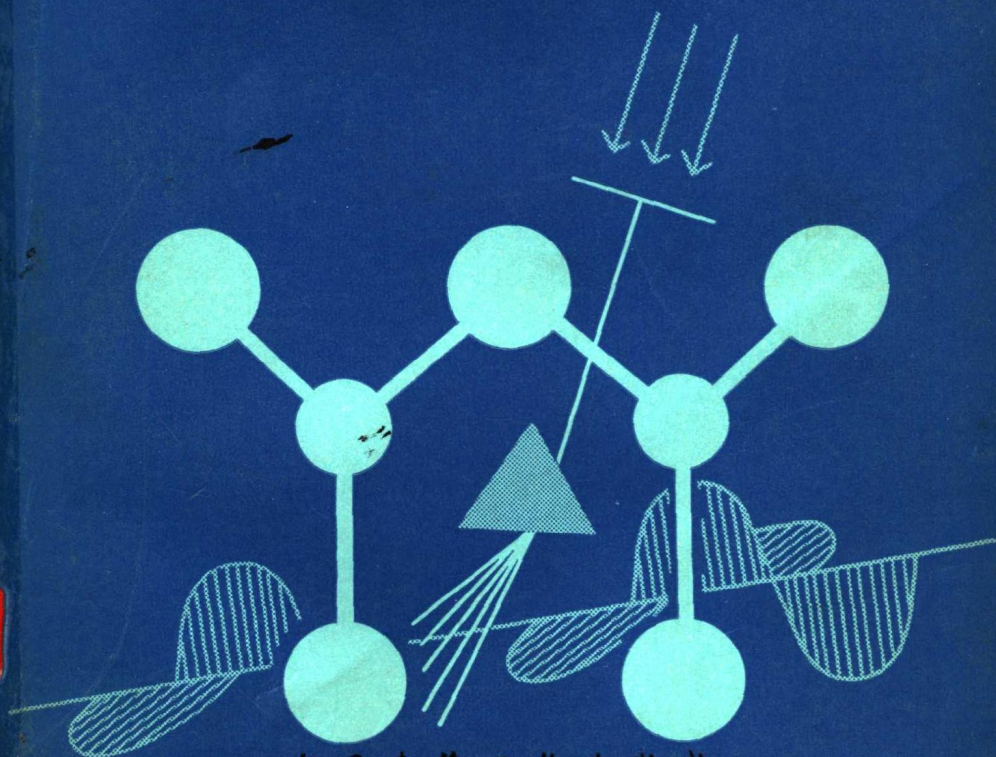


BO LI YU DIAN CI
FU SHE DE XIANG
HU ZUO YONG

玻璃与电磁辐射 的相互作用



中国建筑工业出版社

玻璃与电磁辐射的相互作用

友泽实 R·H·多尔马斯 编

金 刚 王广阳 陆 坚 译

刘时衡 张福初 肖绍展 校

中国建筑工业出版社

本书是美国科学出版社出版的《材料科学与工艺学论文集》第12卷《玻璃与电磁辐射的相互作用》。全书由六个独立篇章组成，分别论述玻璃中的光吸收、光致变色、反常双折射、光散射、共振（电子自旋、核磁与核伽马三种）现象以及介电特性。内容侧重玻璃结构理论和实验技术原理，但第二章及第一、四章则分别对六十年代发展的光致变色玻璃以及七十年代发展的纤维光波导用超纯玻璃的生产有重要参考价值。

本书可供玻璃科学研究人员、高等院校有关专业的教师或高年级学生参考。

TREATISE ON MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY
VOLUME 12
GLASS I, INTERACTION WITH ELECTROMAGNETIC
RADIATION
ACADEMIC PRESS—1977

* * *

玻璃与电磁辐射的相互作用

金 刚 王广阳 陆 坚 译
刘时衡 张福初 肖绍展 校

*
中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

*
开本：850×1168毫米 1/32 印张：11⁹/₁₆ 插页：1 字数：310千字

1981年12月第一版 1981年12月第一次印刷

印数：1—1,750册 定价：1.50元

统一书号：15040·4077

序

对玻璃的科学认识已落后于对聚合物、金属和晶态陶瓷之类其他工程材料的认识了。第二次世界大战后不久以及五十年代曾经出现过对后述一类材料基础研究的热潮，结果是人们对它们的点阵和微观结构与其性质间的关系的认识大大加深了。在这样一个黄金时代，玻璃并未能取得应有的成果，这也许是因为玻璃太复杂而且特征又不怎么明显的缘故。不过，在最近十五年中，对玻璃的基础研究已有了明显的增加。

上面谈到的这些差别明显地表现在：五十年代和六十年代初期写出的金属和晶态陶瓷的书籍仍然继续用于课堂教学和实验室。另一方面，论述近代玻璃的书籍却寥寥无几（《玻璃科学》R·H·多尔马斯，1973），且还是十五年前或二十年前所著的。

为了用文字记录下快速增长的玻璃的新知识，我们开始着手编辑一套玻璃科学述评文集丛书。本书则集中介绍电磁辐射与玻璃的相互作用。由于纤维光学、激光器、电子学、光敏性和许多其他领域中应用的推动，正在进行大量的研究工作，以更好地了解光和电与玻璃的相互作用。

谨向曾经鼓励我们编写此书的《材料科学与工艺论文集》的编者H·赫尔曼（Herbert Herman）教授以及关心和帮助过我们的科学出版社深致谢意。我们希望本书将发挥其作用，而本书各章的笔者将由此而获得应有的荣誉。

各章作者介绍

- 引 论** R·H·多尔马斯 (Doremus)
纽约 莱塞勒工艺学院材料工程研究室
- 第一章** G·H·西格尔 (Sigel)
华盛顿特区 美国海军研究试验室
- 第二章** R·J·阿奥乔 (Araujo)
纽约 康宁玻璃公司研究与发展试验室
- 第三章** 高森竹志
纽约 国际商业用机器公司华生研究中心
友泽实
纽约 莱塞勒工艺学院材料工程研究室
- 第四章** J·施罗德 (Schroeder)
伊利诺斯 化学科学学院化学系和伊利诺斯大学材料研究试验室
- 第五章** P·C·泰勒 (Taylor)
华盛顿特区 美国海军研究试验室
- 第六章** 友泽实
纽约 莱塞勒工艺学院材料工程研究室

目 录

序

各章作者介绍

引论.....	1
第一章 玻璃的光吸收	4
I. 引言	4
II. 紫外光吸收	8
III. 可见光吸收	34
IV. 红外吸收	65
V. 结语	85
参考文献	86
第二章 光致变色玻璃	94
I. 引言	94
II. 均相玻璃	94
III. 玻璃中的微晶悬胶体	99
IV. 含卤化银的玻璃	104
参考文献	126
第三章 氧化物玻璃的反常双折射	128
I. 引言	128
II. 定义和实验方法	129
III. 单相玻璃和冻结应变引起的双折射	131
IV. 玻璃中的分相和冻结应变引起的双折射	132
V. 玻璃中的分相和微观结构双折射	135
VI. 析晶作用和光学各向异性	148
VII. 磷酸盐玻璃中的链状结构和双折射	154
VIII. 微孔性玻璃和微观结构双折射	156
IX. 结语和结论	158
参考文献	159

第四章 玻璃的光散射	161
I. 引言	161
II. 理论基础	164
III. 实验装置和实验方法	182
IV. 结果——讨论	184
V. 结语和结论	221
参考文献	223
第五章 玻璃中的共振效应	228
I. 引言	228
II. 磁共振的和穆斯堡尔谱的分析	231
III. 玻璃中的电子自旋共振	238
IV. 玻璃中的核磁共振	262
V. 玻璃中的穆斯堡尔谱学	281
VI. 结语	285
参考文献	288
第六章 玻璃的介电特性	292
I. 引言	292
II. 基本知识	298
III. 实验观察	306
IV. 已提出的各种机理	318
V. 讨论	333
VI. 结语	353
参考文献	353
名词索引	357

引 论

许多世纪以来，玻璃的透明度和颜色一直是它的最有价值的性质。事实上，如果我们不愿依据成本来评价材料的话，那么玻璃仍然是最受欢迎的材料，这是因为它们容易按各种形状和任意结构成型，玻璃又十分美观，而它们的颜色、折射率和半透明度还具有多变的特性。

古代的玻璃制造者早就知道如何加入一定的化合物和粗略地控制熔化温度来改变其制品的颜色和透明度。G·西格尔博士在“玻璃的光吸收”一章中，对玻璃颜色和其紫外与红外辐射的吸收的现代知识作了总结。为研究晶体材料而发展起来的电子激发概念和振动光谱学已成功地应用于玻璃，有力地指出了玻璃中虽不存在原子排列的长程有序性，但其原子结构的近程有序性却与晶体的十分相似。西格尔是攻读物理学的，近年来在华盛顿特区海军研究实验室工作，在那里他对玻璃的紫外吸收、缺陷中心和辐射损伤的光学效应的研究是很有名望的。

康宁玻璃公司以玻璃材料为基础提出了许多富有想象力的新材料和新应用。其中有微晶玻璃和各种光敏玻璃。经受光的辐照而改变其光吸收的玻璃称为光致变色玻璃，此种玻璃在康宁玻璃公司的R·阿奥乔博士所写的一章中介绍。阿奥乔博士在康宁公司积极参与了光致变色玻璃，尤其是那些掺有沉淀的卤化银微粒的光致变色玻璃的研制工作。在该章中，他叙述了上述光致变色玻璃和其他光致变色玻璃的形成以及由于光的辐照引起吸收和褪色的机理。

光的双折射是由固体材料中各向异性的微观结构单元引起的、或可能是由于在冷却过程中经受应力导致的弹性应变引起的。高森博士和友泽实教授在《氧化物玻璃的反常双折射》一章

中，总结了近期有关玻璃双折射的新实验和由上述原因引起的玻璃中双折射的见解。高森博士在国际商用电子计算机研究中心任职，他在该处的工作与玻璃的热机械加工有关。

固体中的光散射起因于在光波长两个数量级范围内的折射率变化。因此光的散射很适于用来研究玻璃中的分相和密度差。分相会影响玻璃的化学、电学和光学性质。它是制造Vycor^①高硅氧玻璃的第一步。由于玻璃组分的流动能力随着玻璃的冷却而减小，因而玻璃在低温下的密度差就反映了冻结于玻璃中的高温成分的涨落。通过光散射对这些性质所作的研究现状由现在伊利诺斯大学化学系工作的J·施罗德博士在第四章“玻璃的光散射”中作了概述。施罗德博士曾在华盛顿特区天主教大学的玻璃态实验室为他的物理博士学位进行过研究。他在那里对玻璃中的涨落、松弛和光散射作了许多研究工作。

电磁共振技术已被用来研究固体结构的许多方面。核磁共振能揭示出铅玻璃和硼酸盐玻璃中离子的配位数，而穆斯堡尔光谱学则显示出玻璃的各种离子的配位数和聚集态。电子自旋共振对于研究玻璃的缺陷中心是很有价值的。这些共振技术由海军研究实验室的泰勒博士在第五章“玻璃中的共振效应”中作了讨论，他在布朗（Brown）大学攻读学位和在海军研究实验室工作中都利用共振技术对玻璃进行了研究。

玻璃在作为绝缘材料、玻璃电极和电介质时，它的电学性质是很重要的。已对玻璃的介电损耗作了广泛的研究，主要的结果是，存在一个损耗峰，其活化能和电传导的活化能相同。玻璃中也存在有一种类似的机械损耗。对于这种介电损耗提出了许多理论，并且由友泽教授汇集在第六章“玻璃的介电特性”中。此外，他简述了有关这种损耗的一种新理论，用以克服先前提出的理论的缺陷。

书中各章的共同论题是电磁辐射与玻璃的相互作用。正如上面概括性的描述中所指出的，可以利用这种相互作用作为探测手

① 一种高硅氧玻璃（含 SiO_2 96%，其余主要是 B_2O_3 ）的商品名称。——译者

段来研究玻璃的结构,同时满足人们对玻璃的科学好奇心,而且这几种相互作用也都具有能直接应用的重要性。这两方面的内容都将在各章中得到说明。

本书着重介绍氧化物玻璃,因为它们是迄今在商业上最重要的玻璃,并且得到最广泛的研究。把上面描述的工作应用到其他玻璃,尤其是非氧化物玻璃中还没有把握。因为它们的化学性质完全不同,非氧化物玻璃有硫酸盐、硝酸盐、简单有机化合物和聚合有机化合物以及无定形金属合金等各种玻璃。

选择性地谈几本一般性的玻璃书籍会有助于指导读者学习到更多的有关玻璃其他方面的知识。霍洛韦(Holloway, 1973)著的《玻璃的物理性质》一书介绍了玻璃的原子结构和某些性质。莫里(Morey, 1954)的《玻璃的性质》一书和肖尔茨(Scholz, 1965)的《玻璃》一书对玻璃的性质作了有益的总结。多尔马斯(1973)的《玻璃科学》和派伊(Pye, 1972)等编辑的《玻璃科学引论》则论述了玻璃的科学研究。

道格拉斯(Douglas)和弗兰克(Frank, 1972)的《玻璃制造史》以一种别致的方式把玻璃的技术和工艺综合起来。在艾特尔(Eitel, 1975)编著的《硅酸盐科学》卷七中,广泛罗列了1962~1972与玻璃有关的文献资料。J·D·麦肯齐(Mackenzie, 1960~1964)编著的三卷《玻璃态概况》包括了到1964年为止的玻璃科学许多方面的述评文章。下列各章中则给出了更专门的参考资料。

参 考 文 献

- Doremus, R. H., (1973). "Glass Science." Wiley, New York.
Douglas, R. W., and Frank, S. (1972). "A History of Glassmaking." Foulis, Henley-on-Thames, England.
Eitel, W. (1975). "Silicate Science." Vol. 7. Academic Press, New York.
Holloway, D. G., (1973). "The Physical Properties of Glass," Wykeham Publ., London.
Mackenzie, J. D. (ed.) (1960-1964). "Modern Aspects of the Vitreous State," Vols. I to III. Butterworths, London.
Morey, G. W., (1954). "The Properties of Glass," 2nd ed. Van Nostrand-Reinhold, Princeton, New Jersey.
Pye, L. D., Stevens, H. J., and LaCourse, W. C. (1972). "Introduction to Glass Science." Plenum Press, New York.
Scholz, H. (1965). "Glass." Vieweg, Braunschweig, Germany.

第一章 玻璃的光吸收

I. 引言

从古至今,各种玻璃的透明度和颜色大概一直是它们最吸引人的物理性质。对于诸如各种窗玻璃、透镜、容器、滤光片、激光器、波导之类的光学应用而言,成功地使用各种玻璃,常常取决于精确地控制材料在所选择的波长范围内的透明度,因此也就取决于对材料光学性质的透彻认识和对各种吸收过程的充分理解。本章将综评各种无机玻璃(主要是氧化物玻璃)在紫外、可见和红外光谱区内所测量的光吸收。重点放在材料的性质上面,不过只要有可能也将提及它们的应用。由于玻璃的光学性质与玻璃的结构和组成密切相关,所以注重的是玻璃网络内化学键、对称性和配位数与所观测的光学性能的关系。本文既讨论玻璃的本征吸收机理也介绍其他吸收机理。例如,通过有选择地掺杂过渡金属以得到所要求的颜色或者由于痕量杂质的存在而引起的吸收。与此同时,避开了详细的理论处理,以利讨论各种吸收机理。对玻璃光学性质有参考价值的近期评述文章包括王(Wong)和安吉尔(Angell)(1971)的、克雷德(Kreidl)(1972)的以及克兰斯(Kranse)(1974)的论述。此外还有,西蒙(Simon)(1960)关于玻璃的红外吸收的述评,韦尔(Weyl)(1951)关于有色玻璃的早期著作,贝茨(Bates)(1962)和班福德(Bamford)(1962b)关于玻璃中配位场理论和过渡金属离子光谱的评述,佩特克(Patek)(1970)和斯尼泽(Snitzer)(1966)关于玻璃激光器的文章,其中评述了各种基质玻璃中稀土离子的光吸收。

通过沃伦 (Warren) 及其合作者 (1936, 1938) 以及随后的许多学者用 x 射线衍射进行的研究, 已完全确定玻璃中存在近程有序性。厄纳斯 (Urnes) (1960) 提供了一篇关于玻璃 x 射线衍射研究的杰出论文。随着本章内容的深入展开, 玻璃网络中基本结构单元, 例如硅酸盐玻璃中的 SiO_4 四面体单元和硼酸盐玻璃中的 BO_3 的三角体单元, 以及它们连接的方式在很大程度上决定了玻璃中测得的本征光吸收这一点变得更加清楚了。由于玻璃不存在长程周期性, 这样就无条件地保证了它的光学各向同性。因此, 玻璃结构的知识对于从理论上解释玻璃的光吸收至关重要。

A. 测量方法和光谱单位

测量光吸收的最一般方法是使用双光束光栅或棱镜型扫描单色仪, 后者能将待测样品的光吸收与标准样品相比较。为了测量各种材料 (例如纤维光学级的块状玻璃) 的极低光损耗, 最近发展了激光量热学技术 (里奇 (Rich) 和平诺 (Pinnow), 1972; 怀特 (White) 和米德温特 (Midwinter), 1973; 斯科尔尼克 (Skolnik), 1975; 哈斯 (Hass) 等人, 1975)。该方法是, 当光束通过绝热样品时, 测量该样品上升的温度, 然后把它与对入射激光的波长的光吸收联系起来。不管使用什么方法, 在均匀无源材料中的光吸收以简单的几个术语即可了解。光通过厚度为 x (厘米) 的材料的衰减由下式给出:

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (1)$$

式中 I 是透射光强, I_0 是入射光强, 而 α 为 (线性) 吸收系数, 以 厘米^{-1} 为单位表示。吸收系数一般与光的波长和温度两者有关, 它唯一地确定光吸收的强度。在高纯氧化物玻璃中 α 值的范围约在 $10^5 \sim 10^{-5} \text{厘米}^{-1}$ 。

分光光度计能够以百分透过率 $[(I/I_0) \times 100]$ 或光密度形式来记录吸收, 光密度 (OD) 由下式确定:

$$\text{OD} = \log_{10}(I_0/I) \quad (2)$$

例如：10%的透过率相当于1光密度(OD)的吸收，而1%的透过率则相当于2光密度(OD)的吸收。

吸收系数 α 与光密度单位的关系由下式给定：

$$\alpha = \ln(I_0/I)/x = 2.303(OD)/x \quad (3)$$

最后，由于光波导技术的影响，现在以分贝(dB)为光损耗的单位应用得更为普遍了，dB与OD的关系简单表示为：

$$10\text{dB} = 1\text{OD} \quad (4)$$

光学纤维损耗通常以分贝/公里为单位来表示。要注意衰减单位OD和dB只有当材料厚度确定时才有意义。

实际中也会遇到表面的反射损耗。对双光束光学系统来说，在样品光束和参考光束中使用两个不同厚度的样品就很容易消除这类损耗。在单光束光学系统中，也可使用几个不同厚度的样品把固定的表面反射损耗的影响同与厚度有关的吸收区分开来。在光吸收极强的区域，反射本身被用于测定 α 值，强反射带总是与强吸收区相对应。这一点通过检验复折射率 $\bar{n} = n - ik$ 的电介质中光垂直入射时的反射率和吸收的表达式即可断定，式中 n 为实部（折射率），而 k 则为虚部。这种介质中光束的衰减与方程式(I)间的关系由下式表达：

$$I = I_0 \exp(-4\pi k/\lambda)x = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (5)$$

在第一个表面垂直入射的反射率 R 由下式给出：

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (6)$$

在强吸收区， k 值很大， R 变成相当大的分数，所以吸收很大时，可期望有高的反射率。

用克雷默斯-克罗尼哥(Kramers-Kronig)分析法(克雷默斯1929; 克罗尼哥, 1926; 鲍威尔(Powell)和斯派塞(Spicer), 1970)能从反射率数据推导出吸收系数和折射率。这可以由在宽广能量范围上积分反射率来完成。该方法通常用于玻璃吸收限以外的远红外和紫外光谱区。

玻璃中一定浓度的溶解杂质造成的光吸收强度通常用(摩尔

的)消光系数 ε 来表示, ε 与光密度的关系为:

$$\varepsilon = OD[M]x \text{ (升/摩尔-厘米)} \quad (7)$$

式中 $[M]$ 为吸收离子的浓度, 以克-摩尔/升为单位表示, x 是厚度。在本文中, 当引用 ε 值时, 把升/摩尔-厘米 这个单位略去了。

玻璃中的光吸收是作为波长或入射光子能量的函数来测量的。可见光波长与人眼的灵敏度范围相符, 即近似于 $0.4 < \lambda < 0.7$ 微米。遗憾的是不同作者选择的单位各不相同。测量波长所用的单位有: 微米, 毫微米和埃, $1 \text{ 毫微米} = 10 \text{ 埃} = 10^{-3} \text{ 微米}$ 。能量 E 与波长的换算为 $E \text{ (电子伏)} = 1239.8 / \lambda \text{ (毫微米)}$ 。能量和频率的单位最好是用于数据分析中。例如用于能级间跃迁的赋值, 不过光谱仪一般提供的都是波长测量。由于能量(或频率)与波长成反比, 所以另一种主要用于红外区的单位是:

$$\text{波数 } \nu \text{ (厘米}^{-1}\text{)} = 1 / \lambda \text{ (厘米)}$$

例如, 钠 D 线的位置可以表示为: $5893 \text{ 埃} (\text{\AA})$ 、 589.3 毫微米 、 $0.5893 \text{ 微米} (\mu\text{m})$ 、 2.102 电子伏 (eV) 或 16.967 厘米^{-1} 。本文中大部分均使用微米和电子伏作单位, 但由于图表是从原始参考文献复制的, 因此还包含有上面提到的各种单位。

B. 玻璃的一般光谱特性

普通的氧化物玻璃如硅酸盐玻璃、磷酸盐玻璃和硼酸盐玻璃, 在可见或近红外光谱区内都典型地呈现出一个吸收的极小值。价带-导带跃迁之类的电子过程, 是造成在紫外光谱区观察到的高能吸收截止现象的原因。在红外光谱区内, 低能截止则由玻璃中强烈的分子和原子振动所产生。可见光谱区内的光吸收是由于玻璃的电子吸收和振动吸收限的尾部加上杂质作用, 例如过渡金属离子及 OH 离子的综合作用所造成的。图 1 表明一对含铈与不含铈的商品铅硅酸盐玻璃的典型吸收光谱(埃文斯(Evans)和西格尔, 1975)。虚线表示吸收限的外推线。这种玻璃中的可见光吸收主要是由杂质引起的。铈使玻璃的紫外吸收边产生明显

的位移，并使该种玻璃呈淡黄色。最近为纤维光学应用而制备高纯石英玻璃的研究工作表明，在 $0.8\sim 1.1$ 微米范围，可使吸收系数小于 10^{-5} 厘米 $^{-1}$ ，这样氧化物玻璃便成为所有光学材料中最透明的了。

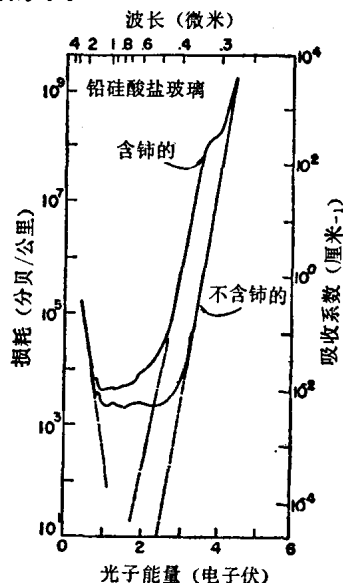


图 1 氧化物玻璃的典型光谱透射曲线这种曲线显示出在可见和近红外光谱区的高能电子吸收限与低能振动吸收限以及杂质吸收。这些数据取自含氧化铈和不含氧化铈的商品铅硅酸盐玻璃（引自埃文斯和西格尔，1975）

限于篇幅，很自然地必须对本章的内容作一定限制。只把重点放在评述硅酸盐、硼酸盐和磷酸盐这几种玻璃的数据上。本文略去了与辐射效应和光致变色机理有关的光吸收。只是扼要论述玻璃中稀土离子的吸收光谱，但是提供了大量参考文献以备那些想详细地探索这个问题的读者之用。最后，关于玻璃的折射率和色散问题，虽然它们与玻璃的光吸收性质也有关系，但在本文中并没有谈到。

II. 紫 外 光 吸 收

过去几年中，高纯玻璃的获得及其应用推动了对玻璃紫外吸收研究工作的开展。杂质阳离子的强吸收，特别是那些与过渡金

属如铁、铬和铜有关的杂质阳离子的强吸收，往往决定了大多数商品玻璃的近紫外吸收，掩蔽了基本吸收限的本征吸收尾部。因此，高纯材料对于紫外光谱学的玻璃是绝对必要的。

史蒂维尔斯(Stevens)(1947)首先提出，某种氧化物玻璃的本征吸收限与该玻璃网络中氧离子的价电子跃迁至激发态相对应。假定参与强化学键中的电子需要较高的能量(即更短的波长)才能激发。对于简单的玻璃形成氧化物，史蒂维尔斯预言吸收限按 B_2O_3 、 SiO_2 、和 P_2O_5 的次序向短波方向位移，它们分别相应于在这些材料中测得的实验值0.17微米、0.16微米和0.145微米。但是，如果引进了网络修饰剂碱离子或碱土离子，它们产生单键合的(非桥连)氧(NBO)离子，则玻璃形成网络就会破坏，于是网络的化学键平均强度将下降，而电子激发也只需要较低的能量。键的普遍削弱本身就表明紫外吸收边应向长波方向位移。

近几年来，关于二元的碱玻璃和碱土氧化物玻璃紫外吸收的测量倾向于证实史蒂维尔斯早期的许多概念。然而科德斯(Kordes)和沃斯特(Worster)(1959)观察到硼酸盐玻璃与硅酸盐玻璃相比，透射的波长更短。现在根据布雷(Bray)及其合作者(1960, 1963)进行的核磁共振研究工作可知，由于加入碱性氧化物，硼与氧是呈四配位的，因此在透明度更高的硼酸盐玻璃中消除了非桥氧离子的产生。肖尔茨(1959)，汉斯勒(Hensler)和莱尔(Lell)(1969)，西格尔(1971)都在高纯的硅酸盐与掺碱硅酸盐玻璃中观察到紫外吸收限如预期的那样发生位移。另一方面，在磷酸盐玻璃中，科德斯和尼德尔(Nieder)(1968)通过增加碱或碱土含量，使玻璃中的成键作用发生变化，从而在这类玻璃的紫外吸收限显出往返移动的现象。一般说来，必须考虑到因组成改变而引起的结构重新排列，故可以断定，氧化物玻璃紫外吸收限位置的预测明显地比史蒂维尔斯想像的复杂得多。

4. 硅 酸 盐 玻 璃

硅酸盐玻璃的紫外吸收主要由三个原因引起：

(1) 硅—氧网络的电子激发而产生的本征吸收。

(2) 引进网络修饰剂阳离子和(或)网络形成剂阳离子所引起的吸收。

(3) 存在杂质,特别是存在过渡金属离子的荷移光谱所引起的吸收(西格尔,1973,1974)。

下面将依次论述上述三种原因。

1. 二氧化硅

石英玻璃和结晶 α 石英均由硅原子与四个氧原子呈四面体键合组成,每个氧原子为两个上述的 SiO_4 四面体所共有(桥连)。在这两种材料中, Si-O 的键长大致为 $1.6\text{\AA}$ 。结晶 α 石英的 Si-O-Si 键角为 144° 。贝尔(Bell)和迪安(Dean)(1966)发现,在建立石英玻璃模型时,由于考虑到适当的限制,例如密度、熵、化学计量比和成键等因素,而获得的键角分布平均值为 150° 。最近,莫兹(Mozzi)和沃伦(1969)提供的关于玻璃态石英的X射线衍射数据证明, Si-O-Si 键角变化范围为 $120^\circ\sim 180^\circ$,在 144° 具有最大值,同时康纳特(Konnert)和卡尔(Karle)(1972)的数据证明了有序化超出20埃的可能性。可以用这种结构资料来理解二氧化硅的电子吸收。

石英玻璃的紫外截止波长 λ_0 位于真空紫外光谱区0.16微米(8.0电子伏)附近,超过该波长的光就会被吸收掉。这种吸收限是由于 Si-O 网络中的价带电子激发到如激子能级的或导带能级的未占有的高能态所致。吸收强度不仅取决于价带中占有态的、导带中未占有态的和禁带中未有态这三者各自的密度^①,而且还与初态到终态的跃迁几率有关,其中禁带中未占有态即在导带和价带之间的能量 E_g 内。对于大多数绝缘体来说,由这种激发造成的吸收光谱在短波区域是一个连续的强吸收光谱,其边缘有一陡的吸收限,在吸收限外材料比较透明。

激子能级[德克斯特(Dexter)和诺克斯(Knox),1965;诺克

① 原文此处有漏缺,意思含混。——译者