

外场作用下玻璃的光学常数的变化

于福熹 林凤英

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

本文根据色散理论分析了在热、力、声和电场作用下玻璃的光学常数的变化机理,研究了玻璃的折射率温度系数、光弹系数、应力光学系数、热光常数和非线性折射率的变化规律以及它们和玻璃成分、结构之间的关系,提出了玻璃在外场作用下光学常数的变化系数的计算方法,用玻璃的折射率非线性变化的观点讨论了强激光引起的玻璃中热弥散、自聚焦和破坏等现象。

无机玻璃在新兴的科学技术领域中的应用日益广泛,经常受到外场(如电、声、光、热、力等)的作用,使玻璃的物理性质发生变化。这种变化对光学系统的质量有明显的影响,同时利用这种变化也可以探测外场作用的大小。所以,研究在外场作用下玻璃的光学常数的变化,对光学介质玻璃和光学功能玻璃的使用和发展都具有重要的意义。

一、玻璃光学常数变化的机理

作为透明的非铁磁性介质的无机玻璃,宏观地观察折射率变化可以从物质方程推导出:

$$\mathcal{H}_1 = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi + \Gamma(\varepsilon - 1)}, \quad (1)$$

$$\varepsilon_\infty = n_0^2, \quad (2)$$

其中 \mathcal{H}_1 、 ε 与 n_0 分别为线性极化张量、介电常数和线性折射率, Γ 为局部有效场系数,对共价键物质 $\Gamma = 0$, 而对各向同性的离子键物质, $\Gamma = \frac{4}{3}\pi$ 。众所周知,一般无机玻璃为极性共价键物质, Γ 值界于上述两者之间。用 $\Gamma = 0$, $\frac{4}{3}\pi$, 分别求得折射率方程为:

$$\Gamma = 0 \quad n^2 - 1 = 4\pi N r \quad (\mathcal{H}_1 = N r), \quad (3)$$

$$\Gamma = \frac{4}{3}\pi \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4}{3}\pi N r \left(\mathcal{H}_1 = \frac{N r}{1 - \frac{4}{3}\pi N r} \right), \quad (4)$$

其中 r 为玻璃中离子或原子的极化率之和, N 为离子或原子数, $N = \frac{N_0}{V} = \frac{\rho N_0}{M}$, V , M , ρ , N_0 分别为玻璃的克分子体积、分子量、密度和阿佛加德罗常数。因此折射率的变化可以表达为:

$$\Gamma = 0 \quad \delta n = \frac{n^2 - 1}{2n} \left[\frac{\delta \rho}{\rho} + \frac{\delta r}{r} \right], \quad (5)$$

$$r = \frac{4}{3}\pi \delta n = \frac{(n^2-1)(n^2+2)}{6n} \left[\frac{\delta\rho}{\rho} + \frac{\delta r}{r} \right]. \quad (6)$$

玻璃折射率的变化可以归结为由于密度和极化率的变化。

热场作用下玻璃的膨胀和收缩,在应力场中玻璃产生应变,电场与声和强光作用下产生伸缩,都使玻璃的密度发生变化。

根据色散理论,玻璃的极化率可以表达为:

$$r = \frac{e^2}{m} \sum_k \frac{f_k}{\omega_k^2 - \omega^2}, \quad (7)$$

其中 m 、 e 为电子的质量和电荷, f_k 为具有本征频率为 ω_k 的振子力, ω 为入射光频率。在可见光区域,玻璃的色散曲线可归结为由离子的紫外电子跃迁频率 ω_1 和玻璃结构网络的红外振动频率 ω_2 所决定,并且主要是前者,即

$$r = \frac{e^2}{m} \left[\frac{f_1}{\omega_1^2 - \omega^2} + \frac{f_2}{\omega^2 - \omega_2^2} \right]. \quad (8)$$

外场作用下玻璃的极化率发生变化是由于 ω_1 、 ω_2 、 f_1 、 f_2 的变化。当只有 ω_1 变化时色散曲线只产生移动,引起了折射率的增减。当 f_1 也变化时,色散曲线的形状就发生改变。电、热、力、声和强光作用下都会使玻璃中离子的本征电子跃迁能量 ($\Delta E = h\omega_1$) 发生变化而导致玻璃的极化率的变化。

二、外场作用下玻璃的光学常数变化规律

外场作用下玻璃的光学常数的变化是对密度和极化率影响的总和,但不同的作用场对两者的影响程度是各不相同的。对光学常数的各种场效应的变化系数以及它们和玻璃成分、结构之间的关系,分别叙述如下:

1. 玻璃的折射率温度系数和热光系数

对公式(4)进行温度的微分,可以得到:

$$\beta = \frac{\partial n}{\partial T} = \frac{(n^2-1)(n^2+2)}{6n} \left(\frac{1}{r} \frac{dr}{dT} - 3\alpha \right), \quad (9)$$

式中 α 为膨胀系数。

由公式(9)可知,当温度上升时,一方面由于玻璃的热膨胀使密度减小,另一方面由于电子跃迁的本征频率随温度上升而下降,紫外吸收极限移向长波方面,导致极化率的上升,所以 β 值是正值还是负值,决定于这两种效应的总和。表1和表2列出一些典型的光学玻璃和激光玻璃的 α 、 β 的测定值。从表上可见,在室温以上极大部分无机玻璃的 β 值为正的,具有负值的玻璃大致是以下三类:(1)含有大量碱金属氧化物的硅酸盐和硼酸盐玻璃;(2)部分磷酸盐玻璃;(3)含氟的硅酸盐和磷酸盐玻璃。归纳了文献中的简单系统玻璃的折射率温度系数的实验结果,我们推导出各种氧化物在无机玻璃中的部分折射率温度系数 $\bar{\beta}_i$ 值(见表3)。

由于热膨胀和紫外电子跃迁的能量皆和化学键的强度有关, α 、 r 值决定于阴阳离子间的键力。各种氧化物的部分折射率温度系数 $\bar{\beta}_i$ 与阴阳离子的键力 $2z/a^2$ (z 为阳离子电价, a 为阴、阳离子间的距离)之间的关系见图1。可以看到,网络外体氧化物随着键力的增

高, 热膨胀系数 $\bar{\alpha}_t$ 下降, 所以 $\bar{\beta}_t$ 上升, 并且碱金属氧化物的 $\bar{\beta}_t$ 上升速度比碱土金属氧化物快。对 $Zn^{2+}-Cd^{2+}-Pb^{2+}$ 系列, 除了键力影响外, 阳离子具有较松懈的电子层结构 (18+2 外层电子结构), 极化率升高的方向与热膨胀相反, 所以形成曲线, 以 $\bar{\beta}_{CaO}$ 为最低。网络生成体和中间体氧化物的 $\bar{\beta}_t$ 和 $2z/a^2$ 之间自成一个区域, B_2O_3 和 P_2O_5 由于是层状或链状结构, $\bar{\alpha}_t$ 较大, 所以皆具有较低的 $\bar{\beta}_t$ 值, 中间体氧化物 (Al_2O_3 、 BeO 、 TiO_2 等) 能够联接断裂的结构网络, 具有较低的 $\bar{\alpha}_t$ 值, 所以 $\bar{\beta}_t$ 值较高, 它们和网络外体氧化物相反, 随 $2z/a^2$ 上升, $\bar{\beta}_t$ 值下降。

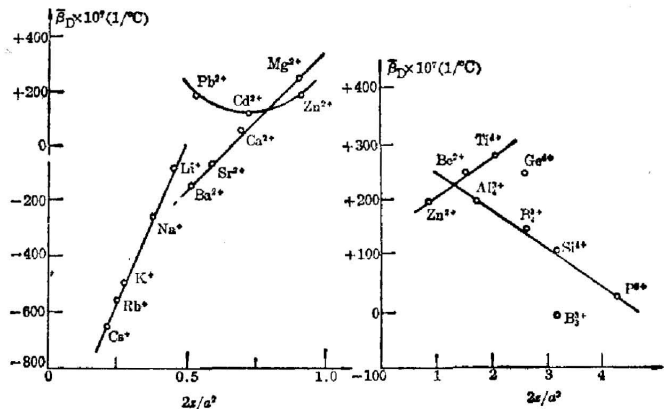


图 1 各种氧化物的部分折射率温度系数和阴、阳离子的键力之间的关系

光波经过热和强光作用下的玻璃介质, 波面产生畸变, 引入以下热光系数来衡量和校正热畸变。

在无热应力情况下的热光常数 W 为

$$W = \beta + (n-1)\alpha_0 \tag{10}$$

比较公式 (9) 和 (10) 可知, 热光常数在物理意义上是标志玻璃的极化率随温度变化, 而在数值上更多地决定于折射率温度系数, 所以各种氧化物的部分热光常数 \bar{W}_t 的变化规律和 $\bar{\beta}_t$ 相似。

当玻璃受热后不是自由膨胀而有热应力的情况下, 对于圆玻璃棒 ($l \gg d$) 用应力热光常数 P 和应力双折射系数 Q 来表示:

$$P = \beta - \frac{\alpha E}{2(1-\mu)} (c_1 + 3c_2), \tag{11}$$

$$Q = \frac{\alpha E}{2(1-\mu)} (c_1 - c_2). \tag{12}$$

对于圆玻璃片 ($d \gg l$) 用应力热光常数 R 和应力双折射系数 Q' 表示^[1]:

$$R = \alpha(n-1)\mu - \alpha E \left(\frac{c_1 + c_2}{2} \right), \tag{13}$$

$$Q' = \alpha E \left(\frac{c_1 - c_2}{2} \right), \tag{14}$$

其中 μ 为泊松比, E 为弹性模量, c_1 、 c_2 为应力光学系数。各种玻璃的 P 、 Q 值见表 1 和表 2。应用表 3 列出的各氧化物的部分性质, 可以计算各种光学玻璃和激光玻璃的热光系数。

2. 玻璃的光弹系数和应力光学系数

光弹系数表示物质的折射率与应变的关系, 由于受静力或声光作用下的伸缩力等, 在应力场中材料因弹性应变引起的折射率变化可以表示为:

$$\Delta \left(\frac{1}{n_i^2} \right) = P_{ij} s_j, \tag{15}$$

其中 P_{ij} 为光弹系数, s_j 为弹性应变。玻璃的光弹系数可以由两个部分组成:

$$P_{ij} \doteq P^a + P^i, \quad (16)$$

其中 P^a 为在有应变的情况下, 不考虑极化率的变化, 由于密度的变化引起的折射率改变, 可以对公式(4)进行密度的微分, 得到下式:

$$\rho \frac{dn}{d\rho} = \frac{(n^2+2)(n^2-1)}{6n}. \quad (17)$$

三维各向均匀受压时, 玻璃折射率随密度的变化与光弹系数的关系为:

$$\rho \frac{dn}{d\rho} = \frac{n^3}{6} (P_{11} + 2P_{12}). \quad (18)$$

按照公式(17), $\rho \frac{dn}{d\rho}$ 只与 n 有关, 图 2 表示 $\rho \frac{dn}{d\rho}$ (根据玻璃的 P_{ij} 值按公式(18)计算得到) 与 n 的关系。大部分玻璃的 $\rho \frac{dn}{d\rho}$ 随 n 上升而增高, 而部分含 Pb^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Bi^{3+} 等玻璃却偏离在直线的上方, 部分无碱玻璃处于直线的下方。所以光弹系数中还包含由于应变引起极化率的变化因素 P^a , 用 A_0 表示玻璃的极化率随密度的变化, 公式(17)可改为:

$$\rho \frac{dn}{d\rho} = \frac{(n^2-1)(n^2+2)}{6n} (1 - A_0). \quad (19)$$

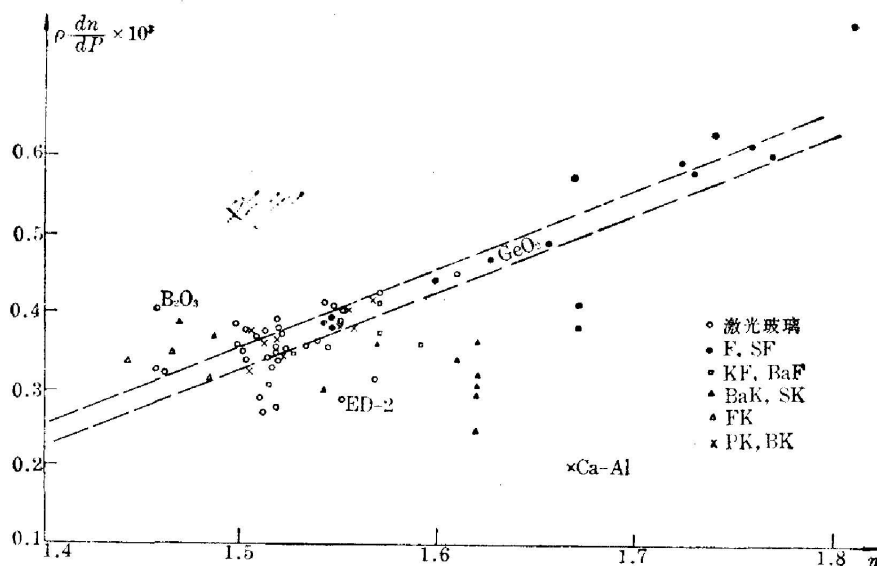


图 2 玻璃的 $\rho \frac{dn}{d\rho}$ 与 n 的关系

A_0 值随玻璃弹性模量 E 的变化见图 3。弹性模量是衡量玻璃结构网络的化学键能量的标志, 随 E 上升而 A_0 值增高, 说明玻璃结构的化学键增强, 使由于应变引起的玻璃中各离子的极化率下降, P^a 为负值。

不同成分的玻璃的 P_{11} 值变化较大, 它与玻璃中离子的极化率总和 r 成正比, 而 P_{12} 改变较小, 波动于 0.20~0.25 之间。 $(P_{11} - P_{12})$ 值决定于玻璃中氧离子克分子总数 ΣO^- , 随 ΣO^- 值上升而增高, 说明在应变情况下阴离子容易变形而形成极化率的各向异性。

玻璃的应力光学系数 c_1 、 c_2 与光弹系数 P_{11} 、 P_{12} 的关系为:

$$c_1 = -\frac{n^3}{2E} [P_{11} - 2\mu P_{12}], \quad (20)$$

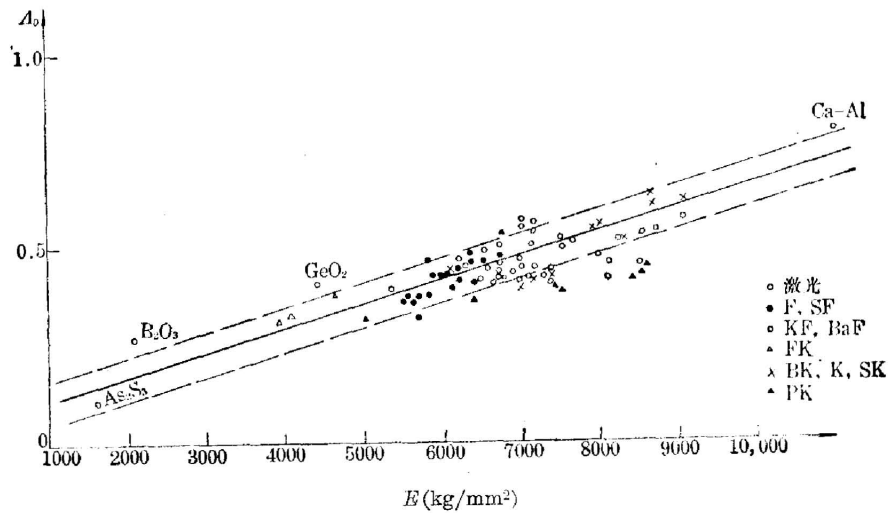


图3 玻璃的 A_0 值与 E 值的关系

$$c_2 = -\frac{n^3}{2E} [(1-\mu)P_{12} - \mu P_{11}] \quad (21)$$

表1和表2列举了一些激光玻璃和光学玻璃的 c_1 、 c_2 的测定值。推导出玻璃中各氧化物的部分应力光学系数见表3。各氧化物应力光学系数 \bar{c}_2 与阳离子半径之间的关系见图4。网络外体氧化物的 \bar{c}_2 随离子半径增加而上升,并且随阳离子电价的增高,上升速度减慢。18+2 外层电子结构的阳离子具有较高的部分应力光学系数。网络生成体氧化物恰巧相反,随离子半径增加, \bar{c}_2 值下降。这主要由于玻璃结构网络中氧离子克分子数增加和结构松懈所致。 \bar{c}_1 值的变化规律与 \bar{c}_2 相似。

3. 玻璃的非线性折射率

在强电场和强光(电磁场)作用下玻璃的折射率发生变化,这种依赖于电场强度的折射率称为非线性折射率 n_2 。

$$\delta n = n_2 |E|^2 = n_2' I, \quad (22)$$

其中 E 为电场强度(伏/米), I 为光束

强度(瓦/厘米²), n_2 及 n_2' 分别用伏特·米制(或静电单位制 esu)与厘米²/瓦单位表示。

在强电场中折射率的变化同样由于电场对玻璃密度和极化率的影响所致。强高频电场和强光作用于玻璃产生布利渊散射都引起电致伸缩,由此产生密度的变化,稳态情况下电致伸缩波动方程式为^[2]:

$$\left(\bar{V}^2 + \frac{2\Gamma}{v^2} \frac{\partial}{\partial t} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \delta \rho = \frac{1}{8\pi} \frac{k}{v^2} (\bar{V}^2 |E|^2), \quad (23)$$

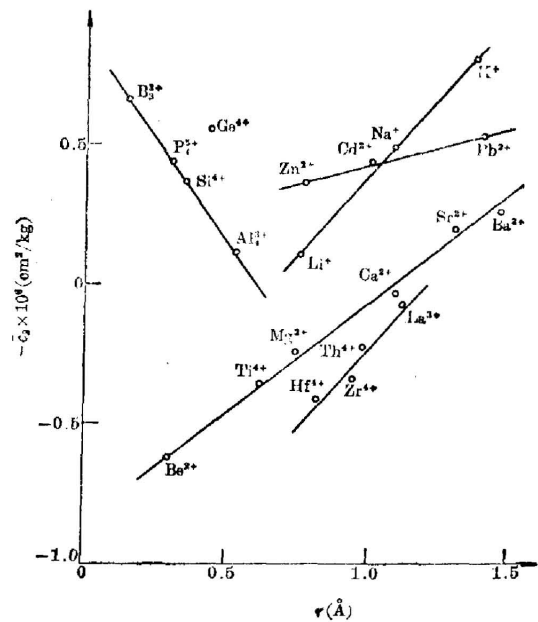


图4 各种氧化物的部分应力光学系数和离子半径的关系

其中, v 为声速, $\frac{2\Gamma}{v^2}$ 为声阻尼的衰减率, $k = 2n_0 \rho_0 \frac{dn}{d\rho}$ 。如果不计声的阻尼并用折射率变化表示, 得到:

$$\left(\bar{V}^2 - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) \delta n = \frac{1}{8\pi} \frac{k}{v^2} \frac{dn}{d\rho} (\bar{V}^2 |E|^2)。 \quad (24)$$

所以电致伸缩的非线性折射率可以表达为:

$$n_2(s) = \frac{1}{8\pi} \frac{k}{v^2} \left(\frac{dn}{d\rho}\right)。 \quad (25)$$

对于各向同性的玻璃, $v = \left(\frac{\rho}{E}\right)^{-\frac{1}{2}}$, 考虑到边界效应后得到:

$$n_2(s) = \frac{1}{4\pi} \frac{n_0}{E} \left[\frac{(1+\mu)(1-2\mu)}{(1-\mu)}\right] \left(\rho \frac{dn}{d\rho}\right)^2 \text{ (esu)}。 \quad (26)$$

$n_2(s)$ 强烈地依赖于 $\rho \frac{dn}{d\rho}$, 在圆偏振条件下, 考虑到二维应力, 玻璃的 $\rho \frac{dn}{d\rho}$ 可表示为:

$$\rho \frac{dn}{d\rho} = \frac{1}{4} n_0^3 (P_{11} + P_{12})。 \quad (27)$$

所以从玻璃的光弹系数(或应力光学系数)可以计算得到电致伸缩引起的非线性折射率 $n_2(s)$ 。

在强电场作用下引起玻璃的极化率的变化, 主要由于玻璃中各种离子的非线性极化, 即围绕原子核平均位置的电子轨道的非线性畸变。非线性折射率 $n_2(E)$ 表示为

$$n_2(E) = \frac{2\pi}{n_0} \mathcal{H}_3 = \left(\frac{2\pi N}{n_0}\right) \theta, \quad (28)$$

其中 \mathcal{H}_3 为三次极化张量, θ 为非线性极化率, 即电场引起的极化率变化 $\frac{\partial r}{\partial E}$ 。如上所述, 可见光区域的线性折射率主要依赖于紫外吸收的本征频率 ω_1 ($\lambda_s = \frac{1}{\omega_1}$), 所以非线性折射率 $n_2(E)$ 可以理解为随着电场强度的增加, 决定玻璃色散曲线的紫外本征频率产生斯塔克位移, 移向长波使折射率增加。我们曾推导出根据玻璃的紫外极限吸收波长 λ_s 计算玻璃的非线性折射率 $n_2(E)$ 的方法^[3]。各种光学玻璃和激光玻璃的 $n_2(s)$ 及 $n_2(E)$ 值见表 1 和表 2。

推导出玻璃中各种氧化物和氟化物的部分非线性折射率 $\bar{n}_2(E)$ 见表 3 和表 4。正如上面已讨论到, 非线性折射率 $n_2(E)$ 主要决定于紫外吸收本征频率, 后者依赖于化学键的电子跃迁能量, 因此玻璃中各种氧化物和氟化物的部分非线性折射率 $\bar{n}_2(E)$ 决定于金属离子与氧离子之间化学键的电子跃迁能量。可以引用键折射度的概念来表示化学键的电子跃迁能量, 键折射度大, 跃迁能量低^[4]。作为完全是离子键化合物的简化考虑, 化合物键折射度 R_b 可以表示为:

$$R_b = \frac{R_A}{n_A} + \frac{R_C}{n_C}, \quad (29)$$

其中 R_A 、 R_C 、 n_A 、 n_C 、分别为阴、阳离子的离子折射度和配位数。几种氧化物和氟化物的 $\bar{n}_2(E)$ 与 R_b 的关系见图 5, 氧化物和氟化物基本上在一条线上。

表 1 若干光学玻璃的光学常数的变化系数

牌 号	n_D	$\alpha_{20\sim 120^\circ\text{C}}$	$\beta_{20\sim 120^\circ\text{C}}$	$W_{20\sim 120^\circ\text{C}}$	$-C_1$	$-C_2$	P	Q	$n_2(E)$ (按 λ_s 计)	$n_2(S)$ (按式 26, 27 计)
		$10^{-7}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$	$10^{-7}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$	$10^{-7}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$	10^{-6} cm^2/kg	10^{-6} cm^2/kg				
FK-1	1.4860	143	-79	-10	0.09	0.32	0.8	0.3	6.5	2.3
QK-1	1.4704	83	-6	33	0.18	0.52	4.1	0.9	9.9	2.4
QK-2	1.4781	35	64	81	0.10	0.45	8.6	0.5	14.2	1.7
QK-3	1.4874	92	-16	29	0.11	0.41	3.5	1.2	9.1	2.1
K-2	1.5004	64	31	63	0.06	0.38	6.6	0.9	10.5	1.9
K-9	1.5163	76	21	60	0.05	0.32	6.1	1.1	11.1	1.5
BaK-2	1.5399	82	11	55	0.10	0.38	5.8	1.1	18.5	1.9
BaK-7	1.5688	71	36	76	0.06	0.34	7.4	1.0	22.3	1.9
BaF-2	1.5696	83	22	69	0.10	0.39	6.8	1.0	30.0	2.2
QF-1	1.5480	77	23	65	0.11	0.40	6.7	1.0	34.7	2.2
F-2	1.6128	74	51	96	0.31	0.60	10.8	0.8	51.5	4.0
ZF-2	1.6725	78	63	115	0.37	0.60	12.4	0.7	64.6	6.0
ZF-5	1.7398	82	72	133	0.50	0.65	14.5	0.4	78.7	8.6
ZF-7	1.8060	81	106	171	0.62	0.69	18.6	0.2	91.1	10.9
ZK-3	1.5891	58	25	59	0.11	0.27	5.5	0.5	17.7	1.7
ZK-10	1.6228	73	14	59	0.11	0.27	5.3	0.7	22.2	1.5
LaK-6	1.6934	84	-16	42	0.08	0.30	3.4	1.1	25.4	2.5
PK-1	1.5190	91	-4	43	0.16	0.40	5.1	1.0	9.2	2.2
V-01	1.5440	1	116	117	-0.04	0.23	11.7	0.01	—	1.0
SiO ₂	1.4584	4.6	80	82	0.05	0.40	8.2	0.1	9.7	1.4

表 2 若干激光玻璃的光学常数的变化系数

型 号	n_D	$\alpha_{15\sim 200^\circ\text{C}}$	$\beta_{20\sim 50^\circ\text{C}}$	$W_{20\sim 50^\circ\text{C}}$	$-C_1$	$-C_2$	P	Q	$n_2(E)$ (按 λ_s 计)	$n_2(S)$ (公式 26, 27 计)
		$10^{-7}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$	6328 埃 $10^{-7}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$	6328 埃 $10^{-7}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$	10^{-6} cm^2/kg	10^{-6} cm^2/kg				
NO1	1.5424	90	-8.5	40	0.15	0.38	4.1	0.9	19.9	2.0
NO2	1.5413	83	1.3	46	0.12	0.40	5.2	1.1	18.6	1.6
NO3	1.5224	80	16.4	58	0.11	0.36	6.3	1.0	18.2	1.5
NO4	1.5021	52	41.7	68	0.08	0.37	7.0	0.7	15.7	1.5
NO6	1.5197	87	-2.0	43	0.10	0.35	5.0	1.1	15.3	1.3
NO7	1.5054	89	0.2	45	0.11	0.40	4.8	1.1	17.8	1.7
NO8	1.5354	107	-32.0	25	0.09	0.38	2.4	1.3	19.8	1.9
NO9	1.5176	87	1.2	46	0.11	0.37	4.8	1.0	17.7	1.6
N10	1.5171	89	8.0	54	0.09	0.35	5.8	1.1	19.0	1.5
N11	1.560	95	24	77	0.07	0.29	7.5	1.2	20.6	1.2
NP-04	1.5781	105	-48	12	0.26	0.40	0.7	0.5	11.1	2.8
ED-2	1.564	103	29	87	0.03	0.23	7.4	1.2	24.4	0.8

表 3 无机氧化物玻璃中各氧化物的部分性质

序 号	氧化物	$\bar{\beta}_D \times 10^7 / ^\circ\text{C}$ (20~100°C)	$\bar{W}_D \times 10^7 / ^\circ\text{C}$ (20~100°C)	$-\bar{c}_1$ ($10^{-6}\text{cm}^2/\text{kg}$)	$-\bar{c}_2$ ($10^{-6}\text{cm}^2/\text{kg}$)	\bar{n}_2 (10^{-14}esu)	\bar{P} ($10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$)	\bar{Q} ($10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$)
1	Li ₂ O	-40 (-70)①	80 (82)	-0.12 (-0.04)	0.01 (0.13)	30.6 (30.0)	-5.96 (-0.77)	2.84 (3.02)
2	Na ₂ O	-180 (-250)①	10 (-33)	0.168 (0.212)	0.442 (0.508)	42.1 (42.6)	15.78 (7.27)	6.20 (5.50)
3	K ₂ O	-380 (-480)①	-180 (-210)	0.26 (0.44)	0.58 (0.85)	37.3 (42.1)	-1.64 (-65.46)	5.82 (-2.39)
4	Rb ₂ O	-440 (-540)①	-200 (-250)			41.0		
5	CS ₂ O	-640	-350	(0.52)①	(0.97)	36.6	-116.48	-6.89
6	BeO	250 (180)②	280 (220)	-0.54 (-0.14)	-0.62 (-0.02)	6.0	9.62 (17.21)	-0.51 (0.47)
7	MgO	240 (120)②	270 (180)	-0.28 (0.032)	-0.23 (0.238)	29.8 (29.6)	17.40 (14.61)	0.34 (0.72)
8	CaO	60 (40)③	140 (120)	-0.14	-0.02	32.4 (30.5)	3.30	1.62
9	SrO	-40 (-80)③	50 (30)	0.02	0.22④	35.1 (35.0)	3.59	2.23
10	BaO	-140 (-150)③	15 (5)	0.06 (0.10)	0.23 (0.34)④	39.0 (37.9)	-1.62 (-1.26)	2.78 (2.94)
11	ZnO	200 (160)⑤	230 (200)	0.124 (-0.04)	0.376 (0.13)	42.8 (51.5)	22.82 (17.24)	1.28 (2.26)
12	CdO	120	180	0.176	0.454	50.2~67.3⑥ (48.8)③	19.11	1.28
13	PbO	100~200⑦ (200)③	130~380 (360)	0.232~0.272	0.538~0.598	120~250 (97.9)③		
14	B ₂ O ₃	-10~150⑧	20~100	0.33~-0.32	0.685~-0.29	4.8~6.4		
15	Al ₂ O ₃	200 (220)⑨	180 (200)	-0.04	0.13	16.9	19.01	-0.48
16	Ga ₂ O ₃					40.9 (38.6)⑨		
17	Y ₂ O ₃	240	260			27.1		
18	In ₂ O ₃	320	340			43.3		
19	La ₂ O ₃	250 (150)③	260 (200)	-0.16	-0.05④	59.8	24.06	0.49
20	As ₂ O ₃					65.7		
21	Sb ₂ O ₃					134.4		

(续表)

号 序	氧化物	$\bar{\beta}_D \times 10^7 / ^\circ\text{C}$ (20~100°C)	$\bar{W}_D \times 10^7 / ^\circ\text{C}$ (20~100°C)	$-\bar{c}_1$ ($10^{-6}\text{cm}^2/\text{kg}$)	$-\bar{c}_2$ ($10^{-6}\text{cm}^2/\text{kg}$)	\bar{n}_2 (10^{-14}esu)	\bar{P} ($10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$)	\bar{Q} ($10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$)
22	Nd ₂ O ₃					64.9		
23	Yb ₂ O ₃					59.8		
24	CeO ₂					93.7		
25	SiO ₂	70~103⑩	85~105	0.152~0.108	0.418~0.352	11.1~8.4	8.04~10.35	0.52~0.05
26	GeO ₂	250	260	0.228	0.532	45	28.70	0.62
27	TiO ₂	280⑪	250	-0.36~-0.12	-0.35~0.01	160.4~108.5	30.75	-0.14
28	ZrO ₂			-0.348	-0.332	49.3		-0.18
29	HfO ₂	240	110	-0.4	-0.41	46.9		0.02
30	ThO ₂			-0.26	-0.21	51.2		-0.18
31	P ₂ O ₅	20~-125⑫	-100~50	0.188~0.28	0.472~0.61	15.9	-2.88	0.73
32	Nb ₂ O ₅					114.4		
33	Ta ₂ O ₅			-0.4	-0.41	127.8		

附注:

- ① 括号内碱金属氧化物部分性质适用于二元系统。
- ② 括号内 BeO、MgO 部分性质适用于磷酸盐玻璃或硅酸盐玻璃, 当分子比 $\frac{\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3}{\text{MgO}} \gg 1$, $\frac{\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})}{\text{BeO}} \gg 1$ 时。
- ③ 括号内部分性质适用于磷酸盐玻璃。
- ④ SrO, BaO, La₂O₃ 含量大于 10% 时,
 $-\bar{c}_{2a} \cdot 10^6 = \bar{c}_{2a\text{表}} - 0.1(b-0.1)$, a 分别为 SrO, BaO, La₂O₃
 $\bar{c}_{2a\text{表}}$: 表中 \bar{c}_2 的数值, b: SrO, BaO, La₂O₃ 含量。
- ⑤ 括号内 ZnO 部分性质仅应用于无碱玻璃, 当分子比 $\psi = \frac{\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{ZnO}} < 1$ 时, ZnO 部分性质按下式计算:
 $-\bar{c}_{1\text{ZnO}} \cdot 10^6 = 0.164\psi - 0.04$,
 $-\bar{c}_{2\text{ZnO}} \cdot 10^6 = 0.246\psi + 0.13$ 。
- ⑥ CdO 部分性质随本身含量而变化, 按下式计算:
 $\bar{n}_{2\text{CdO}} \cdot 10^{14} = 60.2 + 0.35x$ 其中 x —CdO%。
- ⑦ PbO 部分性质随玻璃中其他氧化物含量而变化, 按下式计算
 $\bar{\beta}_{\text{PbO}} \cdot 10^7 = 100 + 1.5x$, $\bar{W}_{\text{PbO}} \cdot 10^7 = 130 + 5x$,
 $\bar{n}_{2\text{PbO}} \cdot 10^{14} = 120 + 2.5x$,
 $-\bar{c}_{1\text{PbO}} \cdot 10^6 = 0.237 + 0.0008(\sum a - 50) + 0.0146(x - 10)$,
 $-\bar{c}_{2\text{PbO}} \cdot 10^6 = 0.544 + 0.0012(\sum a - 50) + 0.0063x$,
 x —PbO%
 $\sum a$ —(Al₂O₃ + B₂O₃ + SiO₂)%。
- ⑧ B₂O₃ 部分性质由下表公式计算, 其中 $\psi = \frac{\sum K \cdot R_m O_n}{\text{B}_2\text{O}_3}$ 。

K=1	0.8	0.6	0.4	0.2	0	-1
P ₂ O ₅ , K ₂ O, Na ₂ O	Li ₂ O, BaO	SrO, CdO, PbO	CaO, La ₂ O ₃	ZnO, MgO, ThO ₂	TiO ₂ , Ga ₂ O ₃ , ZrO ₂	Al ₂ O ₃ , BeO

(续表)

SiO ₂ 含量 %	分子比值 ψ	$\bar{\beta}_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^7$	$\bar{W}_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^7$	$\bar{P}_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^6$	$\bar{Q}_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^6$
0		20	40		
0~40		150-40(4- ψ)	100-20(4- ψ)		
40~90	$\psi > 4$	150	100		
	$\psi < 4$	150-20(4- ψ)	100-10(4- ψ)		

SiO ₂ 含量 %	分子比值 ψ	$-\bar{c}_{1\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^6$	$-\bar{c}_{2\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^6$
67~100	$\psi > 1.5$	-0.32	-0.29
	1.5 > $\psi > 1$	-0.32+0.04(1.5- ψ)	-0.29+0.06(1.5- ψ)
	1 > $\psi > 1/2$	-0.2(2-1/ ψ)	0.19-0.3(2-1/ ψ)
	1/2 > $\psi > 0$	0.328-0.656 ψ	0.682-0.984 ψ
40~67	$\psi > 4$	-0.32	-0.29
	4 > $\psi > 1$	-0.32+0.08(4- ψ)	-0.29+0.12(4- ψ)
	1 > $\psi > 1/2$	-0.08(2-1/ ψ)	0.19-0.12(2-1/ ψ)
	1/2 < $\psi > 0$	0.328-0.656 ψ	0.682-0.984 ψ
0~40	$\psi > 0.2$	0.18-0.004 a	0.46-0.006 a
	$\psi < 0.2$	0.26-0.0016 a	0.58-0.0024 a
0	$\psi < 0.4$	0.328-0.44 ψ	0.682-0.66 ψ
	$\psi > 0.4$	0.144	0.406

⑨ 括号内 Al₂O₃ 及 Ga₂O₃ 部分性质仅应用于无碱及不含 BaO 的玻璃。⑩ SiO₂ 部分性质决定于本身含量, 按下表中公式计算

SiO ₂ 含量 %	SiO ₂ 部 分 性 质
67~100	$\bar{\beta}_{\text{SiO}_2} \cdot 10^7 = 70 + 1.0(a - 67)$
	$\bar{W}_{\text{SiO}_2} \cdot 10^7 = 85 + 0.6(a - 67)$
	$-\bar{c}_{1\text{SiO}_2} \cdot 10^6 = 0.207 - 0.001a$
	$-\bar{c}_{2\text{SiO}_2} \cdot 10^6 = 0.5005 - 0.0015a$
34~67	$\bar{\beta}_{\text{SiO}_2} \cdot 10^7 = 70 - 0.5(67 - a)$
	$\bar{W}_{\text{SiO}_2} \cdot 10^7 = 85 - 0.1(67 - a)$
	$-\bar{c}_{1\text{SiO}_2} \cdot 10^6 = 0.1641 - 0.00036a$
	$-\bar{c}_{2\text{SiO}_2} \cdot 10^6 = 0.4362 - 0.00054a$
0~34	$\bar{\beta}_{\text{SiO}_2} \cdot 10^7 = 53$
	$\bar{W}_{\text{SiO}_2} \cdot 10^7 = 82.3$
	$-\bar{c}_{1\text{SiO}_2} \cdot 10^6 = 0.152$
	$-\bar{c}_{2\text{SiO}_2} \cdot 10^6 = 0.418$

⑪ TiO₂ 的部分性质决定于碱金属及碱土金属氧化物的含量, 按下式计算:

$$-\bar{c}_{1\text{TiO}_2} \cdot 10^6 = -0.36 + 0.008(\text{R}_2\text{O} + \text{RO}) \%$$

$$-\bar{c}_{2\text{TiO}_2} \cdot 10^6 = -0.35 + 0.012(\text{R}_2\text{O} + \text{RO}) \%$$

$$\bar{n}_{2\text{TiO}_2} \cdot 10^{14} = 132 + (\text{R}_2\text{O} + \text{RO}) \%$$

⑫ P₂O₅ 的部分性质决定于 P₂O₅ + Al₂O₃ + B₂O₃ + BeO 含量($a\%$)按下式计算

$$a\% > 30$$

$$\bar{\beta}_{\text{P}_2\text{O}_5} \cdot 10^7 = -110 + 1.6a$$

$$\bar{W}_{\text{P}_2\text{O}_5} \cdot 10^7 = -110 + 2a$$

$$-\bar{c}_{1\text{P}_2\text{O}_5} \cdot 10^6 = 0.188 + 0.0026(100 - a)$$

$$-\bar{c}_{2\text{P}_2\text{O}_5} \cdot 10^6 = 0.472 + 0.0039(100 - a)$$

表 4 氟化物的部分性质

性质 氟化物	\bar{N}_D	$\bar{n}_F - \bar{n}_C$ (10^{-5})	\bar{V}_M (厘米 ³ /克分子)	\bar{n}_2 (10^{-14} esu)
LiF	1.450 (1.34) ①	380 (300)	9.95 (10.50)	1.9 (1.2)
NaF	1.37 (1.333) ①	300 (300)	15.7 (13.8)	2.1 (1.4)
KF	1.340 (1.365) ①	280 (340)	23.2 (20.5)	1.2 (2.0)
BeF ₂	1.275~1.290 ②	260	23.67~22.67	1.5
MgF ₂	1.41	300	21	1.6
CaF ₂	1.47	580	23.5	7.2
SrF ₂	1.531	750	27.0	11.8
BaF ₂	1.59	930	29.5	13.8
CdF ₂	1.66	1050	24.7	16.0
PbF ₂	1.75	2850	27.3	37.2
AlF ₃	1.40	320	30.0	1.5
YF ₃	1.70	900	21.3	7.3
LaF ₃	1.76	980	27.0	8.9
NdF ₃	1.77	950	26.8	9.0
ThF ₄	1.62	750	41.0	7.1

附注: ① 括号内数据只适用于二元系统

② $\bar{n}_{BeF_2} = 1.2747 + 0.0003(100 - a)$

$\bar{V}_{mBeF_2} = 23.62 - 0.02(100 - a)$ a 为 BeF₂ 的分子分数

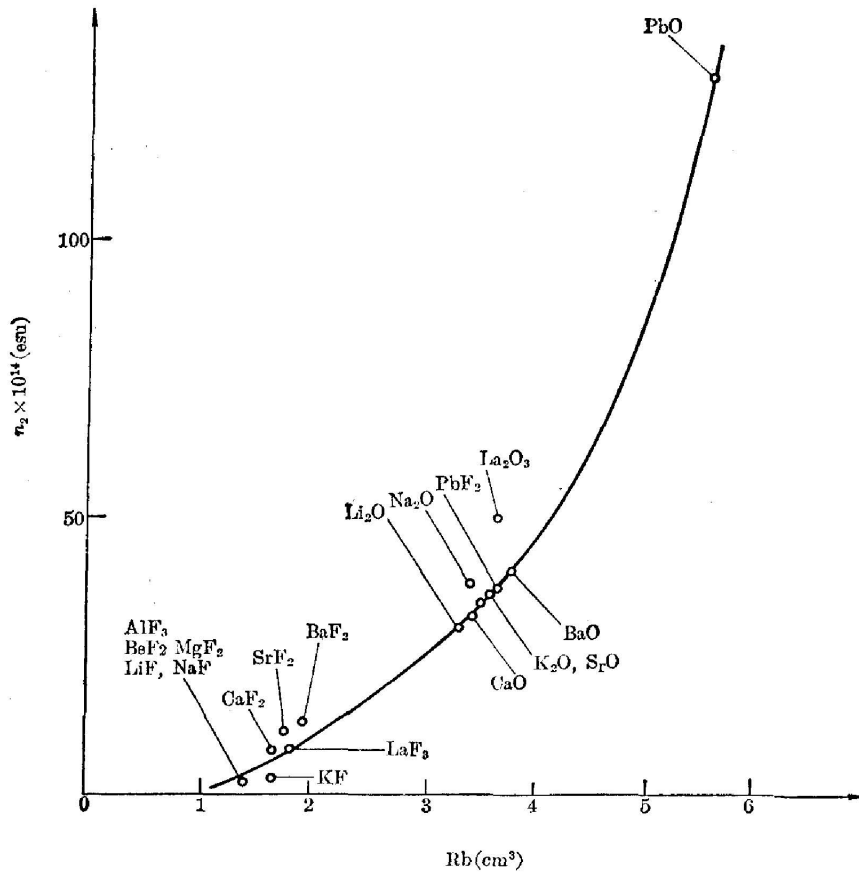


图 5 各种氧化物部分非线性折射率和键折射度的关系

三、玻璃的光学常数的变化系数的计算

以上几种在外场作用下玻璃的光学常数的变化系数 β 、 W 、 P 、 Q 、 c_1 、 c_2 以及 n_2 等的测量方法是比较复杂的, 并且用不同方法所测得的结果相差也大, 所以我们仍企图用计算方法来求得。本文作者之一已提出了无机氧化物玻璃的物理性质的计算体系^[5], 在此基础上仍按照加和法则, 根据推导出的各氧化物部分性质, 从玻璃化学成分来计算所要求的光学常数的变化系数。

$$G = \sum_i \bar{g}_i r_i, \quad (30)$$

其中, r_i 为氧化物的分子分数, \bar{g}_i 为各氧化物的部分性质, 见表 3 和表 4。

根据给出的部分性质和公式(30)计算了一系列光学玻璃和技术玻璃的光学常数的变化系数, 计算误差见表 5。所以这种计算方法可以满足玻璃的性质发展的要求。

表 5 商品光学玻璃和激光玻璃的光学常数的变化系数的计算误差:

性 质	β 10 ⁻⁷ /°C	W 10 ⁻⁷ /°C	c_1 10 ⁻⁶ cm ² /kg	c_2 10 ⁻⁶ cm ² /kg	P 10 ⁻⁶ °C ⁻¹	Q 10 ⁻⁶ °C ⁻¹	$n_2(P)$ 10 ⁻¹⁴ esu
误 差	±6	±6	±0.03	±0.03	±2	±0.2	±2

四、强激光与玻璃相互作用引起光学常数的变化

强激光与玻璃态物质相互作用时产生上述的三种效应: 热、电致伸缩和非线性极化。由于三种效应的响应时间不同, 因此对不同脉冲时间的激光, 引起折射率非线性变化的主要因素也各不相同。以国产 III 型钽玻璃(NO3)为例, 若玻璃在激光波长(1.06 μ)的吸收系数为 0.002(厘米⁻¹), 对毫秒、微秒和亚毫微秒脉冲激光作用下玻璃的非线性折射率可以用以上方法计算得到(见表 6), 其中由热效应引起的非线性折射率 $n_2(T)$ 可表示为:

$$n_2(T) = \frac{\frac{dn}{dT} \cdot \delta \cdot t}{\rho \cdot c_p}, \quad (31)$$

其中 t 为激光脉冲时间, δ 为光吸收系数, c_p 为比热, $\frac{dn}{dT}$ 为总的折射率温度系数(圆棒情况下, 相当于 P 值)。

表 6 不同脉冲激光作用下 NO3 玻璃的非线性折射率

非 线 性 效 应	响 应 时 间 (秒)	非 线 性 折 射 率 n_2 (厘米 ² /瓦)		
		1 毫 秒 (10 ⁻³ 秒)	1 微 秒 (10 ⁻⁶ 秒)	0.1 毫 微 秒 (10 ⁻¹⁰ 秒)
热 效 应	10 ⁻⁶ ~10 ⁻⁷	6 × 10 ⁻¹²	6 × 10 ⁻¹⁵	—
电 致 伸 缩 效 应	10 ⁻⁷ ~10 ⁻⁸	1.06 × 10 ⁻¹⁶	1.06 × 10 ⁻¹⁶	1.06 × 10 ⁻¹⁶
非 线 性 极 化 效 应	10 ⁻¹⁵ ~10 ⁻¹⁶	0.92 × 10 ⁻¹⁵	0.92 × 10 ⁻¹⁵	0.92 × 10 ⁻¹⁵

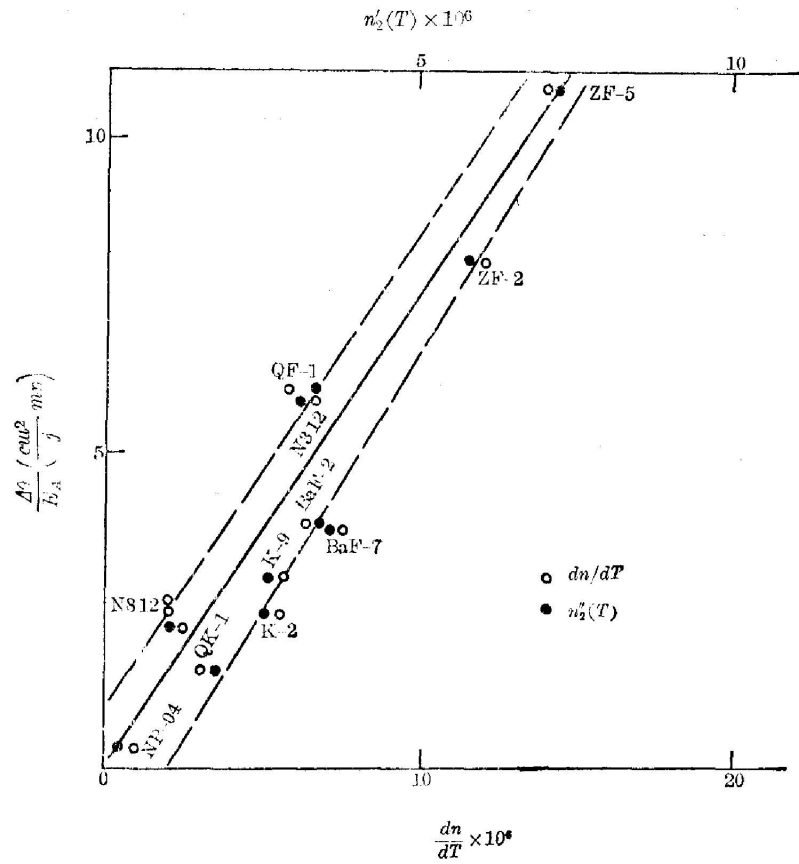


图 6 玻璃的发散角变化 $\Delta\theta$ 和玻璃非线性折射率 $n_2(T)$ 和 $\frac{dn}{dT}$ 的关系

由表 6 可知,对毫秒级激光(或者更长,如连续激光)引起折射率变化的主要原因为热效应。对于微秒级脉冲激光,三种效应皆起作用,国外资料中往往把电致伸缩效应看成是主要的^{[6], [7]},其实在三种效应中仅占次要地位。对于毫微秒和亚毫微秒脉冲激光,由于热效应和电致伸缩效应的响应时间慢,皆可忽略不计,主要是非线性极化效应引起的折射率变化。

所以,强激光与玻璃相互作用时产生的诸如光学弥散、自聚焦和激光引起的破坏等现象都和玻璃折射率的非线性变化相关,并且可以由它来表达。图 6 表示一批光学玻璃和激光玻璃在 5 毫秒脉冲强激光作用

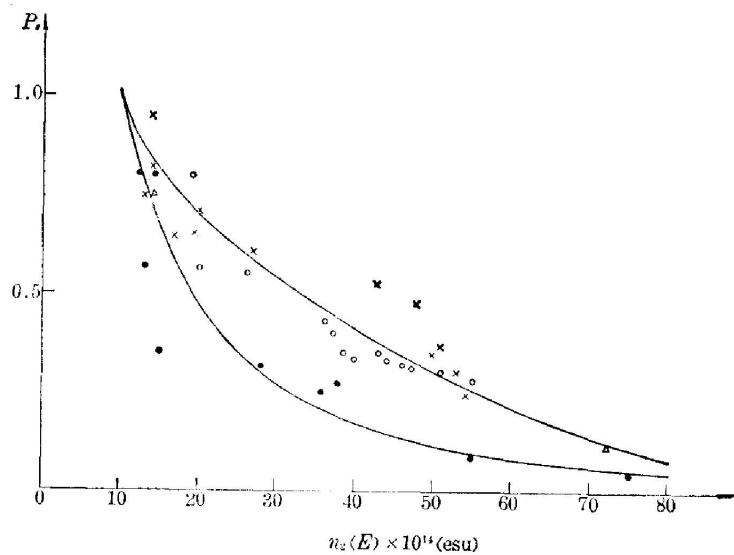


图 7 玻璃破坏阈值 P_d 和非线性折射率 $n_2(E)$ 的关系

下, 用 He-Ne 激光作为探测光束, 测得由于光束弥散产生的发散角变化 $\Delta\theta$ 和玻璃非线性折射率 $n_2'(T)$ 和 dn/dT 的关系, 基本上是直线变化, 其中 E_A 为玻璃棒吸收的激光能量。图 7 表示不同作者用毫微秒激光测得玻璃的相对破坏阈值 P_s 和我们计算得到的非线性折射率 $n_2(E)$ 的关系。破坏阈值以熔石英和 K-9 光学玻璃作标准, 并以 $\frac{P_s(K-9)}{P_s(SiO_2)} = 0.8$, 可以观察到 P_s 值大小与 $n_2(E)$ 相应。

参 考 文 献

- [1] В. М. Митькин, О. С. Шавелев; *ОМП*, 1973, **40**, №9 (Сен), 26.
- [2] E. L. Kerr; *Phys. Rev. (A)*, 1971, **4A**, No. 3 (Sep), 1195.
- [3] 干福熹、林凤英; «激光», 1979, **6**, No. 4 (Apr), 12.
- [4] С. С. Бацанов; «Структурная Рефрактометрия», Издательство Московского Университета, Стр. 32, 1959.
- [5] 干福熹; «中国科学», 1974, **17**, No.4 (Aug), 533.
- [6] R. M. Waxler; *IEEE J. Q. E.*, 1971, **QE-7**, No.4 (Apr), 166.
- [7] А. В. Щатилов и др.; *ОМП*, 1972, **39**, №4 (Апр), 18.

Field effects on optical constants of glasses

GAN FUXI and LIN FENGYING

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

(Received 26 April 1980)

Abstract

The change mechanism of optical constants of glasses under the action of thermal, stress, acoustic and electric fields is analysed on the basis of the dispersion theory. The change rules of temperature coefficient of refractive index, photo-elastic constant, stress-optic constant, thermo-optic constant and nonlinear refractive index of glasses and the relationship between these properties and chemical composition and structure of glasses are presented. The calculating methods of above properties have been developed by present work. The intense laser induced thermal blooming, self-focusing and damage in glass are discussed in terms of nonlinear change of refractive index of glasses.