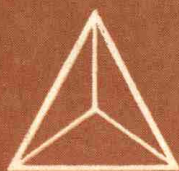


光学玻璃

上册

(第二版)

干福熹等著



科学出版社

光学玻璃

上册

张人熙

· · · · ·



· · · · ·

光 学 玻 璃

上 册
(第 二 版)

干福熹 等 著

科 学 出 版 社

1 9 8 2

内 容 简 介

全书共有三编,分为上中下三册。上册(即第一编)讨论光学玻璃的物理化学基础,包括玻璃结构、玻璃生成、玻璃性质以及计算方法等。中册(即第二编)介绍光学玻璃品种的发展和不同光学玻璃系统的特点。下册(即第三编)就光学玻璃生产过程的不同阶段分别叙述其基本原理。

书中有关材料,除部分取自国外已发表的文献资料外,主要是我国自1953年以来光学玻璃研究工作和产品试制等经验和成果的积累。

本书可供从事光学玻璃或一般玻璃的科学技术工作者参考,也可作为高等学校玻璃和光学玻璃专业的教学辅助材料。

光 学 玻 璃

上 册

(第 二 版)

干福熹 等 著

责任编辑 陈德义

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1964 年 10 月 第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1982 年 11 月第 二 版 印张: 9 5/8

1982 年 11 月第一次印刷 插页: 精 2

印数: 精 1—1,930 字数: 252,000
平 1—2,400

统一书号: 15031·427

本社书号: 2714·15—4

定 价: 布 脊 精 装 2.40 元
平 装 1.80 元

序 言

最近二、三十年来,光学玻璃无论在品种上和制造工艺上都有很大发展,玻璃态物质的内部结构问题也得到广泛的重视。但直到目前为止,还缺少一部比较系统的论著可供参考。面对着这种情况,在本书的编著工作中,我们广泛地参考了国外在玻璃基本理论研究和在光学玻璃研究试制方面的资料,同时也采用了国内的一些研究成果和实验数据(其中大部分是在中国科学院光学精密机械研究所完成的)。由于著者本身的水平有限,对国内外的全面情况也缺乏系统的了解,书内所提出的数据和论点错误在所难免,要求本书读者,特别是和光学玻璃有关的工作同志阅后提出宝贵意见,以便在再版时修改。

本书共分三编,第一编着重介绍玻璃的一般理论,它的结构、性质,以及它们与成分的关系和计算方法等。我们觉得,作为光学玻璃的理论基础,首先对玻璃本身的物理化学作一了解是非常必要的。第二编是在第一编所涉及论点的基础上,介绍并讨论了常用光学玻璃和特种光学玻璃的几个基本系统及其应用。由于光学玻璃牵涉系统较多,过去工作中所积累的基本数据很不完整,所以大部分(特别是与新品种光学玻璃有关的系统)还停留在概述性的讨论的阶段。第三编针对光学玻璃生产工艺的几个主要过程,讨论了它们的基本原理。其中对于工艺设备,国内外的先进经验,以及新工艺方法,由于著者了解不多,只能略为提及。总的说来,由于本书的牵涉面较广,所以讨论得不够深入。对于要求作进一步深入研究的读者,在每章章末附有文献,可供查阅参考。最后,考虑到国内一般的水平,本书编写时以高等学校毕业生或同等程度的科学技术工作者作为主要的读者对象。对基础科学或普通玻璃工艺问题,一般不再进行叙述。读者如有必要了解,可阅读有关的专门性著

作。

此外,本书仅涉及无色光学玻璃部分。对于有色光学玻璃(滤光玻璃)以及最近发展并在光学工业中较广泛使用的特种用途光学玻璃,如防辐射玻璃、耐辐射玻璃以及光学熔石英玻璃等暂不列入。

本书由中国科学院光学精密机械研究所工作人员集体编写。其中有关章节的执笔者姓名列于目录中。在本书编著过程中承王大珩先生热心关怀并蒙龚祖同先生为本书撰写绪论,特此志谢。

著 者 1962年6月于长春

第二版序言

本书自出版以来，至今已十五年了。在此期间，国内外光学玻璃都已有一定的发展，也积累了不少新的资料。同时，国外还出版了有关玻璃光学性质方面的论文集以及光学玻璃工艺的物理化学基础方面的著作。尽管如此，作者认为本书仍不失为对光学玻璃论述有特色的专著。在修订再版之际，我们仍保留了原书的编排系统。全书分三编：光学玻璃的物理化学基础、光学玻璃的系统和品种以及光学玻璃工艺学，大部分章节作了补充和修改。在第一编中，把玻璃的光学性质扩大为独立一章，并增添了较多的内容；重写了玻璃的物理性质的计算一章，增加了可以进行计算的玻璃性质和玻璃系统。在第二编中，为了适应光学玻璃品种的新发展，增添了锗酸盐和碲酸盐玻璃系统、氟化物玻璃系统以及硫化物和硒化物玻璃系统等三章。由于光学玻璃工艺在近十多年来有较大的革新，书中原来介绍的工艺方法和设备显得比较陈旧，对第三编中各章节的内容作了较大的改变，新增加了在熔制过程中玻璃的缺陷这一章节。附录一改用了最近修订并正式颁布的中国无色光学玻璃国家标准。

本书的修改工作大部分仍由原来各章节的撰写人完成，但由于十多年来工作的变动，个别章节另请人修改。再版本中各章节的执笔者姓名仍列于目录中。《光学玻璃》初版问世后，我们收到不少读者和光学玻璃工作者提出的许多宝贵意见和建议，在再版修改时尽可能加以改进。但由于时间局促，在所列数据和论点方面还将会有不少缺点和错误，望读者进一步指正。

我国光学界的老一辈科学家龚祖同先生，在七十五岁高龄之时，还为本书绪论作了补充，本书全体作者在此特表深切的谢

意。

*

*

*

为了使本书第二版尽快与读者见面，决定分成上、中、下三册陆续出版，第一编为上册，第二编为中册，第三编为下册。

著 者 1980年7月于上海

目 录

序言	iii
第二版序言	v
绪论	龚祖同 1
第二版绪论补充	龚祖同 13

第一编 光学玻璃的物理化学基础

第一章 玻璃结构	千福熹 20
§ 1.1-1 关于玻璃结构的各种学说评述	20
§ 1.1-2 玻璃结构分析	27
§ 1.1-3 各种系统玻璃结构模型的讨论	42
参考文献	56
第二章 玻璃生成规律	姜中宏 60
§ 1.2-1 单元组分玻璃生成各派学说评述	60
§ 1.2-2 单元组分玻璃生成规律	69
§ 1.2-3 多元组分玻璃生成诸学说	70
§ 1.2-4 二元及三元系统玻璃生成规律	75
§ 1.2-5 二元系统玻璃稳定区	91
参考文献	93
第三章 玻璃的物理化学性质	千福熹 95
§ 1.3-1 玻璃的失透本领	95
§ 1.3-2 玻璃的化学稳定性及保护膜层	116
§ 1.3-3 玻璃的粘度	133
参考文献	144
第四章 玻璃的光学性质	千福熹 146
§ 1.4-1 色散理论简述	146
§ 1.4-2 玻璃的折射率和色散	150

§ 1.4-3	外场作用下玻璃的光学常数的变化	161
§ 1.4-4	玻璃的光吸收和散射	178
§ 1.4-5	玻璃的辐射着色作用	193
参考文献		200
第五章 玻璃的物理性质		干福熹 203
§ 1.5-1	玻璃的密度	203
§ 1.5-2	玻璃的硬度及脆性	210
§ 1.5-3	玻璃的弹性	217
§ 1.5-4	玻璃的热膨胀系数	229
§ 1.5-5	玻璃的热传导	237
§ 1.5-6	玻璃的电性质	241
参考文献		257
第六章 玻璃物理性质的计算		干福熹 259
§ 1.6-1	关于玻璃物理性质的各种计算方法	259
§ 1.6-2	无机氧化物玻璃物理性质的计算体系	276
§ 1.6-3	无机玻璃中氧化物部分性质的变化规律	276
§ 1.6-4	无机非氧化物玻璃物理性质的计算方法	285
§ 1.6-5	电子计算机计算玻璃物理性质和自动设计玻璃成分	293
参考文献		299

绪 论

1. 光学玻璃在国家建设中的作用

我们要做“光”的掌握者,就是要利用光来为国家建设服务,来为人类谋幸福。自地球上有了生命、有人类以来,太阳发出的光早已是人类生存必不可少的了,但人类对光的进一步应用则比较要晚些。相传古代有用铜制凹面镜聚集太阳光于一点来引火之事。公元前三世纪我国战国时代墨翟研究了反射成象,到十一世纪沈括进一步研究了用凹面反射镜成象的道理。到十六世纪后外国学者伽利略(1564—1642)、开普勒(1571—1630)、牛顿(1642—1727)先后研究光学成象。牛顿还用三棱镜把日光分为七色,这是现代光谱仪器的发源点。此后人们应用光学于工业生产、文化生活、科学研究诸方面,步步深入地掌握了光的奥秘。在这掌握光的奥秘的整个过程中人们所利用的主要材料,就是光学玻璃。

光学玻璃所制成的零件是光学仪器的核心部分,所以光学玻璃在国家建设中的作用,也就可拿光学仪器在国家建设中的作用来衡量了。下面谈一谈它们在国家建设中的多种多样的用途。

(1) 在建设工程方面。建设之初首先要进行大地测量、航空测量、工程测量等,其中需要大批光学仪器如经纬仪、水平仪、航空摄影机等。

(2) 在机械工业中检查尺寸、角度、表面光洁度等需要各种光学量度仪器。

(3) 在医学、生物学方面需要优质的生物及相衬显微镜。在农业的选种及人工授精工作中显微镜也是有利的工具。

(4) 在材料工业方面,如矿石的检查、金相的观测,偏光显微镜及金相显微镜是必不可少的。钢的年产量以百万、千万吨计算,

光学玻璃年产量只及钢的万分之一左右，但倘若没有这些小量的光学玻璃，百万、千万吨钢的生产就会发生问题；因为检验及分析钢样品的光学仪器是很难用其它工具来代替的。

(5) 在文化生活方面，照相机及电影摄影机、放映机是大家所熟知的光学仪器。

(6) 在近代自然科学发展中光学仪器的作用是很突出的。例如如果没有光谱仪器来获得各类物质的发射及吸收光谱，人们对物质内部结构的认识就不会达到今天这样的高度。各元素的同位素也是依靠高分辨率的光谱仪器来测定数量和品种的。

(7) 在国防尖端技术方面，光学仪器在国防上有‘眼睛’的称号，担任着观察敌情、监视敌踪的重要任务。当今人类进入宇宙空间和原子能的时代。在空间科学方面人们利用望远镜来目视或用电影经纬仪来拍摄人造天体的象。在原子能方面由于工作物质的强烈放射性不能直接目视，必须借助于拐弯观测或远距离观测的潜望镜。对快速的核爆炸则须利用高速摄影装置来拍摄瞬时照片，以便研究爆炸的过程。

从以上几个方面可以看到光学玻璃在国家建设许多方面的重要作用，一个现代化的先进国家必须掌握它、发展它。

2. 光学玻璃研究的深度及其在学术上的意义

光学玻璃的研究除了对国家建设的重要性以外，对于人类的知识宝库又有什么贡献呢？本书主要是谈无色光学玻璃，但在研究方面早已从单一的光学玻璃扩大到各种类型的光学材料。对光学材料的要求首先是它们的光学性质，人们要求光学材料能满足各种透过、吸收、折射、反射、偏振等性能。有时要求对某波段有最高的透过，但对另外的波段却要求最大的吸收，而且不只应用于可见波段，有时也要求应用于不可见的红外及紫外波段。在某些特殊情况下还要求能防辐射和耐辐射。在大孔径、广视场的照相光学系统里往往要求高折射而低色散的光学玻璃，但在光谱仪里却要

求高色散的棱镜材料。在复消色的系统里还要求具有一定相对色散的光学材料。此外对光学材料还有化学方面、力学方面及热学方面的要求。为了满足多方面的要求，人们曾进行了一系列的研究工作，因而，对物质结构也增加了很多知识。下面分四个方面来谈。

(1) 在光性方面

光学材料是用在光学仪器上的，但反过来人们却利用各种光学仪器来研究光学材料。例如利用它们来测定光学材料的红外、可见及紫外吸收光谱，也用来测定折射率及色散系数等。

光学玻璃的吸收曲线可以图 1 为例。从图 1 的曲线来看在可见波段(4000—7400 埃)玻璃是透明的，但也有微小的光损失；在近红外波段基本上也是透明的，但到了 27000 埃(= 2.7 微米)则有一吸收带，这是由于玻璃中所含氢氧根产生的；如果在真空中熔炼或用不吸水的原料则可无此吸收带。但到了紫外($\lambda < 0.35$ 微米)及中红外($\lambda > 3$ 微米)的区域，吸收就很快增加。相应的折射率可用图 2 来表示。图 2 曲线指出当入射波被玻璃吸收时，折射率就迅速地增长或降低。这一结果符合有名的色散公式。经典的解释可简述如下。

当入射的交变电磁场(光波就是运动着的交变电磁场)作用于

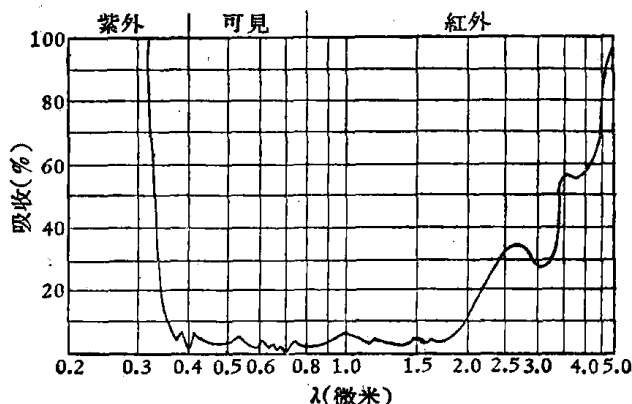


图 1 一种冕牌玻璃的吸收曲线

介质(如玻璃等)时,介质中的天然偶极子、分子振子及由核及壳层电子组成的原子产生极化并且跟着振荡。当入射场的频率渐渐提高时天然偶极子就因本身的惯性而不能跟随极化了。当入射场的频率增高到红外波段而与介质中分子振子的本征频率相近或相同时,就引起共振而产生红外吸收。就是说玻璃对那段频率不透明了。无色光学材料在可见波段里没有吸收带。当入射波频率再增加而到紫外波段则和介质里的价电子或束缚电子的本征频率重叠,因而有紫外吸收。

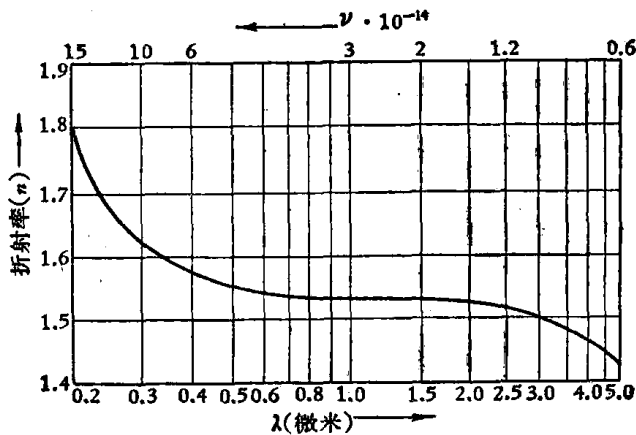


图 2 一种冕牌玻璃的色散曲线

在推导色散公式时根据麦克斯威尔理论把介电常数 ϵ 等于折射率 n 的平方, n 表示入射波在真空中的速度对在介质中的相速度之比。经典的色散公式可写成如下的形式:

$$n^2 = 1 + \sum_i \frac{N_i e^2}{4\pi^2 M_i (\nu_i^2 - \nu^2)}$$

式中 N_i 是天然偶极子、分子振子或原子振子的密度, M_i 是它们的质量, ν_i 是它们的本征频率, ν 是入射波的频率。这色散公式指出, 当入射波频率 ν 与本征频率 ν_i 相重叠时, 折射率 n 就有反常的变化, 这就是反常色散。这个色散公式也可用量子力学推导出来, 但在量子力学里 ν_i 的解释就有所不同。按照量子论, 如果 E_1, E_2 是介质内的两个能级, 那末 ν_i 由 $(E_2 - E_1)/h$ 给出。

已有的经典理论指出, 分子振子的本征频率 ν , 与分子量 M 的平方根成反比, 就是

$$\nu \propto \frac{1}{\sqrt{M}} \text{ 或 } \lambda \propto \sqrt{M}$$

理论又指出, 原子的紫外本征频率 ν , 是和原子的半径 r 近似地成反比, 就是

$$\nu \propto \frac{1}{r} \text{ 或 } \lambda \propto r$$

以上理论可以定性地说明不同光学玻璃的吸收曲线(图3)。图3的红外吸收一端表示出, 火石及重火石玻璃的红外吸收极限波长 λ , 较冕玻璃为大, 这是由于火石及重火石玻璃是以氧化铅作为主要组成者, 而氧化铅的分子量 M 较大的缘故。但在紫外吸收一端则由轻原子硅、硼作为主要组成者的冕玻璃的吸收极限波长 λ , 较由重原子铅作为主要组成者的火石及重火石玻璃为小, 这可用原子半径的大小来解释。由于玻璃内部的能态一般不是尖锐的能级而是有一定宽度的能带, 而且组成玻璃的各种氧化物由本身的能

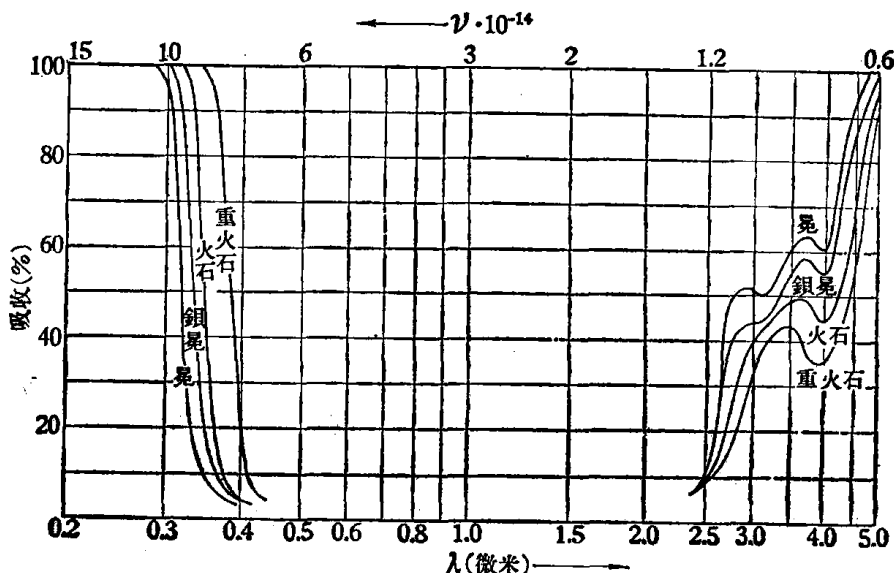


图3 四种光学玻璃的吸收曲线

带相互交错重叠着,所以这红外、紫外的吸收极限不是尖锐而是斜坡式的。

在伦琴射线波段,色散公式经略加修改仍是合用.在这波段里很容易证明,折射率 n 一般略小于 1,但遇到入射线的频率与内壳层电子例如 k 电子的能级相同时仍有共振吸收和反常色散(图 4)。

这色散现象是否出现于 γ 线波段?近年来的试验指出,原子核对 γ 射线也有共振吸收,这样看来在 γ 线波段也会有反常色散了。

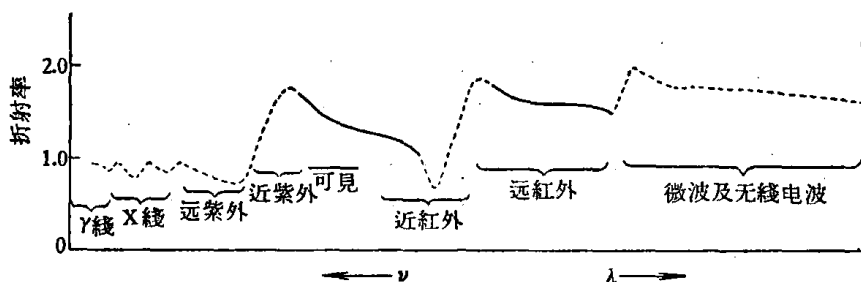


图 4 玻璃在各波段的折射率

从光学材料的色散及吸收研究中可以清楚地看出各波段对物质的相互作用,从此使人们对物质各组成部分间的相互联系及其外层内层的能量及跃迁增加了认识。

(2) 在物质的基本形态方面

在玻璃的结构方面各国学者做了许多工作.例如利用红外吸收和反射光谱、X 射线散射和衍射、各波段的折射、相分析、荧光分析等来研究玻璃结构。

学者们说玻璃内的原子排列是象网络那样结在一起的,即所谓网络说;又说玻璃里在微观区域是有序的,这就是所谓晶子说;另有胶体说、高分子说、集合体 (aggregate) 说等;也有从配位数及阴阳离子半径比例去研究玻璃的生成.物质的结合力主要可分以下四个类型:

(a) 依靠范德瓦尔斯力结成了分子点阵;

(b) 离子键的结合,就是阴阳离子相互吸引;

(c) 共价键的结合, 就是两个原子核所具有的共同电子把它们结合在一起;

(d) 金属型的结合, 价电子从原子核分离后留下了阳离子点阵,自由的诸价电子围绕着这些点阵,使点阵具有强度。

当然某一种物质也可由不同类型的结合力同时并存地结合起来。可用图 5 来表示。

玻璃态是由分子点阵、离子键及共价键单独地或混合地产生的。一般说来它是绝缘体。通过分子点阵结合而成的玻璃可拿固体氧作典型。单纯的共价键或单纯的离子键容易成为晶体,例如硅、锗或碱金属卤化物;但共价键与离子键混合在一起则容易成为玻璃,石英就是例子。绝缘体的电子被束缚着,经熔融后冷却,一般能透可见光,但吸收紫外光和红外光,有关过程已在光性方面叙述。半导体如硅、锗等对可见光是不透明的或只是部分透明的,但却能让红外射线透过。一般半导体的折射率都较高,硅、锗的折射

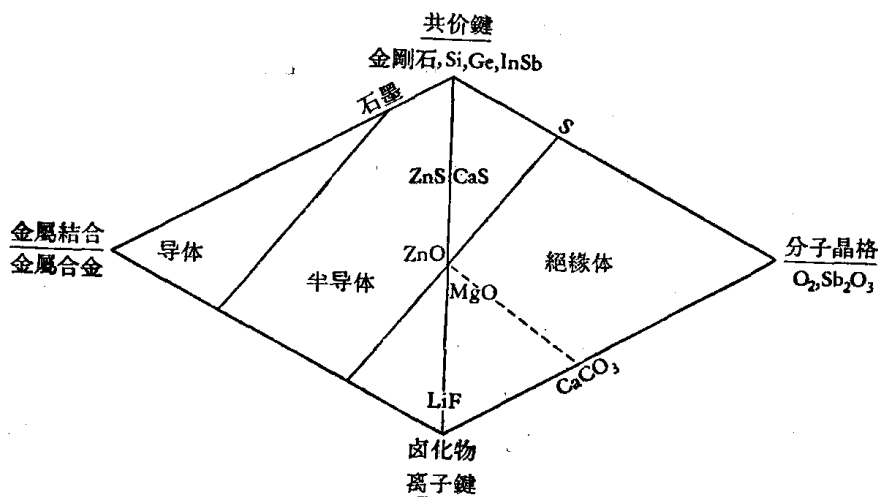


图 5 物质的四种结合力及其典型晶体

率在 3—4 之间,科学家曾用共价键导致较大的极化来解释。金属型结合的导体则含有大量自由电子, 这些自由电子反射大部分的人射光,产生所谓金属光泽。以上看到了结合力类型与绝缘体、半