

- [5] W. Sohler et al., *SPIE*, **408**(1983), 163.
 [6] A. Gibel et al., *Appl. Phys. Lett.*, **51** (1987), 1682.
 [7] W. M. Hetherington et al., *SPIE*, **620** (1986), 102.
 [8] S. M. Jensen, *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-18** (1982), 1580.
 [9] G. I. Stegeman et al., *J. Opt. Quant. Electr.*, **22** (1990), 95.
 [10] C. T. Scaton et al., *Opt. Eng.*, **24**(1985), 593.
 [11] E. M. Wright et al., *Phys. Rev. A*, **34** (1986), 4442.
 [12] J. D. Valera et al., *SPIE*, **684**(1986), 113.
 [13] Y. J. Li et al., *Thin Solid Films*, **210/211** (1992), 156.
 [14] L. F. Mollenauer et al., *Phys. Rev. Lett.*, **45** (1980), 1095.
 [15] S. Patela et al., *J. Appl. Phys.*, **60**(1986), 1591.

高分子共轭聚合物的结构和电子过程(II)

——光学特性

彭景翠

(湖南大学应用物理系, 长沙 410082)

总结、评述了高分子共轭聚合物的线性和非线性光学特性(包括光吸收和激光诱导光吸收特性及其微观机制),重点介绍了高聚物的非线性光学特性、应用前景和存在的问题。

当代计算机和信息处理技术出现了由电子学向光子学发展的趋势。所谓光子学就是用光子来代替电子作为载体而用于信息的采集、存储、传输和加工。采用光子可使信息图像的获得、传递和处理,在处理速度、信息容量和不受电磁干扰等方面具有突破性进展。有机物质作为光子学材料已经显示出一系列的优点和应用潜力。在有机高分子化合物中,具有共轭链的高分子化合物(即高分子共轭聚合物)具有优良的非线性光学特性。例如,它有大的非共振三阶非线性极化率(10^{-9} — 10^{-8} esu)和极短的响应时间($\sim 10^{-13}$ s),而且这些优异特性可以随着其主链和侧链的变化而变化。

这类化合物的非线性光学特性普遍被认为来源于共轭非局域 π 电子。但是,实际上在光激发下这类化合物中的光物理和光子学过程都比较复杂,它可以出现自由激子、自陷激子、孤子、极化子、双极化子等多种物理过程,它们对三阶非线性光学过程均有贡献。目前对这类化合物三阶极化率的量子化学计算与实验结果符合得不好。发展相应的理论模型和计算方法,进行瞬态非线性光学及光谱的实验研究,区分在光激发下各光物理过程,是了解这类化合物的

非线性光学机制及相关光电子过程的重要手段。

事实上,高聚物的光学非线性特性和其线性特性一样,都是由于光子与高聚物相互作用的结果,都是其光激发产生的光学现象。大家知道,光激发是研究固体中电子过程的最重要的方法之一,通过测量拉曼散射、光吸收谱、激光诱导光吸收谱、光电流等,可以确定固体中元激发的种类及其弛豫过程。

所谓线性光学特性,是指光照射高聚物后,其反射、折射和透射光的频率和入射光的频率一样;而非线性光学特性即是指反射、折射和透射光的频率和入射光的频率不一样。

一、高分子共轭聚合物的光吸收

根据吸收谱可以确定系统中元激发的类型,也可分析体系中的电子-声子作用和电子-电子相关作用。图1给出了反式聚乙炔(trans-(CH) $_x$)、聚噻吩(polythiophene)(PT)、聚吡咯(polypyrrole)(PPY)和聚丁二炔(polydiacetylene)(PDA)等物质的光吸收谱 $\alpha(\omega)$,前三种物质虽然在结构上差别很大,但其吸收

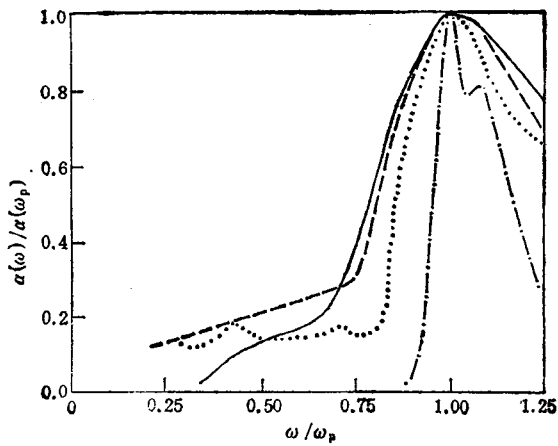


图 1 几种常见的共聚物的光吸收谱
 实线——反式聚乙炔；虚线——聚噻吩；
 点线——聚吡咯；点-划线——聚丁二烯

谱 $\alpha(\omega)$ 却十分类似，它们完全位于平均曲线的 30% 以内。Kivelson 等人解释这种类似是由于它们都存在弱的 e-e 作用^[1]。然而，PDA 的光吸收谱 $\alpha(\omega)$ 不位于上述曲线的范围。如果从 e-e 作用来分析的话，可以看出，当入射光子频率比带隙大或比等离子频率 ω_p 小时，则库仑作用完全被其他链上的电子所屏蔽。因为 $\omega_p^2 = 4\pi n e^2 / m_e$ ，对 $(CH)_x$ 而言， π 电子密度为 $n = 10^{22} \text{cm}^{-3}$ ， $\hbar\omega_p \sim 3.5 \text{eV}$ ，所以库仑作用被有效地屏蔽。对 PDA 而言， $n = 10^{21} \text{cm}^{-3}$ ， $\hbar\omega_p \sim 1.1 \text{eV}$ ，只有前向散射被部分地屏蔽，即屏蔽作用不如在 $(CH)_x$ 中那么强烈，故在 PDA 中，e-e 作用比 $(CH)_x$ 和其他的共聚物更强，

这点得到了实验的肯定^[2]。

共聚物的光吸收机制，可以根据其能带结构进行分析。对于绝大多数由单、双键交替组成的共聚物而言，一个单胞包含两个碳原子，一个碳原子有一个 π 电子，因此其 π 电子能带由一个满的价带和一个空的导带组成。对于 PDA 而言，由于一个单胞包含四个碳原子，故其 π 电子能带由两个满的价带和两个空的导带组成。普遍认为，光吸收的微观过程是： π 电子吸收光子被激发后，首先形成电子-空穴(e-h)对(在 1ps 的时间间隔内)，伴随电子受激而出现晶格形变，由于电子-晶格(声子)(e-p)作用，此 e-h 对是不稳定的，在 1—2ps 的时间间隔内，将弛豫成比较稳定的元激发——孤子、激子、极化子或双极化子，其局域能级示于图 2 中。由于只有基态简并的共聚物，才可能出现孤子型的激发，对于基态非简并的共聚物，其元激发只能是激子、极化子或双极化子。由图 2 可见，如果是孤子，则只存在一个从价带顶至孤子能级(或从孤子能级至导带底)的吸收峰；如果是极化子或双极化子，则其吸收谱应该存在从价带顶至导带下面的局域能级(或从价带上面的局域能级至导带底)、两局域能级之间、从价带顶至价带上面的局域能级(或从导带下面的局域能级至导带底)三个吸收峰。根据跃迁的禁戒规则，第二个吸收峰是很弱的，而第三个峰位于红外区。根据这一理论模型所计算的吸收谱与图 1 十分吻合。其中 PDA 的吸收谱十分特别，它在 2.0

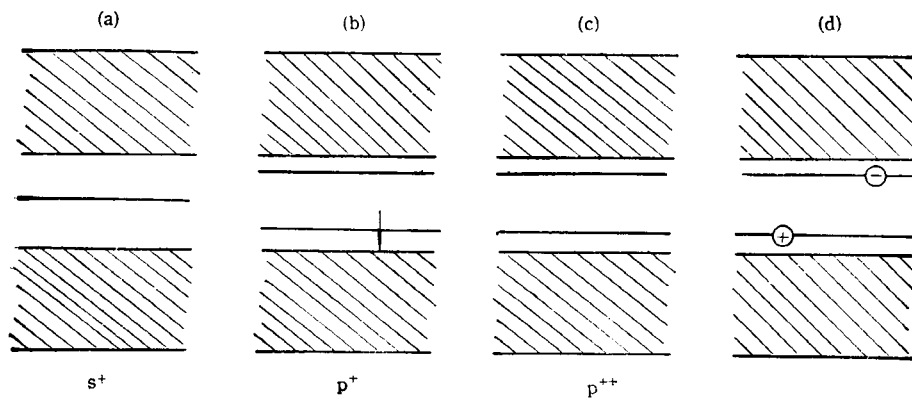


图 2 高聚物中 π 电子吸收光子后的元激发——孤子、极化子、双极化子及激子的局域能级示意图
 (a) 荷正电孤子；(b) 空穴极化子；(c) 空穴双极化子；(d) 激子

eV 处有一 δ 型的尖峰。对于此峰的解释,曾引起很多争论。英国物理学家 Bloor 在 1976 年正确指出,这是典型的类激子型吸收^[3]。因为对 PDA 而言,禁带宽度在 2.4—2.6eV 之间,除 2.0eV 处的激子吸收外,实验还发现在 0.2—0.5eV 附近,出现宽的吸收带,这说明该模型正确地反映了客观实际。

二、高分子共轭聚合物的 激光诱导光吸收

另一种研究电子激发态及其弛豫过程的非常有效的方法是测量激光诱导光吸收谱。所谓激光诱导光吸收,是指在激光照射停止后,吸收谱的改变,通常由测量其透射谱的改变 $\delta T/T$ (T 代表透射率)来确定。因为 $\delta T/T \ll 1$, 故有 $\delta T/T \simeq \delta\alpha/\alpha_0$, α_0 是对应于所用激光频率的吸收系数。1982 年, Orenstein 和 Baker 首次准确地测量了反式聚乙炔中的激光诱导光吸收谱,它由位于 1.35eV 的高能峰和 0.49, 0.17 和 0.06eV 等处的低能峰组成。他们把高能峰解释为中性孤子对激发,而低能峰则归于荷电孤子的光产生^[4]。1984 年, Orenstein 等人报道了对 PDA-TS (聚丁二炔-硫化甲苯) 单晶的激光诱导光吸收谱,如图 3 所示^[5]。从 0.8 到 1.8eV 的范围,激光诱导光吸收峰沿链方向是强烈地极化的(各向异性大于 10^2),用极化子或

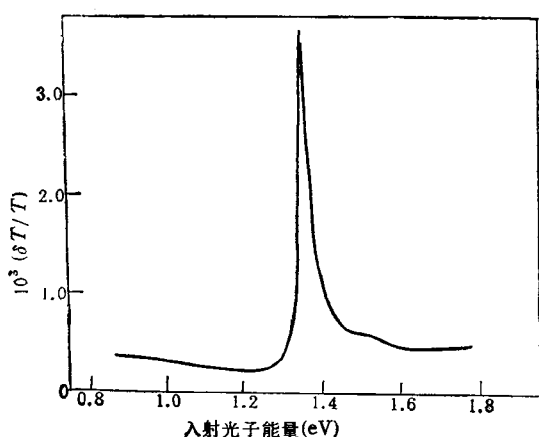


图 3 PDA-TS 晶体的激光诱导光吸收谱 $\delta\alpha/\alpha_0$ 。

双极化子模型解释 PDA-TS 中的激光诱导光吸收并不成功。Movaghar 和 Cade 在忽略库仑作用的情况下,讨论了 PDA-TS 中的极化子、双极化子,它们的能级分别在禁带中央 ± 1.04 和 ± 0.7 eV 处^[6],这些能级不能导致 1.35eV 的跃迁。

一般而言,单态激子直接被光激发产生,如 PDA-TS 中的 2.0eV 附近强的光吸收即被认为是单态激子的吸收,由于其中激子的扩展范围是 25—30 Å,比 trans-(CH)_n 的扩展范围 (~5 Å) 大得多,引起单态和三态交叠,故在 PDA-TS 的激光诱导光吸收中,三重态起着重要的作用。根据此模型计算得到的单态激子 ¹Bu (对称) 和 ¹Ag (反对称) 的结合能分别为 1.35 和 0.58eV,相应的三重态激子 ³Bu 和 ³Ag 的结合能分别为 1.86 和 0.55eV,而认为激子诱导光吸收是电子从 ³Ag 到 ³Bu 的跃迁,这个跃迁能量为 1.31eV,与实验测量值(吸收峰位置——1.35eV)相符合^[7]。

上面已经提到,在分子共聚物中,e-e 作用直接影响其光吸收、激光诱导光吸收等光学性质。事实上,与 e-e 作用相比较,电子-晶格(声子)(e-p)作用对其光学性质的影响更大。处理高聚物中电子态的著名的 SSH 模型^[8],只考虑了其中的 e-p 耦合,而忽略其电子相关效应。根据该模型,人们成功地处理了高聚物中的电子结构,解释了很多电学和光学现象,并且是包括多电子效应在内的很多理论的出发点。由此可见,深入了解高分子共聚物中 e-p 耦合的作用及获取有关参数,对于进一步研究其电学和光学特性是十分重要的,而拉曼散射是研究 e-p 作用的最有效的方法之一。拉曼散射是一个二级过程,在该过程中,一个光子被吸收,一个能量不同于入射光子能量的光子被发射。由于高聚物的禁带宽度在 1.5—2.8eV 之间,是典型的半导体结构,在带隙中存在一些分立的拉曼激活声子模,它们与声子系统耦合不是很强,所以当讨论单声子散射横截面时,处理 e-p 作用可以只考虑一级近似。在这种情况下,散射横截面与三粒子格林函数相联系^[9],这

就为计算高聚物的 e-p 耦合提供了可靠的和严格的理论方法。

三、高分子共轭聚合物中的 非线性光学特性

十多年前,人们发现反式聚乙炔聚噻吩和聚丁二烯等具有很大的光学非线性极化率 [$\chi^{(3)} \sim 10^{-10}$ esu], 比目前使用的无机半导体非线性光学材料如 Ge, GaAs 等的 $\chi^{(3)}$ 高 1—2 个数量级, 响应时间可达 0.1ps, 也约提高一个数量级。因而, 有希望用它们制备成实用的非线性光学材料, 在此基础上, 制成全光学器件 (all-optical devices), 这引起了人们极大的兴趣。

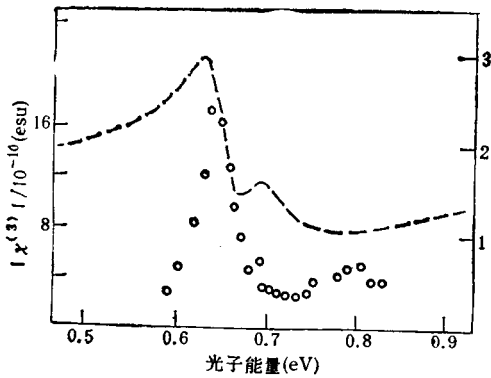


图 4 PDA-TS 晶体的 $\chi^{(3)}$ 谱^[23]

不久前, Hasegawa 等人测量了 PDA-TS 的三次谐波谱, 如图 4 所示。在入射光子能量 $\hbar\omega = 0.65\text{eV}$ 处, 有一个大的 $\chi^{(3)}(0.65\text{eV})$ 峰, 在 0.8—0.9eV 的范围内观察到第二个峰。因为, 一维体系的晶格远不如三维体系的晶格稳定, 极易产生晶格形变。掺杂、光照甚至晶格的量子涨落, 都可能破坏完整的晶格而产生各种非线性元激发。由于该物质的基态非简并, 因而其元激发只可能是极化子、双极化子和激子(激子-极化子)等。计算表明: 在忽略 e-e 作用时, 双极化子的产生能小于极化子的产生能。但如果计入 e-e 作用时, 由于两个电子都处于同一束缚态, 库仑作用会导致双极化子的能量

变化, 甚至超过单极化子的能量。而激子(激子-极化子)在忽略 e-e 作用时, 其能量及晶格位移与双极化子完全一样, 但 e-e 作用不会使它的能量上升, 所以最易被激发的应是激子(激子-极化子, 又称中性极化子)。正如我们在前面讨论它的激光诱导光吸收时一样, 正是这种非线性的激子-极化子的激发和弛豫, 才引起高聚物中显著的非线性光学特性的出现。

PDA 链的平均链长约为 300—500 Å (其他的共聚物约为 100—300 Å), 如果每条链上只有一个激子的话, 它对 $\chi^{(3)}$ 的影响是不大的。计算表明: 当激子-极化子浓度达到每条链 6—8 个激子时, 在入射光子能量 $\hbar\omega = 0.9\text{eV}$ 附近出现一个 $\chi^{(3)}$ 峰, 其幅度可达 10^{-10} esu; 而在 $\hbar\omega = 0.65\text{eV}$ 附近的那个峰是源于第二个价带顶至第一个导带底(因为对于 PDA 而言, π 电子有两个满的价带和两个空的导带)之间的三光子共振吸收, 与实验符合。

高分子共轭聚合物的非线性光学特性除表现为具有大的非线性系数和短的响应时间外, 还体现在其非线性光学吸收(nonlinear optical absorption)、光折变效应(photorefractive effect)等许多方面。对于其非线性光学吸收, 早在 60 年代就引起人们重视, 电场调制光吸收的实验和理论研究^[10], 更加深了对其双光子过程和非线性吸收的理解。早期人们注意到介质在强光作用下, 吸收系数随入射光强的增加而减少的饱和吸收现象, 这在激光脉冲压缩、光开关等方面已得到了应用。80 年代末发现的在共聚物中与上述现象相反的所谓反饱和吸收现象, 更引起人们极大的兴趣。这一现象是指随着入射光强的增加, 透射率逐渐变小, 最终达到一饱和值, 预期这种现象可以用作光学限幅器, 它在激光防护和光计算机等方面有着重要的应用。光折变效应在无机半导体中已发现近 20 年, 由于它在光存贮、光信息处理、相位共轭、光互连等光电子技术中的潜在应用, 受到人们的重视。由于无机光折变晶体(如 BaTiO_3 , $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 等)在制备和加工等方面的难度较大。且非线性光学响应速度较慢(一般是毫秒

级),最近人们开始注意高分子材料的光折变效应,并已获得一定的成功^[11]。高分子材料在制备和加工上要较无机晶体容易得多。这种高分子光折变材料是在具有电光特性的高分子材料中掺入某种生色团化合物和光导材料组成,在光场作用下,由生色团分子产生的电子、空穴由光导体输运至不同位置,形成一内部场,内部场作用于具有电光特性的高分子材料而产生折射率变化。然而至目前为止,对于反饱和吸收、光折变效应等的详细的光物理过程并不清楚。例如,单重态和三重态吸收关系,分子交叉弛豫过程和双光子吸收对反饱和吸收的影响,反饱和吸收与非线性光折变的关系,光折变过程中电荷在高聚物中的输运及陷落过程,具有电光特性的高分子生色团分子以及光导体相互关系等,都还研究得不够深入,有些还很肤浅,有待

人们进一步深入研究。

- [1] S. Kivelson, H. B. Thacker and W.K. Wu, *Phys. Rev.*, B, **31**(1985), 3785.
- [2] T. Hasegawa et al., *Synth. Metals*, **41-43**(1991), 3151.
- [3] D. Bloor and F.H. Preston, *Phys. Status Solidi (a)*, **37**(1976), 427.
- [4] J. Orenstein and G.L. Baker, *Phys. Rev. Lett.*, **49**(1982), 10437.
- [5] J. Orenstein, S. Etemad and G.L. Baker, *J. Phys. C*, **17**(1984), L292.
- [6] B. Movaghar and N. A. Cade. *J. Phys. C*, **16**(1983), L807.
- [7] 彭景翠, *物理学报*, **40**(1991), 1980.
- [8] W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B*, **22**(1980), 2099.
- [9] 彭景翠, *中国科学 (A)*, No. 11(1988), 1196.
- [10] Peng Jingcui, *Chinese Phys. Lett.*, **V10** (1993), 680.
- [11] S. Ducharme et al., *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 1846.

光纤陀螺仪及有关器件的研究

周世勤

(北京自动化控制设备研究所, 北京 100074)

介绍了一种大有发展前途的新型光电仪表——光纤陀螺仪,它在火箭、飞机和舰船的导航系统中,以及机械人、汽车和石油钻井领域中有着广泛的用途。分析了全光纤型、集成光学型和谐振腔型光纤陀螺仪,讨论了有关的器件和发展动向。

一、光纤陀螺仪是大有发展前途的新型光电仪表

随着高、新技术的发展,一种大有发展前途的新型光电仪表——光纤陀螺仪,1976年在美国犹他大学演示成功。十多年来,技术发达的国家争相研究光纤陀螺仪(FOG),并投入了大量的资金。

光纤陀螺仪的工作原理和激光陀螺一样,是基于 Sagnac 效应。即在同一闭合回路中,由同一光源发出的光,沿顺时针方向和沿逆时针

方向传播,其两束光的光程差、相位差与闭合回路的旋转角速度成比例。

激光陀螺仪在美国已经商品化,并且早已用于波音飞机的导航系统。国外有专家认为,环形激光陀螺仪(RLG)正逐步取代常规的机电式陀螺仪,将来环形激光陀螺仪又会被光纤陀螺仪所取代。据专家分析,美国就陀螺仪的产值来说,1986年机电陀螺仪占84%,RLG占16%;而到1996年,预计机电陀螺仪占27%,RLG占19%,FOG占54%。

光纤陀螺正以其独特的优点,显示出巨大的发展潜力。FOG没有机电陀螺仪的运动部件,对线加速度不敏感,在大过载加速度情况