

郑国培 编著

有色

YOUSE

光学

GUANG

玻璃

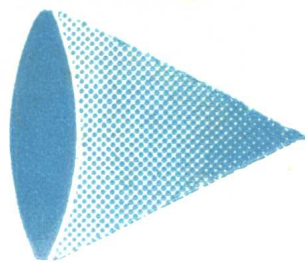
XUEBOLI

及其

JIXIYIN

应用

GYONG



有色光学玻璃及其应用

郑国培 编著

轻工业出版社

内 容 简 介

本书是我国有色光学玻璃研究和生产成果的总结。讨论了有色光学玻璃的着色理论和各种着色剂的着色情况，介绍了各种有色光学玻璃的化学组成和光谱特性；叙述了有色光学玻璃在各方面的应用；列出了玻璃的物理、化学性能和世界各国有色光学玻璃牌号对照。

本书可供从事光学玻璃或颜色玻璃的工作者参考，也可作为高等院校玻璃专业师生的教学参考书。对从事玻璃生产和研究的工程技术人员本书有大量的实践成果可供参考；对应用光学玻璃材料的人员，本书有大量完整的性能数据，是一本有价值的手册性工具书。

有色光学玻璃及其应用

郑国培 著

轻工业出版社出版

(北京广安门内大街15号)

轻工出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092毫米 1/32 印张：12¹⁴/₁₆ 字数：271千字

99年7月 第一版第一次印刷

印数：1—2,000 定价：7.90元

ISBN7-5019-0698-3/TS·0463

前 言

有色光学玻璃又称滤光玻璃或滤色镜，是重要的光学材料，在工农业、科学技术和国防军工方面有广泛的应用。但直到目前为止，还缺少一部比较系统的论著。著者总结了我国有色光学玻璃研究和生产成果，同时参考国外在这方面的研究资料，写成了一本比较系统的有色光学玻璃专著。

本书共有六章，前三章着色理论、光谱特性计算和着色剂，是研究有色光学玻璃的理论基础，了解这些知识是非常必要的。第四、五章是介绍各种有色光学玻璃的化学组成，光谱性能、特点和玻璃的生产工艺和质量检验。这部分对有色光学玻璃的生产和选用很有参考价值。第六章讨论了玻璃在各方面的应用原理和实例。书末又附录玻璃的物化性能，各国玻璃牌号对照，这对使用有色光学玻璃的人员将是很有用的参考材料，能使用户合适选用和正确使用。理论、实践和应用三部分的结合使本书成为有色光学玻璃比较全面和系统的专著。

有色光学玻璃的一般理论、结构、生产工艺和质量检验许多方面与无色光学玻璃相似，凡是相似部分本书不再叙述，读者如有必要了解，可阅读有关的专门著作。

本书在编写过程中得到胡匡薰、贺仪雍、张序民、赵若浩等同志的帮助，在此向他们表示衷心的感谢。

由于编著者水平有限，书中错误在所难免，希望读者提出宝贵意见，以便改正。

编著者

目 录

第一章 玻璃的着色理论.....	(1)
第一节 离子着色理论.....	(1)
一、配位场理论.....	(3)
二、配位场强度 Δ	(11)
三、八面体的畸变.....	(13)
四、吸收带的位置和玻璃组成关系.....	(14)
第二节 金属胶体着色理论.....	(17)
一、金属胶体着色理论.....	(18)
二、金属胶体着色的实例.....	(22)
第三节 半导体着色机理.....	(25)
一、玻璃的光吸收限.....	(26)
二、光吸收随温度的移动.....	(27)
三、固溶体的形成.....	(28)
第四节 非金属元素及化合物着色机理.....	(30)
参考文献.....	(31)
第二章 光谱特性的表示和计算.....	(32)
第一节 光谱透过和吸收.....	(32)
一、透过率、光密度和吸收系数.....	(32)
二、光谱透过曲线和吸收曲线.....	(35)
三、玻璃厚度与透过率的关系.....	(37)
第二节 色度坐标和色坐标图.....	(38)
一、玻璃的颜色.....	(39)

二、色度坐标和色坐标图.....	(40)
第三节 色温.....	(46)
一、色温的基本概念.....	(46)
二、色温变换和变换能力.....	(48)
第四节 光谱特性的表示.....	(50)
一、选择性吸收有色光学玻璃.....	(51)
二、截止型有色光学玻璃.....	(54)
三、中性灰有色光学玻璃.....	(56)
第三章 玻璃的着色剂.....	(61)
第一节 过渡金属.....	(61)
一、钛.....	(61)
二、钒.....	(68)
三、铬.....	(76)
四、锰.....	(87)
五、铁.....	(95)
六、钴.....	(104)
七、镍.....	(109)
八、铜.....	(115)
第二节 稀土金属.....	(119)
一、铈.....	(121)
二、镨.....	(126)
三、钕.....	(127)
四、钐.....	(129)
五、铈.....	(130)
六、铽.....	(134)
第三节 钨、铂、铑和钕.....	(136)
一、钨.....	(136)

二、铂.....	(138)
三、铑.....	(140)
四、铀.....	(142)
第四节 金和银.....	(144)
一、金.....	(144)
二、银.....	(146)
第五节 硫、硒和碲.....	(146)
一、硫.....	(146)
二、硒.....	(149)
三、碲.....	(151)
第六节 着色离子的氧化还原平衡.....	(151)
一、一种变价离子的氧化还原平衡.....	(151)
二、几种变价离子的氧化还原平衡.....	(154)
第七节 多种离子组合着色.....	(156)
一、互不影响的离子组合着色.....	(157)
二、互相影响的离子组合着色.....	(158)
参考文献.....	(161)
第四章 有色光学玻璃品种.....	(166)
第一节 选择性吸收有色光学玻璃.....	(166)
一、黑色透紫外玻璃.....	(166)
二、紫色玻璃.....	(169)
三、蓝色玻璃.....	(172)
四、绿色玻璃.....	(178)
五、黄色玻璃.....	(183)
六、茶黄色玻璃.....	(185)
七、透红外玻璃.....	(187)
八、防护玻璃.....	(190)

九、钡玻璃和锶钡玻璃.....	(192)
第二节 截止型有色光学玻璃.....	(194)
一、无色紫外截止型玻璃.....	(194)
二、黄色截止型玻璃.....	(203)
三、橙色截止型玻璃.....	(207)
四、红色截止型玻璃.....	(209)
第三节 近红外截止型有色光学玻璃.....	(213)
一、命名和光谱特性.....	(213)
二、CdSe-CdTe 固溶体着色.....	(216)
三、 Sb_2Se_3 着色.....	(220)
四、玻璃组成.....	(221)
五、半导体着色玻璃的显色.....	(221)
六、温度对半导体着色玻璃透过界限的影响.....	(224)
第四节 中性灰玻璃.....	(230)
一、命名和光谱特性.....	(230)
二、玻璃组成.....	(233)
第五节 吸热玻璃.....	(234)
一、命名和光谱特性.....	(234)
二、玻璃组成.....	(236)
三、物理性能.....	(237)
第六节 色温变换玻璃.....	(239)
一、命名和光谱特性.....	(239)
二、玻璃组成.....	(244)
三、变换能力.....	(244)
第七节 特殊用途的有色光学玻璃.....	(248)
一、天光滤光玻璃.....	(248)

二、红、绿、蓝三原色玻璃.....	(250)
三、黄、品、青三基色玻璃.....	(251)
四、视觉函数修正玻璃.....	(253)
五、电影看光镜.....	(256)
六、彩色胶片安全照明玻璃.....	(258)
七、带通滤光玻璃.....	(259)
第八节 玻璃的荧光和荧光玻璃.....	(264)
一、玻璃的荧光.....	(264)
二、荧光玻璃.....	(266)
参考文献.....	(267)
第五章 有色光学玻璃生产工艺和质量检验.....	(268)
第一节 原料和配料.....	(268)
一、对原料的要求.....	(268)
二、配料.....	(272)
第二节 玻璃熔炼.....	(274)
一、坩埚.....	(274)
二、玻璃熔炼的若干问题.....	(274)
第三节 玻璃成型、退火和显色.....	(276)
一、玻璃的成型.....	(277)
二、玻璃的退火.....	(277)
三、玻璃的显色.....	(277)
第四节 玻璃的质量检验.....	(278)
一、光谱特性测量.....	(278)
二、玻璃中气泡和结石检验.....	(282)
三、玻璃中条纹检验.....	(283)
四、玻璃的内应力测定.....	(284)
五、关于深色玻璃的质量检验.....	(285)

第六章 有色光学玻璃的应用	(287)
第一节 电影摄影和照相	(287)
一、胶片的感色性能	(287)
二、黑白摄影用滤色镜	(289)
三、彩色摄影用滤色镜	(294)
四、滤色镜的曝光倍数	(298)
第二节 生物科学摄影	(299)
一、显微摄影	(300)
二、荧光显微摄影	(301)
第三节 红外摄影	(309)
一、红外胶片	(309)
二、红外摄影用滤色镜	(310)
三、文件和艺术品的鉴别	(311)
四、医学红外摄影	(312)
五、红外发光摄影	(312)
六、黑暗中摄影	(313)
七、多光谱摄影	(314)
第四节 分光光度计	(314)
一、波长准确度及其检查方法	(315)
二、光度准确度及其检查方法	(316)
三、杂散光及其检查方法	(318)
第五节 电光源和光度测量	(319)
一、光辐射探测器	(320)
二、视见函数修正玻璃	(323)
三、光度测量	(325)
四、特殊光源照明	(327)
第六节 颜色科学	(330)

一、光电色度计和色差计.....	(330)
二、CIE标准光源.....	(335)
三、彩色电视.....	(342)
四、色温计.....	(343)
第七节 紫外科学.....	(345)
一、紫外荧光分析.....	(346)
二、紫外光度测量.....	(349)
三、无色紫外光学材料.....	(351)
四、紫外线防护玻璃.....	(353)
第八节 感光材料工业.....	(354)
一、感光仪.....	(354)
二、密度计.....	(356)
三、安全照明玻璃.....	(357)
第九节 国防和军事.....	(359)
一、红外夜视.....	(359)
二、红外自动报警.....	(361)
附录一 有色光学玻璃物理、化学性能表.....	(363)
附录二 透过率 ($T\%$) 与光密度 (D) 换算 表.....	(369)
附录三 CIE1931标准色度观察者光谱三刺 激值.....	(374)
附录四 不同波长上照明光源的能量分布 值.....	(376)
附录五 有色光学玻璃的色坐标值.....	(379)
附录六 中国-苏联-西德-日本有色光学玻璃对 照表.....	(384)

第一章 玻璃的着色理论

玻璃的着色理论是研究和讨论有色光学玻璃和颜色玻璃的着色机理、着色的本质、规律，影响着色的因素和预测着色的情况等。研究和发展着色理论，建立完整的着色理论对解释玻璃的颜色或光谱，对于发展新的品种有重要的作用。

由于着色元素种类很多，它们的着色本质和规律也不一样，没有一个完整的理论能解释所有着色元素的机理。根据着色元素的性质，玻璃的着色可分四类：

(1) 离子着色 着色元素在玻璃中以离子态存在，着色是由于电子在不同能级之间的跃迁所引起。

(2) 半导体着色 着色化合物在玻璃中以具有半导体性质的化合物（例CdS、CdSe、CdTe等）存在，着色是由于电子在满带和导带之间的跃迁所引起。

(3) 胶体着色 着色元素在玻璃中以胶体粒子存在，着色是由一定大小的胶体粒子对光的吸收和散射引起的。

(4) 非金属元素着色 玻璃中由于存在非金属元素S、Se、Te等，它们或以分子状态，或以化合物存在而引起着色。

4种着色情况，对应应有4种着色理论，即离子着色理论、半导体着色机理、胶体着色理论和非金属元素着色机理。

第一节 离子着色理论

离子着色在有色光学玻璃中占较大的比重。第一过渡元

素 (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu等), 内过渡元素 (Ce, Pr, Nd, Ho, Sm等) 和其它一些元素在玻璃中着色, 都是离子着色。这些元素在原子结构上有共同的特点: 都具有两个或三个不饱和电子层——最外层和次外层, 或最外层、次外层和外数第三层。它们的最外层 (或次外层) 的电子数相似, 核外电子填充在次外层的 d 轨道或外层第三层的 f 轨道。

过渡金属离子在许多溶液和固体中产生着色, 形成特征的吸收光谱。40多年前, 法杰斯 (Fajans) 对于过渡金属离子的着色提出了离子的变形和极化理论。他的概念是: 吸收光谱的产生是由于金属离子的电子受周围离子的相互极化作用的结果。后来, 魏耳 (Weyl) 详细地研究了玻璃的着色, 特别是证实了过渡金属离子的吸收光谱在玻璃和水溶液中很相似, 提出了较完整的着色理论, 主要点是:

1. 离子的光吸收决定于离子的价数、电子本身排列和周围环境的作用。最邻近离子的电场、性质、配位数和空间几何排列对着色是重要的。

2. 离子的着色随离子在玻璃中的配位类型而变化。可通过改变玻璃改良剂对金属离子的比例, 或者玻璃形成剂对金属离子的比例, 得到不同的六配位和四配位。

3. 过渡金属离子有时以玻璃网络离子存在, 有时以玻璃改良离子存在, 着色各不相同。

魏耳的理论在他的专著“颜色玻璃”^[1]中有详细的论述。但魏耳的概念基本上是定性的, 随着分光光度计的发展和广泛应用, 要测得比较精细的吸收光谱, 就需要提出更为精确, 能进行定量解释和计算的理论。

贝蒂 (Bethe)^[2]和范维克来 (Van Vlack)^[3]从

量子力学的分析，讨论了对称晶体场对自由离子部分充满能级的影响，后逐渐发展成配位场理论。它能比较详细地，完满地解释过渡金属离子在晶体和络合物中的能级分裂，光谱吸收和配位场对光谱吸收的影响。

1959年贝茨 (Bates)^[4]和库马(Kumar)^[5]首先应用配位场理论详细地研究了过渡金属离子在玻璃中的吸收光谱，成功地解释了光谱的一些特性。1962年班福德(Bamford)^[21]对配位场理论在颜色玻璃中的应用作了详细讨论。配位场理论逐渐被广泛用于解释金属离子在玻璃中的吸收光谱，成为目前应用较广的离子着色理论。

一、配位场理论

许多过渡金属化合物的X射线结构分析表明，过渡金属离子周围的阴离子是八面体或四面体配位的。配位场理论是计算过渡金属离子在最邻近的阴离子（配位体）作用下所引起的新的能级，电子在这些新的能级之间跃迁产生了吸收光谱。

电子在核外运动时，它的位置并不是只在一个确定的轨道上运动，而只有当空间中任何一点的 ψ^2 与电子在该点出现的几率成正比时，电子的空间分布才可用一连续的数学函数 ψ 来表示。对于s, p, d, f等不同层的电子， ψ^2 的空间分布是一种各个轨道上的电子云密度分布。根据量子力学的计算，s轨道上的电子云密度分布是围绕原子核成球形对称分布的（图1-1）。

图1-2画出p轨道的电子云密度，它的形状象“8”字，但不是平面，而是球体。在空间有三个不同的伸展方向，分别沿x轴、y轴、z轴的方向伸展。

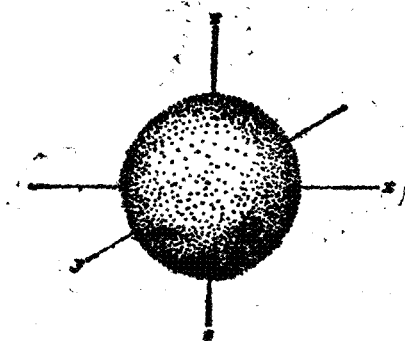


图 1-1 s 状态的电子云密度分布

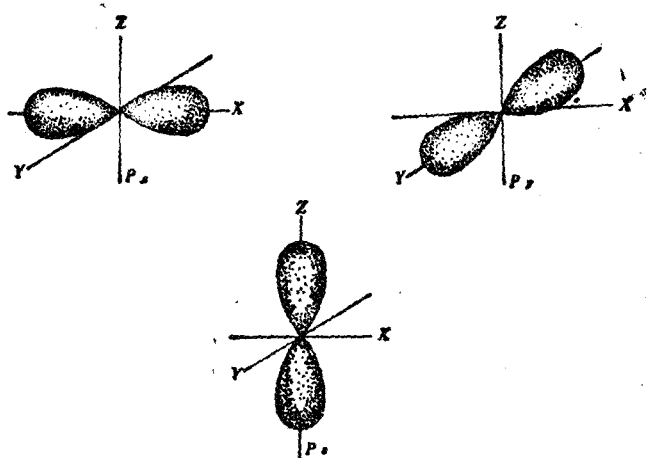


图 1-2 p 状态的电子云密度分布

图1-3画出d轨道的电子云密度分布，它有5个不同的伸展方向，即5个轨道，分别用 d_{xy} ， d_{xz} ， d_{yz} ， $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 表示。可以看出 d_{xy} 轨道上有四支电子云，它们的轴在 xy

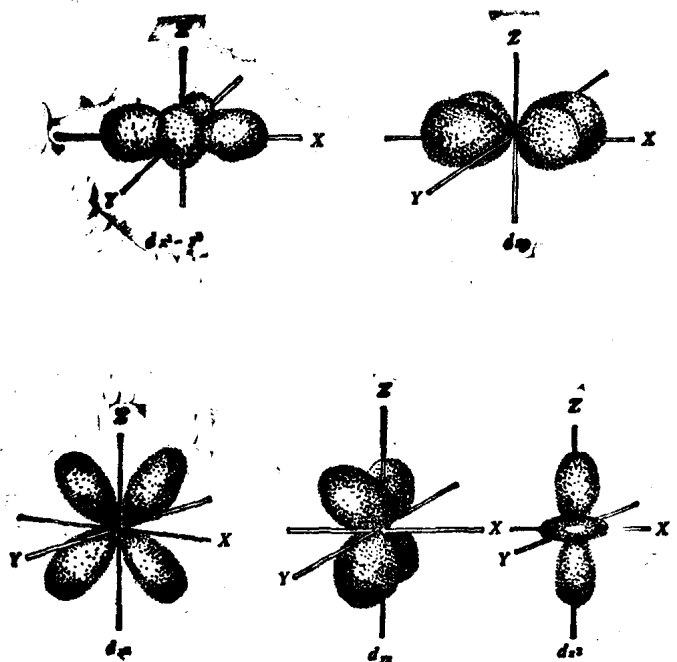


图 1-3 d 状态的电子云密度分布

平面内，并与 x 轴和 y 轴成 45° 角。同样， d_{yz} 轨道也有四支电子云，它们的轴在 yz 平面内，以 45° 角取向。 d_{xz} 在 xz 平面内，亦以 45° 角取向。 $d_{x^2-y^2}$ 轨道有四支电子云，它们的轴在 xy 平面内，并与 x 轴和 y 轴重合。 d_{z^2} 有三支电子云，二支的轴在 xz 平面内，并与 z 轴重合，另一支是 xy 平面上的一个圆环。

f 轨道的电子云密度更为复杂，有 7 个伸展方向，即 7 个轨道。

过渡金属的自由离子，5 个 d 轨道或 7 个 f 轨道是简并的。如果自由离子含有未充满的电子时，即使没有外电场作

用，由于不同轨道动量的电子之间，不同自旋动量的电子之间相互作用，以及轨道动量和自旋动量之间的相互作用，在同一轨道上也给出许多能级，可以光谱项 $^{2S+1}L_J$ 符号表示。 L 等于每一个电子的角量子数 $\vec{l}$ 的矢量和，通常用符号S, P, D, F, G, H……来依次表示 $L=0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ 。左上角 $2S+1$ 中的 S 等于每个电子的自旋量子数 $\vec{s}$ 的矢量和。右下角的 J 是内量子数，等于 $\vec{L}$ 和 $\vec{S}$ 的矢量和，如 $L \geq S$ ，则其数值从 $J=L+S$ 到 $L-S$ ，共 $(2S+1)$ 个。

当过渡金属离子加入玻璃，一般处于阴离子的八面体或四面体的配位中。由于受到配位场的作用，原自由离子中简并的5个d轨道或7个f轨道产生分裂，形成新的能级，下面以d轨道为例，说明能级分裂的情况。

当6个氧离子配位体，分别沿 $\pm x$ ， $\pm y$ ， $\pm z$ 的方向向过渡金属离子接近而形成正八面体配位时， d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道与配位体处于迎头相碰的状态，这些轨道上的电子，受带负电的配位体的静电排斥作用，因而能量较高。 d_{xy} ， d_{xz} 和 d_{yz} 轨道的电子云正好插入配位体空隙中间，这三个轨道的能量较低。即原来能量相等的d轨道分裂为两组：一组是能量较高的 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 两重态，称为 d_{γ} ， E_g 或 Γ_g 轨道；另一组是能量较低的 d_{xy} ， d_{xz} ， d_{yz} 三重态轨道，称为 d_{ϵ} ， T_{2g} 或 Γ_{ϵ} 轨道（图1-4）。

如有4个氧离子配位体，分别沿四面体的4个顶点向过渡金属离子接近时， d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 的电子云正好和配位体错开，而与 d_{xy} ， d_{yz} ， d_{xz} 的电子云相遇，所以 d_{ϵ} 和 d_{γ} 的能级次序与八面体情况恰恰相反。

如有4个氧离子配位体，分别沿 $\pm x$ 和 $\pm y$ 的方向向过渡金属离子接近形成四方平面配位体时， $d_{z^2-y^2}$ 的电子云首当其