

文章编号: 1002-2082(2006)05-0385-05

# 高聚物与光场相互作用的微观机制

薛春荣, 马 丽

(常熟理工学院 物理与电子科学系, 江苏 常熟 215500)

**摘 要:** 分析光场与高聚物相互作用的微观机制, 介绍高分子与小分子在光场作用下的极化过程。对在窄束光场作用下, 高分子链极化后链上各处极化程度的分布情况进行研究, 指出对于高度拉伸的聚合物薄膜, 电偶极子模型不适合准确解释高分子与光场相互作用的微观机制。为此, 采用符合实际的天线模型分析高分子天线与窄束光场的相互作用, 从理论上推导出天线模型高分子链上一小段的极化公式, 并用离散变分方法——DVM(discrete variational method)计算一个高分子链的极化分布, 验证了文中推导出的公式的合理性。最后, 将极化分布看作是电流在天线上的分布, 计算了天线的次级辐射在空间中的角分布, 得到天线模型对电偶极子模型的修正因子。

**关键词:** 高聚物; 光场; 天线模型; 辐射

中图分类号: O631.2

文献标志码: A

## Micro-mechanism interacting between high polymer and light field

XUE Chun-rong, MA Li

(Department of Physical and Electronic Science, Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, China)

**Abstract:** The micro-mechanism interacting between optical field and high polymer is analyzed, the polarization process of high polymer and small molecule under the effect of the light field is introduced. The distribution of polarization on the high polymer chain which has been polarized is analyzed in narrow-beam optic field. The analysis indicates that for the tension-thinning film made from polymer, the dipole model can not be used to explain the mechanism interacting between high polymer and optic field. An antenna model is adopted and investigated in detail. The polarization formula of high polymer chain of aerial mode is theoretically derived, and its validity is verified through calculating the polarization distribution with DVM. Assuming the polarization distribution is the same as the distribution of the electric current on the aerial, the angle distribution of the aerial secondary radiation is calculated, and the modification factor of electric dipole model is obtained.

**Key words:** high polymer; light field; antenna model; radiation

## 引言

随着高分子材料的广泛应用, 人们对其性能的要求越来越高。但是, 高聚物在光学性能上的一些缺陷限制了高分子材料在光学器件上更广泛的应

用, 高分子材料与光场相互作用的微观机制是解释高聚物材料光学性能和现象的基础, 只有深入了解这个问题, 才能对材料进行处理, 更好地消除其应用上的缺陷。

收稿日期: 2005-06-22; 修回日期: 2005-07-09

基金项目: 国家自然科学基金资助 (69877014)

作者简介: 薛春荣(1972—), 女, 山东济宁人, 硕士, 常熟理工学院物理与电子科学系讲师, 主要从事光学、光电子学方面的研究。E-mail: xcr163@163.com

光场与物质的相互作用在微观上就是光场与物质中的原子、分子或离子的作用,对有机高聚物而言,其分子结构是高分子链。因此,研究光场与高聚物相互作用的微观机制实际上就是研究光场与高分子之间的相互作用。

### 1 高聚物与光场相互作用的模型

在现有理论中,解释物质与光场相互作用的微观机制一般都采用电偶极子模型<sup>[1]</sup>,但是在电偶极子模型中,要求电偶极子的尺寸远小于光波波长。对于小分子物质来说,分子的大小在纳米量级以下,完全能够满足这个条件,但是,对于高分子而言,其尺寸与波长是同等数量级的,因此不能很好地满足电偶极子的条件,或直接将高分子看作电偶极子是不恰当的。笔者尝试为高聚物建立一个更符合实际的模型,此模型象电偶极子模型那样可简单地描述光场与高聚物之间的微观机制。在这个模型中,高分子链是一个不可分割的整体,是模型中最基本的作用单元。

考虑到高分子链的长线链结构,且其截面远小于其长度<sup>[2]</sup>,笔者为光场与高聚物的相互作用建立了天线模型。在天线模型中,每个高分子被看作是一根有一定长度的线天线,将整个高聚物简化成由许多纠缠在一起的天线构成的系统,当光场将它们极化时,它们相当于接收天线,将空间中的电磁波能量转化为自身的电荷分布变化(变化是分布在整个天线上的),随后又以天线辐射的方式将能量发射出去。可以看到,当天线的长度变短,以至于远小于辐射波长时,它就变成了一个基本电振子,就相当于电偶极子模型中的一个电偶极子。正如基本电振子在天线理论中不能单独存在一样,电偶极子在高聚物与光场相互作用的天线模型中也不存在。

用天线来简化高分子链与光场的相互作用非常形象,而且利用现有的天线理论可以很方便的解决一些数值计算问题。假设我们建立的天线模型具有以下特点:(1) 高分子天线是个长直天线,并且是由重复的分子单元构成,其长度为 $L$ ;(2) 该天线具有窄束光场,即光场作用范围很小,作用区域在整个天线中心 $\Delta L$ 的范围。下面用我们的假设具体分析一个高分子天线与窄束光场的相互作用。

### 2 高分子天线接收光场

高分子天线接受光场就是整个高分子天线被极化,链上的电子云分布发生变化,如图1所示。高分子链上各处的极化程度(变化量)以中心处的电子云变化最大,同时向2边呈e指数衰减的趋势。这

是因为中心处直接受到光场的作用,电子云分布的变化最大,而链上其它部分的变化属于关联性变化。所以,与主极化区关联程度越小,极化的程度就越小,关联程度与距离成正比。

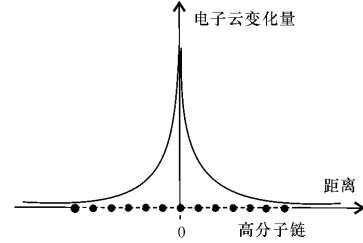


图1 高分子天线上各处电子云的变化  
Fig. 1 The change of electronic clouds on the whole high polymer aerial

将电子云分布的变化看成是电子在空间区域中位置的迁移,当某处电子云分布发生改变,就会在原来的位置留出空闲区域,相邻单元的电子会来补充这些空位,从而导致其电子云也作相应的调整。这与电子的跃迁很相似,是一个几率问题,随着离源场距离的增大,这种几率越小,极化程度也会越小。当然,这个过程所需的能量都是由外电场提供的,并且是守恒的,所以可以这样假设:在离开中心处同一距离,该处电子跃迁的可能性将有同样百分比的减少,即分布变化量有同样百分比的减少。设中心处的极矩为 $u_0$ ,距离 $x$ 远处,极化程度已减弱到 $u$ ,再通过 $dx$ 时变化量又减少到 $du$ 。根据假设有

$$\frac{du}{u} = -a dx \tag{1}$$

式中 $a$ 定义为传递系数,由高分子链本身决定。将(1)式积分,则

$$\int_{u_0}^u \frac{d\mu}{\mu} = -a \int_0^x dx \tag{2}$$

由(2)式得  $u = u_0 e^{-ax}$ 。考虑中心处2边对称,有

$$u = u_0 e^{-a|x|} \quad (L/2 \leq x \leq L/2) \tag{3}$$

根据以上假设,高分子链上一小段的极化对整个高分子链的影响是由传递系数 $a$ 决定的, $a$ 的具体数值由整个高分子链的构造以及极化位置来决定。如果 $a$ 很大,那么在离开电场区域很短的距离内,电子云分布的变化趋近于零,这相当于在高分子天线上,光场区域内的极化传递到区域外的量很小,甚至在某种程度上可以忽略,此时的天线模型的结果与电偶极子模型的结果相同。

通过上面的分析知道,一个窄束光场在天线模型中是如何被吸收的,很明显与在电偶极子模型中的情况不同。为了证实上述假设,特别是图1表现的

趋势,笔者用离散变分方法<sup>[3]</sup>——DVM(discrete variational method) 计算了一个锯齿链型结构的  $C_{15}H_{30}$  分子模型。

首先,以碳-氢键长为 0.107 nm 来构造分子链<sup>[4]</sup>,用 DVM 方法计算出每个原子在各轨道上占有的电子数(布居数),然后将中心处的 2 个碳-氢键由 0.107 nm 变化为 0.1071 nm,以此来模拟极化或振动。通过计算并比较,得出在中心处电子云分布变动后链上其他原子轨道上电子数相对变化的情况。计算机模拟计算结果表明,随着中心处氢原子位置的改变,分子链上其他氢原子 1s 轨道上的电子数,以及碳原子 2s 和 2p 轨道上的电子数都发生了改变,距中心处越远,变化量越小。碳原子 1s 轨道上的电子数没有变化,是因为碳原子最内层的电子没有参与电子云的交叠,因此没有受到影响。各电子数的变化如图 2~4 所示。

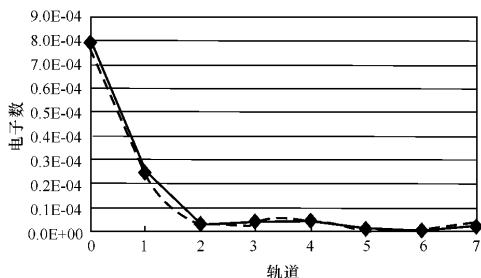


图 2 H 原子 1s 轨道电子数的变化

Fig. 2 The change of electron numbers on the 1s orbit of atom H

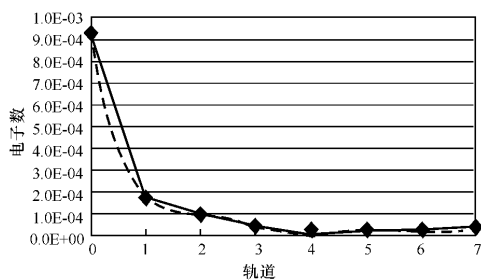


图 3 C 原子 2s 轨道电子数的变化

Fig. 3 The change of electron numbers on the 2s orbit of atom C

图中虚线是用 6 阶多项式对数据进行平滑后的结果。从图中的数据(实线)不难看出分子链上各处极化程度的分布,最重要的是数据曲线显示出的分布趋势和前面论述的分布形式相似。虽然在计算中,分子式只包含了 15 个分子单元,还算不上高分子链,但从各处的相对变化量来看,公式(3)所

提出的假设是正确的。

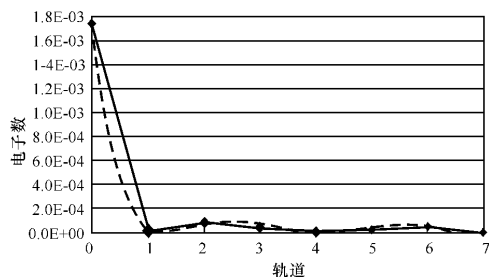


图 4 C 原子 2p 轨道电子数的变化

Fig. 4 The change of electron numbers on the 2p orbit of atom C

### 3 高分子天线辐射

下面分析线天线极化后的辐射。在天线理论中辐射问题就是求解外施电流分布产生的场<sup>[5-8]</sup>。从上面的分析中我们知道,电子云的变化实际上就是此处体积内电荷密度的改变,如果把电荷密度的改变看作是电荷的流动,那么极矩变化率就相当于线段内电流的大小。图 1 表示的变化量分布曲线也可认为是天线上电流强度的分布形式,将极矩换算成电流更有助于利用现有的天线理论进行求解。

把窄束光场与高分子天线的的作用看成是一个激励源从中心馈电点给天线提供了一个激励电流,电流以公式(3)的形式在天线上分布。当激励电流周期性变化时,天线就会向外空间辐射相同频率的电磁波,如图 5 所示。严格地说,天线上的电流和它

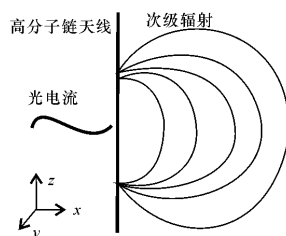


图 5 天线模型的次级辐射过程

Fig. 5 The secondary radiation process of the aerial model

激发的电磁场是相互作用的,天线电流和空间电磁场是相互作用的 2 方面,需要应用天线表面上的边值问题条件——沿导线切向电场等于零的电流分布,推导出一个电流分布所满足的积分方程——海伦积分方程或帕克林顿积分方程,同时能确定出

空间中的电磁波形式和天线上的电流分布。该问题的求解方法比较复杂,并且仅限于少数简单的形状,显然这会对分析问题带来困难和繁杂。

对于高分子天线,它的电流分布形式是由高分子自身决定的,可以直接用来进行计算。采用(3)式的分布形式,变换成电流符号,即

$$I(z) = \begin{cases} I_0 e^{-kz} & 0 \leq z \leq \frac{L}{2} \\ I_0 e^{kz} & -\frac{L}{2} \leq z \leq 0 \end{cases} \quad (4)$$

若知道了电流分布,则利用麦克斯韦方程<sup>[7]</sup>可以求出  $E$  和  $H$ 。在天线理论中,还可以直接将电流分布代入推迟势公式中,首先求出矢势  $A$ ,有

$$A_z(x) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{e^{ikr}}{r} Idl \quad (5)$$

式中  $r$  是源点到场点的距离。将(4)式代入上式,得

$$A_z(x) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{-L/2}^{L/2} \frac{e^{ikr}}{r} I_0 e^{-k|z|} dz \quad (6)$$

计算远场时,令

$$r = R - z \cos \theta$$

其中  $R$  为原点到场点的距离。取  $1/R$  最低项时,分母中的  $r$  可取为  $R$ ,则(6)式变为

$$A_z(x) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{I_0 e^{ikR}}{R} \int_{-L/2}^{L/2} e^{-k|z| - ikz \cos \theta} dz \quad (7)$$

积分并整理,得

$$A(x) = \frac{\mu_0 I_0 e^{ikR} \alpha - e^{-\frac{L}{2}\alpha} \left[ \alpha \cos \left( \frac{Lk}{2} \cos \theta \right) + k \cos \theta \sin \left( \frac{Lk}{2} \cos \theta \right) \right]}{2\pi R (\alpha^2 + k^2 \cos^2 \theta)} e_z \quad (8)$$

由此计算的辐射区的电磁场为

$$E(x) = -i \frac{\mu_0 c I_0 e^{ikR} \alpha - e^{-\frac{L}{2}\alpha} \left[ \alpha \cos \left( \frac{Lk}{2} \cos \theta \right) + k \cos \theta \sin \left( \frac{Lk}{2} \cos \theta \right) \right]}{2\pi R (\alpha^2 + k^2 \cos^2 \theta)} (\sin \theta) e_\theta \quad (9)$$

$$B(x) = -i \frac{\mu_0 I_0 e^{ikR} \alpha - e^{-\frac{L}{2}\alpha} \left[ \alpha \cos \left( \frac{Lk}{2} \cos \theta \right) + k \cos \theta \sin \left( \frac{Lk}{2} \cos \theta \right) \right]}{2\pi R (\alpha^2 + k^2 \cos^2 \theta)} (\sin \theta) e_\varphi \quad (10)$$

辐射能流密度为

$$\bar{S} = \frac{1}{2} \text{Re}(E^* \times H) = \frac{\mu_0 c I_0^2}{8\pi^2 R^2} \left\{ \frac{\alpha - e^{-\frac{L}{2}\alpha} \left[ \alpha \cos \left( \frac{Lk}{2} \cos \theta \right) + k \cos \theta \sin \left( \frac{Lk}{2} \cos \theta \right) \right]}{\alpha^2 + k^2 \cos^2 \theta} (\sin \theta) \right\}^2 \quad (11)$$

式中

$$\left\{ \frac{\alpha - e^{-\frac{L}{2}\alpha} \left[ \alpha \cos \left( \frac{Lk}{2} \cos \theta \right) + k \cos \theta \sin \left( \frac{Lk}{2} \cos \theta \right) \right]}{\alpha^2 + k^2 \cos^2 \theta} \right\}^2 \quad (12)$$

包含的是有关整个高分子链的信息。

假设  $\alpha \gg k$  且  $\alpha \gg L$ , (12)式可近似等于  $\frac{1}{\alpha^2}$ 。这时辐射能流密度近似为

$$\bar{S} = \frac{\mu_0 c I_0^2}{8\pi^2 R^2} \frac{1}{\alpha^2} \sin^2 \theta \quad (13)$$

辐射角分布与电偶极子辐射角分布  $\sin^2 \theta$  一样,都集中于  $\theta = 90^\circ$  平面上,如图6所示。因此,在  $\alpha$  很大的情况下,天线模型就近似于电偶极子模型。所谓  $\alpha$  很大是指受到光场作用的部分与天线其他部分的极化关联性可以忽略,把天线分割成电偶极子的排列,将(12)式看作是天线模型对电偶极子模型的一个修正因子。

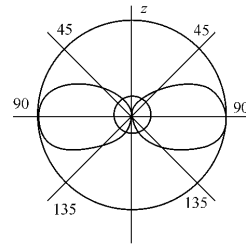


图6 天线辐射的近似角分布

Fig. 6 The approximate angle distribution of the aerial radiation

通过上面的探讨不难看出,一个窄束光场在天线模型中和在电偶极子模型中的作用区别,不管是前期的极化过程,还是后期次级辐射在空间中能量的分布情况都是不同的。当然还应该看到,实际中天线模型要复杂得多,天线可以是各种形状,并且公式(3)虽然反映的趋势是对的,但还不够完善和充分,需要做进一步的研究。

## 4 结论

本文以高分子的特殊性为基础,探讨了高分子聚合物与光场相互作用的微观机制,指出高聚物和小分子物质分别与光场相互作用时微观机制上的差异,建立了天线模型,并就天线模型进行了详细的探讨。分析结果对高分子聚合物的发展和应用具有参考作用。

### 参考文献:

- [1] 吕宽州,姜俊. 电偶极子的场及辐射[J]. 河南科学, 2003, 21(5):512-514.  
LU Kuan-zhou, JIANG Jun. The field of electric dipole and radiation[J]. Henan Science, 2003, 21(5): 512-514. (in Chinese)
- [2] 朱永群. 高分子物理基本概念与问题[M]. 北京:北京科学出版社,1988.  
ZHU Yong-qun. Physical Basic Conception and

- Question of Macromolecule [M]. Beijing: Beijing Science Press, 1988. (in Chinese)
- [3] 祝生祥,李锐,杨修文. PuH<sub>2</sub>分子电子结构的DVM研究[J]. 物理学报, 2003, 52(1):67-71.  
ZHU Sheng-xiang, LI Rui, YANG Xiu-wen. Study on electronic structures of PuH<sub>2</sub> with DVM[J]. Acta Physica Sinica, 2003, 52(1):67-71. (in Chinese)
- [4] 郭灿城. 有机化学[M]. 北京:科学教育出版社, 2001.  
GUO Can-cheng. Organic Chemistry [M]. Beijing: Science Education Press, 2001. (in Chinese)
- [5] 蒋泽,杜惠平,阮颖铮. 菲涅尔区修正圆柱面天线的辐射特性[J]. 应用光学, 2002, 23(1):9-12.  
JIANG Ze, DU Hui-ping, RUAN Ying-zheng. The characteristic of the focused fields of a cylindrical Fresnel zone phase correcting antenna[J]. Journal of Applied Optics, 2002, 23(1):9-12. (in Chinese)
- [6] 王朴中,石长生. 天线原理[M]. 北京:清华大学出版社,1993.  
WANG Pu-zhong, SHI Chang-sheng. Aerial Principle [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1993. (in Chinese)
- [7] 斯特莱顿 J. A. 电磁理论[M]. 北京:北京航空学院出版社,1992.  
STRATTON J. A. Electromagnetic Theory [M]. Beijing: Aerospace College Press, 1992. (in Chinese)

## 中国光电产业高层论坛举办在即 众多知名企业和专家踊跃报名

2006年中国光电产业高层论坛(时间:2006年9月6日—9日,地点:深圳会展中心)的组织工作正在紧锣密鼓地进行当中。来自论坛组委会的消息指出,目前已经有多家知名国内外光电企业报名参加了本次论坛,其中包括加拿大、英国等国家政府组织的高新技术企业团队。据了解,本次论坛划分成3大主题的子论坛,包括光通讯/FTTH、光学/激光以及光电显示专题论坛。而参与企业也围绕这3大主题踊跃报名,目前有NORTEL(北电)、Teknovus、Bookham Technologies、Photontec(飞通)、NeoPhotonics、Senko(扇港)、Faztec Optronics(钒创科技)、NP Photonics、Breal Research Organization(BRO)、武汉凌云、昭和真空、MERCK、VEECO等多家行业内知名企业报名参加本次论坛,届时将呈现精彩演讲。与此同时,国内学术机构也积极参与本次大会,中科院、清华大学、华中科技大学、哈尔滨工业大学、中国科技大学、同济大学、北京工业大学等科研院所也将派专家学者同与会观众进行学术探讨、技术交流。

由于本次高层论坛与中国光学学会2006学术大会和第八届中国光电国际光电博览会(CIOE)同期举行,因此将成为吸引包括产业界、学术界大批专业观众踊跃参加的高层交流与互动盛会,众多高水平专家学者的参与也将会把本次论坛带到新的高度,对本次论坛感兴趣的企业和个人请尽快报名。也可浏览下列网站获取更多信息:

<http://www.ofnmag.com/2006cioe/cioe2006.htm>