

PMMA 塑料光纤中 C-H 谐波吸收损耗的计算

储九荣*, 温序铭, 徐传骧

(西安交通大学电气学院绝缘研究中心, 西安 710049)

摘要: 通过对 PMMA 塑料光纤中的主要损耗因素 C-H 谐波吸收进行了理论分析, 并进行了定量计算, 结果与实际测量数据一致. 并从理论上验证了氘化、氟化降低塑料光纤损耗的机理. 得到不同量子数的伸缩振动和弯曲振动的吸收波数和损耗. 随着波长的增加, C-H 谐波吸收损耗增加, 而伸缩振动的吸收损耗比弯曲振动高一个数量级, 且两者分别与量子数呈线性关系.

关键词: 塑料光纤; 吸收损耗; C-H 高谐振动

中图分类号: O631 文献标识码: A

1 引言

塑料光纤(POF)是由高折射率的高聚物芯材和低折射率的包层材料所制成的光导纤维. 自 1964 年美国杜邦公司首先研制成功 PMMA 塑料光纤以来, 对其研究已有近 40 年的历史. 最初塑料光纤的损耗高达数千 dB/km, 目前已降到 100200 dB/km, 我们曾制备出最低损耗为 139 dB/km 的塑料光纤.

塑料光纤(POF)相对于石英光纤来说, 具有价格便宜、柔韧性好、直径大、易连接的优点, 是光纤入户的首选通信媒介. 但塑料光纤的最大缺点是光损耗较大, 一般为数百 dB/km, 而石英光纤却只有 0.2 dB/km 左右. 造成塑料光纤光损耗的因素有

很多, 主要包括塑料光纤材料本身的固有因素(本征损耗)和光纤加工技术不完善等的外在因素, 见表 1. 其中本征损耗是由材料本身所引起的, 而外在因素则可以通过改进工艺来降低或消除^[1, 2]. 塑料光纤总损耗等于表 1 中各因素的损耗之和, 而本征损耗决定了塑料光纤的损耗下限, 其中最主要的损耗是由 C-H 谐波吸收引起的. 低损耗 PMMA 塑料光纤的各项损耗见表 2.

一般对塑料光纤损耗研究都是定性分析, 很少从理论上进行定量计算. 本文主要对 PMMA 塑料光纤中 C-H 谐波吸收的波长和损耗进行定量计算, 为降低塑料光纤损耗的研究从理论上提供依据, 探索降低塑料光纤损耗的途径.

表 1 塑料光纤的光损耗因素

Table 1 POF loss factors

Intrinsic loss		Extrinsic loss	
Absorption	Scattering	Absorption	Scattering
High harmonics of	Rayleigh scattering	Transition metals ;	Dust and voids ;
C-H absorption ;		Organic contaminants ;	Fluctuation of core diameter ;
Electronic transition		Absorbed water	Orientalional birefringence ;
			Core-cladding boundary imperfections

* 通讯联系人, Email: chujr@263.net

收稿日期: 2001-04-20; 修回日期: 2001-08-29.

表2 PMMA 塑料光纤的各项损耗(dB/km)

Table 2 Loss of PMMA POF(dB/km)

Wavelength/nm	High harmonics of C-H	Rayleigh scattering	Electronic transition	Intrinsic loss
516	11.3	26	0	37.3
568	17.2	17.7	0	34.9
650	95	10	0	105

2 C-H 谐波吸收损耗的定性分析

PMMA 在可见光至近红外光区的吸收主要是 C-H 振动的谐波吸收,而 C-C、C-O 和 C=O 的吸收较小,可以忽略不计.为了对 C-H 键谐波吸收进行定性与定量分析,假设 C-H 键在聚合物、单体和原子对模型中的振动吸收行为相同^[34].

C-H 键的伸缩振动可以近似看为简谐振动,因而其振动基频为^[5]:

$$\omega_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1)$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2)$$

式中, ω_0 为 C-H 键振动的基频; k 为力化学常数; μ 为 C、H 原子的折合质量; m_1 、 m_2 分别为 C、H 原子的原子量.

双原子分子第 v 次(v 为量子数)的振动频率 ν_v 为:

$$\nu_v = \omega_0 v - Bv^2 \quad (3)$$

振动吸收的能量 E_v 为:

$$E_v = h\nu_v \quad (4)$$

频率相对应的波数 $\tilde{\nu}$ 为:

$$\tilde{\nu} = \nu/c \quad (5)$$

式中, h 为普朗克常数; B 为常数; c 为光在真空中的速度.

从式(1)(3)可以看到,如果用其它较重的元素,如氘原子(D)和氟(F)原子^[6],替代氢原子,使折合质量增加,就可以使基频降低,因而各次谐波的频率也相应降低,即提高相应的波长.这样,塑料光纤的低损耗的窗口将移向更长的波长,由于瑞利散射和电子转移吸收随波长的升高下降很快,因而在长波长窗口,塑料光纤的总损耗就会下降很多,因此,塑料光纤在长波长区域的某些窗口的损耗很低.这就是 D 原子或 F 原子替换塑料光纤 C-H 中 H 原子制备低损耗塑料光纤的理论依据.

3 C-H 振动吸收频率的计算方法比较

C-H 振动吸收是 PMMA 塑料光纤本征损耗的主要原因.图 1 表示 PMMA 材料的 C-H 高谐波振动吸收.从图 1 中看到 C-H 的伸缩振动 ν_v^{C-H} 和与之相结合的弯曲振动 $\nu_v^{C-H+\delta}$.

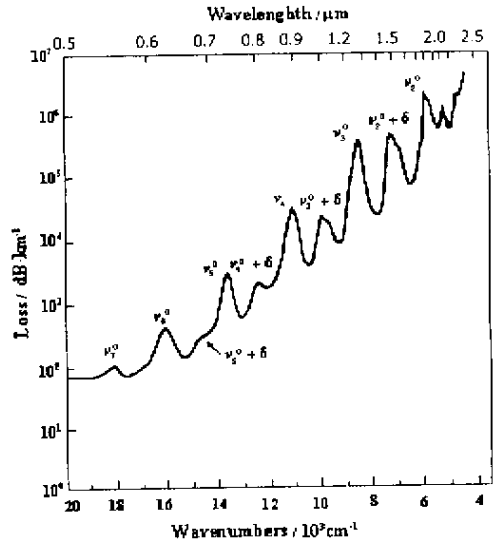


图1 PMMA 谐波振动的红外吸收损耗谱图

Fig. 1 High harmonics for PMMA IR absorption

根据式(1)(5),可以算出 PMMA 中不同量子数的 C-H 伸缩振动的频率或波数,结果见表 3 算法 1,这里 $\tilde{\nu}_v^{C-H} = 3005 \text{ cm}^{-1}$, $B = 53.5 \text{ cm}^{-1}$.

Raques 等人对已知的几个 C-H 伸缩振动的波数进行数据拟合,提出以下的经验公式用于计算 PMMA 中不同量子数的 C-H 伸缩振动的波数^[7](结果见表 3 算法 2):

$$\tilde{\nu}_v^{C-H} = Av - Bv^2 \quad (6)$$

这里 $A = 2966 \text{ cm}^{-1}$, $B = 53.1 \text{ cm}^{-1}$.

Yoshitaka 等人采用以下公式计算 PMMA 中不同量子数的 C-H 伸缩振动的波数^[8](结果见表 3 算法 3):

$$\tilde{\nu}_v^{C-H} = \frac{\nu_1^{C-H} v - \tilde{\nu}_1^{C-H} \chi(v+1)}{1-2\chi} \quad (7)$$

式中, χ 为非谐性系数, 对于 C-H, $\chi = 0.019$;

$\tilde{\nu}_1^{C-H}$ 为第一次简谐振动的波数。

范明海推导出新型的计算公式对不同量子数的 C-H 伸缩振动的波数进行计算^[9] (结果见表 3 算法 4):

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_v^{C-H} &= (E_v - E_0) / hc \\ &= \frac{\sqrt{\frac{2\beta^2 \hbar^2 De}{\mu}} v - \frac{\beta^2 \hbar^2}{2\mu} (v^2 + v)}{hc} \end{aligned} \quad (8)$$

式中: $\beta = 1.9 \text{ \AA}^{-1}$, 为表征分子种类和电子状态的常数; $De = 41705 \text{ cm}^{-1}$, 为相对于最小能量的离解能; $\hbar = h/2\pi$, h 为普朗克常数。

表 3 PMMA 中不同量子数的 C-H 伸缩振动波数

Table 3 C-H stretching vibration wavenumbers of different quantum numbers in PMMA

v	$\tilde{\nu}_v / \text{cm}^{-1}$				
	Method 1	Method 2	Method 3	Method 4	Measured
1	2951	2913	2950	2950	
2	5796	5720	5783	5784	
3	8534	8420	8500	8503	8439
4	11164	11014	11101	11099	11111
5	13688	13503	13585	13605	13514
6	16104	15884	15952	15949	15773
7	18414	18160	18203	18215	
8	20616	20330	20337	20284	

由表 3 可见, 各种方法的计算值都比较接近, 且与测量结果相符。

4 C-H 谐波吸收损耗的计算

塑料光纤的谐波吸收损耗主要是由材料中的 C-H 高谐振动引起的。PMMA 中 C-H 的振动包括伸缩振动和弯曲振动。在可见光和近红外区, 主要是 27 次简谐振动。考虑到边缘区的情况, 我们计算在 PMMA 中的 C-H 的 18 次伸缩振动和弯曲振动的波数与损耗值。

PMMA 中不同量子数的 C-H 的伸缩振动吸收损耗 α_v^{C-H} (单位 dB/km) 为^[7, 8]:

$$\alpha_v^{C-H} = 1.5 \times 10^8 e^{-2.14v} \quad (9)$$

PMMA 中不同量子数的 C-H 的弯曲振动波数(单位 cm^{-1}) 用如下公式计算:

$$\tilde{\nu}_v^{C-H+\delta} = 3818v - 172v^2 \quad (10)$$

相应弯曲振动吸收损耗 $\alpha_v^{C-H+\delta}$ (单位 dB/km) 为:

$$\alpha_v^{C-H+\delta} = 3.7 \times 10^7 e^{-2.42v} \quad (11)$$

图 2 表示量子数和 C-H 吸收损耗的关系, 伸缩振动和弯曲振动与量子数均保持线性关系, 当量子数增加 1 时, 吸收损耗减小一个数量级, 弯曲

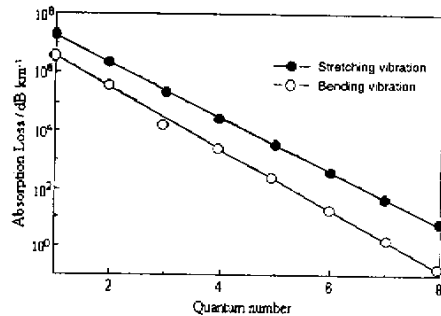


图 2 C-H 吸收损耗与量子数的关系

Fig.2 C-H absorption loss of different quantum numbers

振动相应比伸缩振动小一个数量级。在可见光区, 有效吸收损耗为 57 量子数的 C-H 高谐振动。由图 3 可见, 随着波数的减小(波长增加), C-H 谐波吸收损耗呈一个数量级的增加。如果我们用 D 或 F 替代 C-H 中的 H 原子, 相同量子数的振动会向长波方向移动, 因此在可见光区的相同光学工作窗口下的损耗会降低, 或者工作窗口移向长波方向, 这时瑞利散射损耗、电子转移吸收损耗会大大降低, 因此塑料光纤的总损耗也会降低。

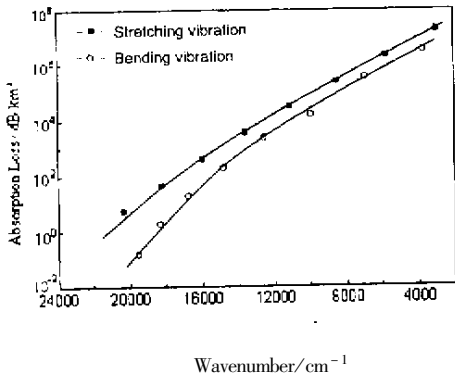


图3 C-H吸收损耗与波数的关系

Fig.3 C-H absorption loss of different wavenumbers

当然,我们以上计算的是不同量子数C-H谐波对应的波数和损耗,这对应于实际谱图中相同波数的损耗.我们下一步将利用洛仑兹函数对不同量子数的吸收损耗谱峰进行拟合,从而得到C-H谐波吸收的完整谱图,结合瑞利散射和电子转移吸收损耗,计算出塑料光纤不同波长的本征损耗谱图.

5 结论

我们对PMMA塑料光纤中C-H谐波振动吸收损耗进行了计算,得到不同量子数的伸缩振动和弯曲振动的吸收波数和损耗.随着波长的增加,C-H

谐波吸收损耗增加,而伸缩振动的吸收损耗比弯曲振动高一个数量级,且两者分别与量子数呈线性关系.利用计算结果对氘化和氟化降低PMMA塑料光纤损耗的机理进行了定性分析.

参 考 文 献

- [1] Chu Jiurong (储九荣). *New Chemical Materials* (化工新型材料), 1998, **26**(8):20
- [2] Chu Jiurong (储九荣), Xu Chuanxiang (徐传骥). *J. Function Polymers* (功能高分子学报), 1998, **11**:566
- [3] Child M S, Lawton R T. *Faraday Discussions of Chemical Society*, 1981, **71**:273
- [4] Hou Xiwen (侯喜文), Tan Ying (覃颖), Mao Feng (毛峰). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**:176
- [5] Boutevin B. *Fiber and Integrated Optics*, 1994, **13**:309
- [6] Arakian P. *J. Polymer Science*, 1984, **22**:1607
- [7] Raques Dugas, Gilles Maurel. *Applied Optics*, 1992, **31**:5069
- [8] Yoshitaka Takezawa, Noriaki Taketani, et al. *J. Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 1992, **30**:879
- [9] Fan Minghai (范明海). Research on Loss Mechanism of POF and POF amplifier (塑料光纤损耗机理及塑料光纤放大器的研究), Xi'an Jiaotong University Doctor Degree Paper (西安交通大学博士学位论文), 1998. 2

Calculating of Absorption Loss Due to High Harmonics of C-H Vibrations in PMMA POF

Chu Jiurong*, Wen Xuming, Xu Chuanxiang

(College of Electric Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract Absorption loss due to high harmonics of C-H vibrations, the primary loss factor in PMMA POF, was analyzed and calculated. And the results were consistent with measured datas. The mechanism that deuterating and fluorinating could decrease loss of POF was theoretically approved. Absorption wavenumber and loss of stretching vibration and bending vibration of different quantum number were obtained. With increasing of wavelength, absorption loss due to high harmonics of C-H vibrations increased and absorption loss of stretching vibration was higher one order of magnitude than that of bending vibration, and both was in proportion to quantum number respectively.

Key words Plastic optical fiber, Absorption loss, High harmonics of C-H vibrations

* To whom correspondence should be addressed, Email: chu jr@263.net