混合排列取向对全息聚合物分散液晶光栅光电特性的影响[J]. *液晶与显示*, 2008,23 (3):266-270.

[13] 宋静,刘永刚,郑志刚,等. 增塑剂对全息聚合物分散液晶光栅衍射性能的影响[J]. *液晶与显示*,2008,23 (5): 545-548.

[14] Loewen E G, Popov E. *Diffraction Gratings and Applications* [M]. New York: Marcel Dekker, 1997.

[15] Tedesco J M, Owen H, Pallister D M,*et al.* Principles and spectroscopic applications of volume holographic optics [J]. *Analytical Chem.* , 1993, 65(9):441A-449A.

[16] Heppke G, Moro D. Chiral order from achiral molecules [J]. *Science*, 1998,279(5358):872-1983.



《中国光学与应用光学》征稿启示

《中国光学与应用光学》,双月刊,A4 开本;刊号:ISSN 1674-2915/CN22-1389/O4;国内外公开发行;邮发代号:国内 12-140,国外 BM6782。

- ★中国科技核心期刊
- ★中国光学学会光电技术专业委员会会刊
- ★中国学术期刊(光盘版)源期刊

报道内容:基础光学、发光理论与发光技术、光谱学与光谱技术、激光与激光技术、集成光学与器件、纤维光学与器件、光通信、薄膜光学与技术、光电子技术与器件、信息光学、新型光学材料、光学工艺、现代光学仪器与光学测试、光学在其他领域的应用等。

发稿类型:学术价值显著、实验数据完整的原创性论文;研究前景广阔,具有实用、推广价值的技术报告;有创新意识,能够反映当前先进水平的阶段性研究简报;对当前学科领域的研究热点和前沿问题的专题报告;以及综合评述国内外光学技术研究现状、发展动态和未来发展趋势的综述性论文。

欢迎投稿、荐稿,洽谈合作。

主管单位:中国科学院
主办单位:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所
编辑出版:《中国光学与应用光学》编辑部

投稿网址:<http://chineseoptics.net.cn>
邮件地址:chineseoptics@ciomp.ac.cn,gxyygx2007@126.com
联系电话:(0431)86176852;(0431)84627061 传 真:(0431)84613409
编辑部地址:吉林省长春市东南湖大路 3888 号(130033)