

高等学校教材

特种光学玻璃

曹志峰 编著

兵器工业出版社

TEZHONGGUANGXUEBOLI

特种光学玻璃

曹志峰 编著

兵器工业出版社

(京)新登字049号

内容简介

本书共分七章。第一章为颜色滤光玻璃,从光度学和色度学两方面阐述了滤光玻璃的着色机理、光谱性能、色度计算、成份设计与制造工艺;第二章介绍了防、耐辐射等原子技术玻璃的原理、成份及工艺特点;第三章为红外光学玻璃,着重讨论了影响红外透过的因素,阐述了红外玻璃的发展方向,介绍了红外玻璃的组成特点、性能和制造工艺;第四章着重介绍了石英光学玻璃的制造工艺;第五章讲述了微晶玻璃原理及零膨胀微晶玻璃的制造技术;第六章讲述了光学纤维束、光学面板及光通信纤维的原理及制造;第七章介绍了激光、声光、磁光、光色及延迟线玻璃等功能光学玻璃的原理、成份及制造工艺。

本书可作为高等院校光学材料专业教材,也可供玻璃工业部门的科研设计人员和生产厂家中从事玻璃生产的工程技术人员及技术工人阅读参考。

特种光学玻璃

曹志峰 编著

兵器工业出版社 出版

(北京市海淀区车道沟10号)

新华书店总店科技发行所发行

各地新华书店经销

顺义县后沙峪印刷厂印装

开本: 787×1092 1/16 印张: 13.125 字数: 321.36千字

1993年3月第1版 1992年3月第1次印刷

印数: 1—1400 定价: 3.45元

ISBN 7-80038-486-1/TH·26(课)

前 言

本教材根据机械电子工业部教学指导委员会制定的《特种光学玻璃》编写大纲，在长春光学精密机械学院一九八〇年出版的《特种光学》教材的基础上编写而成。

最近二、三十年来，随着光电子技术、原子能技术、航空航天技术、光通信技术、红外技术、激光技术及其它尖端科学技术领域的迅速发展，对光学玻璃材料提出了一系列全新的要求，促进了玻璃科学技术工作者对玻璃的新品种和新工艺的探求，从而发展了具有特殊性能和用途的特种光学玻璃。

本教材的内容包括：颜色滤光玻璃、原子技术玻璃、红外光学玻璃、石英光学玻璃、微晶玻璃、纤维光学玻璃以及光学功能玻璃中的激光玻璃、声光玻璃、磁光玻璃、光色玻璃、延迟线玻璃等等，介绍了各类玻璃的原理、成份设计和制造工艺，定名为《特种光学玻璃》。选材中突出了“光学”内容，如石英光学玻璃，只介绍红外、紫外石英玻璃；微晶玻璃仅重点讲述了零膨胀微晶玻璃。在内容上，增补了一些新理论和新工艺、如颜色滤光玻璃一章中增加了色度学内容，并首次将半导体着色理论编入了教材；红外光学玻璃一章中还增加了非氧化物玻璃的内容；纤维光学玻璃一章中突出了光通信纤维等等。

为了适应科学技术发展的需要，在编写本教材的过程中，收集了国内外从介质玻璃到功能玻璃等方面的大量文献资料，对特种光学玻璃的基本理论、新品种、新工艺的介绍力求达到科学性和先进性。

《特种光学玻璃》可作为高等院校光学材料专业教材，也可作为无机非金属专业和硅酸盐专业教材或参考书。讲授时根据专业的方向和特点，在内容上可有所侧重。参考学时分配如下：

第一章，12~16(学时)；第二章，4(学时)；第三章，8~12(学时)；第四章，5(学时)；第五章，7(学时)；第六章，8~12(学时)；第七章，8~12(学时)。

全书由中国科学院长春光学精密机械研究所研究员王世焯主审。

在编写过程中，得到了成都二〇八厂陈伦庆高级工程师、长春光学精密机械研究所赵东来副研究员、米庆洲副研究员、李玉琳副研究员及长春光学精密机械学院刘慎中副教授、王立杰副教授等的大力支持和指导，在此表示衷心感谢。

由于水平有限，书中难免存在缺点和错误，希望批评指正。

编者

目 录

前言

第一章 颜色滤光玻璃	(1)
第一节 颜色滤光玻璃的基本概念.....	(1)
第二节 离子着色的有色滤光玻璃.....	(5)
第三节 胶体着色的有色滤光玻璃.....	(24)
第四节 半导体着色的有色滤光玻璃.....	(30)
第五节 玻璃的脱色.....	(32)
第六节 颜色滤光玻璃的生产.....	(36)
第七节 颜色滤光玻璃光谱特性测定.....	(44)
第八节 颜色滤光玻璃的色度计算.....	(46)
第二章 原子技术玻璃	(53)
第一节 玻璃的辐射着色机理.....	(53)
第二节 耐辐射光学玻璃.....	(54)
第三节 耐辐射光学玻璃的耐辐射机理.....	(56)
第四节 防辐射光学玻璃.....	(58)
第三章 红外光学玻璃	(62)
第一节 红外光学材料概况.....	(62)
第二节 红外光学玻璃.....	(64)
第四章 石英光学玻璃	(81)
第一节 石英玻璃的性能.....	(81)
第二节 生产石英玻璃的原料.....	(88)
第三节 气炼法生产透明石英玻璃.....	(90)
第四节 真空加压法生产透明石英玻璃.....	(95)
第五节 特种熔融工艺.....	(97)
第六节 特种光学石英玻璃.....	(97)
第五章 微晶玻璃	(100)
第一节 概述.....	(100)
第二节 微晶玻璃的性质及应用.....	(102)
第三节 微晶玻璃的工艺原理.....	(105)
第四节 微晶玻璃生产工艺.....	(108)
第五节 光敏微晶玻璃的生产工艺.....	(111)
第六节 超低膨胀微晶玻璃生产工艺.....	(113)
第七节 其它技术微晶玻璃.....	(122)
第六章 光学纤维玻璃	(128)
第一节 纤维光学元件传光传象基本原理.....	(128)
第二节 纤维光学元件的主要特性.....	(131)

第三节	光学纤维的分类.....	(138)
第四节	玻璃光学纤维单丝的拉制.....	(139)
第五节	纤维光学元件.....	(143)
第六节	微通道板(空心纤维).....	(152)
第七章	光学功能玻璃	(154)
第一节	激光玻璃.....	(154)
第二节	声光玻璃.....	(181)
第三节	磁光玻璃.....	(185)
第四节	超声延迟线玻璃.....	(193)
第五节	光致变色玻璃.....	(195)
参考文献		(203)

第一章 颜色滤光玻璃

第一节 颜色滤光玻璃的基本概念

一、颜色的概念

人们在自然界中所感觉到的千变万化的各种颜色是不同波长的光（或光谱）作用于人眼的视网膜上所引起的不同反映。

雨复斜阳，彩虹架长空。这是我们常见到的自然现象。人们可用一块分光棱镜将太阳光分解成一条彩虹般的色带，其中包括红、橙、黄、绿、青、蓝、紫等各种颜色。相反，各种颜色的光，按照一定的强度比例混合，也可合成为白光。

白光照射在物质上时，如果光完全被吸收，则该物质呈现黑色。如物质对白光所有波长的吸收程度都相近，则呈现灰色。还有很多物质由于选择性地吸收了某些波长的光，而对其它波长的光强烈地散射或透过，则呈现出各种颜色。物质吸收光的波长与呈现的颜色（或叫补色）的关系，如表1-1所示。

表1-1 吸收光波长与颜色及其补色

吸 收 光		补 色
波 长 范 围 (Å)	颜 色	(观察到的颜色)
4000~4240	紫	黄绿
4240~4550	蓝	黄
4550~4920	青	橙
4920~5650	绿	紫红
5650~5850	黄	蓝
5850~6470	橙	青
6470~7600	红	蓝绿

从表1-1可以看出，凡是能吸收可见光的物质，都能显示出颜色。吸收光的波长越短，显示出的颜色越浅；吸收光的波长越长，显示出的颜色越深。

根据原子结构的观点，物质所以能够吸收光，是由于原子中的电子（主要是价电子）受到光能的激发，从能量较低（ E_1 ）的“轨道”跃迁至能量较高（ E_2 ）的“轨道”，即从基态跳跃至激发态所致。因此，只要基态和激发态之间能量差（ $E_2 - E_1 = h\nu$ ）处于可见光的能量范围，相应波长的光就被吸收，从而呈现出颜色。

二、颜色滤光玻璃

对光谱具有选择吸收或能透射各种颜色的光学玻璃称为颜色滤光玻璃。

颜色滤光玻璃品种系列是在无色玻璃组成中引入了能使玻璃着色的原料（称着色剂），在一定的工艺条件下，熔制生产的具有各种颜色的玻璃。

颜色滤光玻璃所具有的选择吸收或透射的性质，主要是取决于玻璃中着色剂的性质和数

量。

一般而言,基础玻璃多采用钠钙硅酸盐玻璃、钾铅硅酸盐玻璃、磷酸盐玻璃,硼酸盐玻璃采用的不多。

颜色滤光玻璃牌号由玻璃的颜色、性质及“玻璃”一词的汉语拼音文字的第一个字母与阿拉伯数字组成,不同类型的玻璃,其牌号中的阿拉伯数字表示的意义不同,有五种命名方法。

1. 截止型滤光玻璃牌号命名

该类玻璃光谱光吸收与透射界限分明,起波阶段的光谱透射曲线陡峭、透射比在很窄的波段内几乎由零过渡到最大值

牌号表示如下:

(W、J、C、H、HW)B×××

其中×××为阿拉伯数字,表示该玻璃的截止波长值,即对应于截止型滤光玻璃百分之五十高透射比(τ_{λ_0})处的波长。

2. 选择吸收型滤光玻璃牌号命名

该类玻璃光谱透射曲线中有特定波峰或波谷。

选择吸收型滤光玻璃牌号表示如下:

(ZW、Z、Q、L、J、C、H、HW、F、GR、T)B××

其中××为阿拉伯数字,表示玻璃序号。

3. 波长标定玻璃牌号命名

对特定波长有吸收的滤光玻璃为波长标定玻璃。其牌号命名如下:

(HO、PN)B××

其中××为阿拉伯数字,表示标定波长值。

4. 色温变换玻璃牌号命名

能改变黑体辐射相对光谱能量分布的滤光玻璃为色温变换玻璃。其牌号命名如下:

(SS、SJ)B×××

其中×××为阿拉伯数字,表示玻璃的色温变换能力值。

5. 中性暗色滤光玻璃牌号命名

在400~700nm光谱范围内有较均匀吸收的滤光玻璃称中性暗色滤光玻璃。其牌号命名如下:

ZAB××

其中××为阿拉伯数字,表示2mm厚玻璃样品的平均透射比值。

颜色滤光玻璃按其光谱特性的不同分为三种类型:

1. 截止型颜色滤光玻璃

包括无色滤光玻璃(WB)、金色滤光玻璃(JB)、橙色滤光玻璃(CB)、红色滤光玻璃(HB)、红色透射可见吸收滤光玻璃(HWB);

2. 选择吸收型滤光玻璃

包括紫色滤光玻璃(ZB)、青色滤光玻璃(QB)、绿色滤光玻璃(LB)、金色滤光玻璃、橙色滤光玻璃、红色滤光玻璃、红外滤光玻璃、紫外滤光玻璃(ZWB)、防护玻璃(FB)、隔热玻璃(GRB)、天光玻璃(TB)、波长标定玻璃、色温变换玻璃等;

3. 中性暗型滤光玻璃。

颜色滤光玻璃根据着色剂作用分三类：

1. 离子着色

玻璃引入的着色剂以离子状态均匀分散在玻璃中，玻璃可看作是着色剂的真溶液。着色离子以过渡性元素的离子为主，包含部分稀土元素的离子，如Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ce、Pr、Nd等元素的离子。玻璃中的着色离子（或着色中心）吸收了入射可见光能量后，电子被激发跃迁到高能级，该电子回到原来的能级时，放出和它吸收能量相同的光量子，在 4π 方向上的立体角乱散射（漫散射）或作为热能损耗一部分，这相当于玻璃吸收了一部分光，透过的另一部分光使玻璃着上颜色。

2. 胶体着色

玻璃中着色剂元素或化合物结合为一定晶体结构的胶体粒子，胶体粒子对入射可见光产生散射，改变了透射光能量，从而使玻璃带上颜色。如：金红玻璃、硒红玻璃、镉黄玻璃等。玻璃的着色情况和胶体微粒的大小，即分散度有关。当微粒的大小远小于光波波长时，肉眼不能见到浑浊，而微粒增大时，玻璃颜色也随之改变。例如，金红玻璃随着金胶粒的长大，金红色转为紫色和蓝色。玻璃的光谱透过曲线根据微粒物质和玻璃本身的光学常数和波长特性来决定。大多数胶态粒子直径在 $10\sim 50\text{nm}$ 范围（可见光谱的最小波长是在 390nm ），如增大到 $100\sim 200\text{nm}$ 时，就会显示出微弱的失透。

属于这类着色剂的物质有：金属元素Cu、Ag、Au、Pt；非金属元素S、Se、Te；化合物CdS、FeS、 Sb_2S_3 等。

3. 半导体着色

该类玻璃是CdS和CdSe混合着色。我国黄熙怀等认为玻璃中的CdS、CdSe等微晶体具有半导体性质，且具有晶体一样的近程有序结构，因此应有晶体一样的半导体能带结构。及晶体一样的光吸收。光吸收限与晶体中电子由满带跃迁到导带所需的能量相当。该类玻璃吸收特性与 $\text{CdS}_x \cdot \text{CdSe}_{(1-x)}$ 单晶极为相似，例如，含CdS的镉黄玻璃和硫化镉单晶的截短波极限所处的波长都在 480nm 附近，二者的截短波极限都随CdS/CdSe比值的减小向长波方向移动。根据半导体的能带理论，由于硒原子量比硫大、故硒的激活能必然小于硫，即硒原子中满带的电子比硫原子容易激发到导带。所以，在该类玻璃中所形成的微晶体 $\text{CdS}_x \cdot \text{CdSe}_{(1-x)}$ 的禁带宽度，随CdSe相对含量的增大而逐渐下降，导致玻璃的吸收限逐渐向长波方向移动，颜色由黄转变到橙、红及深红。此外，由测量计算玻璃的光吸收限温度系数，得知玻璃由黄向橙、红、深红色转变时，吸收限的温度系数从 $-7.8 \times 10^{-4} \text{eV}/^\circ\text{C}$ 渐变至 $-4.0 \times 10^{-4} \text{eV}/^\circ\text{C}$ 。前者与CdS晶体的禁带宽度的温度系数相近，后者则与CdSe晶体的禁带宽度的温度系数相近。

此外，尚有利用辐射使玻璃着色，即利用玻璃中晶格缺陷捕获电子，形成着色中心。使玻璃表面着色的方法是以铜离子（ Cu^+ ）或银离子（ Ag^+ ）置换玻璃表面的钠离子（ Na^+ ）进入玻璃后，作为胶态金属粒子析出而着色。

三、有色滤光玻璃的光谱特性

当波长为 λ ，强度为 $I_{0\lambda}$ 的光，垂直入射到平板光学玻璃上时，则在玻璃两界面将有反射损失，在玻璃内有吸收损失。参看图1-1。

$I'_{0\lambda}$ 为经过第一界面，除掉反射损失而进入玻璃内部的光强度。 I'_1 为光经过第一入射界面

(除掉了反射损失), 又经过玻璃内部的光程被吸收了部分能量后, 能够入射到第二界面 (不包含反射损失) 的光强度, I_λ 为出射光的光强度。

$I_\lambda/I_{0\lambda}$ 称为玻璃的外透过率, 简称透过率, 记为 τ_λ ; $I'_\lambda/I'_{0\lambda}$ 称为玻璃的内透过率, 记为 τ'_λ 。

根据反射的概念

$$I_{0\lambda}(1-R) = I'_{0\lambda}$$

$$I'_\lambda(1-R) = I_\lambda$$

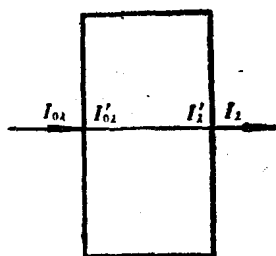


图1-1 光透射示意图

式中 R 为反射率, 与玻璃表面光洁度及玻璃的折射率 n_λ 有关: $R = \left(\frac{n_\lambda - 1}{n_\lambda + 1} \right)^2$ 。

因为 $\tau_\lambda = I_\lambda/I_{0\lambda}$

所以 $\tau_\lambda = (1-R)^2 \tau'_\lambda$

将上式两边分别取倒数的常用对数

$$\lg \frac{1}{\tau_\lambda} = \lg \frac{1}{\tau'_\lambda} + \lg \frac{1}{(1-R)^2}$$

令 $\lg \frac{1}{\tau_\lambda} = D_\lambda$, D_λ 称光密度,

$\lg \frac{1}{\tau'_\lambda} = D'_\lambda$, D'_λ 称光学密度,

$\lg \frac{1}{(1-R)^2} = D_r$, D_r 称反射修正值。

将 $E_\lambda = \frac{D'_\lambda}{L} = \frac{D_\lambda + D_r}{L}$ 定义为吸收率。 L 为玻璃的厚度, 单位为毫米。

将 $\epsilon = \frac{E_\lambda}{C} = \frac{D'_\lambda}{CL}$ 定义为比吸收系数。 C 为着色剂重量浓度, 即 100g 玻璃中含着色剂的

克数。比吸收系数是指厚度为 1mm, 重量为 100g 玻璃中含 1g 着色剂的光学密度值。

有色滤光玻璃的光谱特性常以玻璃各波长的透过率、光密度、吸收系数、比吸收系数等列出光谱曲线来表示。

四、有色滤光玻璃的两个基本定律

1. Lambert 光吸收定律

有色滤色玻璃中引入的着色剂的浓度可在一定的范围内变动。玻璃的吸收系数的变化遵守通常的加合公式。

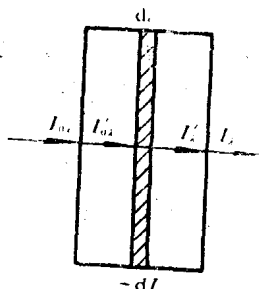


图1-2 光吸收示意图

当波长为 λ , 强度为 $I_{0\lambda}$ 的入射光, 以平行光束通过均匀物质而传播时, 光吸收示意图可参看图 1-2。

如我们分出一无限薄的厚度为 dI 的薄层, 此薄层介于垂直于光的传播方向的两个平行平面之间, 当光线通过此薄层 dI 时, 光强衰减为 $-dI$, $-dI$ 与 I 、 dI 成比例。

$$-dI \propto IdI$$

令比例系数为 μ_λ , 则

$$-dI = \mu_\lambda IdI$$

$$\frac{dI}{I} = -\mu_{\lambda} dl$$

式中 μ_{λ} 即为 E_{λ} , 亦即光吸收系数。

厚度为 L 的玻璃的光能损失可沿 L 积分:

$$\int_0^L \frac{dI}{I} = \int_0^L -\mu_{\lambda} dl$$

当 $l=0$ 时, 入射光强为 $I'_{0\lambda}$;

$l=L$ 时, 入射光强为 I'_{λ} 。

则 $\ln I'_{\lambda} - \ln I'_{0\lambda} = -\mu_{\lambda} l$

$$\ln \frac{I'_{\lambda}}{I'_{0\lambda}} = -\mu_{\lambda} l$$

$$\mu_{\lambda} l = \ln \frac{1}{\tau'_{\lambda}}$$

该定律实质上是表明玻璃中引入着色剂而引起光吸收时, 光能衰减与吸收系数(着色剂的本性)及玻璃厚度有关。

2. Beer定律

Beer理论认为, 引入玻璃中的着色剂, 假如对于玻璃的组成及它们彼此间都不发生影响, 则玻璃对光的吸收就决定于光程中吸收颗粒数目和吸收能力, 即光的吸收取决于吸收颗粒的浓度和每个颗粒的吸收特征(这里的浓度应理解为在单位体积玻璃内的某种着色剂的重量)。

根据上面所采用的(各种着色剂独立作用)原则, 则玻璃的光密度将等于分别引入玻璃中的这些着色剂的各个光密度的总和:

$$D = D_1 + D_2 + D_3 + \cdots + D_i = \sum D_i$$

实际上, 由于着色剂之间的相互作用, 以及基质玻璃成份与着色剂之间的相互影响, 玻璃光密度与各个着色剂的光密度之间的关系要比上式更为复杂。

第二节 离子着色的有色滤光玻璃

一、概述

离子着色有色滤光玻璃中的着色离子在玻璃中是以离子状态存在的。它们的价电子在不同能级间跃迁, 当着色离子吸收了入射光的能量以后, 价电子被激发跃迁到高能级, 当再回到原来的能级时, 将放出与吸收能量相同的光量子, 因散射或生热损失掉一部分能量, 这相当于玻璃吸收了一部分光, 而其余的光线综合起来, 就是人们视觉所感到的颜色。

该类玻璃的光谱特性和颜色, 主要决定于着色离子的价态及其配位体的电场强度和对称性。

根据物质结构的理论, 我们可将金属阳离子按电子结构的情况分成三类:

1. 具有惰性气体原子结构型的金属阳离子

该类离子的电子层结构与元素周期表中位于其原子序数前面的邻近的惰性气体的原子结构相同, 见表1-2。

表1-2 惰性气体型阳离子电子层结构

电子层结构	惰性气体原子	阳离子
2	He	Li^+ 、 Be^{2+} 、 B^{3+} 、 e^{4+}
2, 8	Ne	Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Si^{4+}
2, 8, 8	Ar	K^+ 、 Ca^{2+} 、 Sc^{3+} 、 Ti^{4+}
2, 8, 18, 8	Kr	Rb^+ 、 Sr^{2+} 、 Y^{3+} 、 Zr^{4+}
2, 8, 18, 18, 8	Xe	Cs^+ 、 Ba^{2+} 、 La^{3+}

类氦电子结构的离子，应属于非惰性气体型离子，在这一类离子中电子自旋总和等于零。量子力学的计算结果表明，由于这类离子中电子状态较稳定，因此，基态和激发态之间的能量差较大，可见光的能量已不能使其激发，对可见光不吸收，因此，一般是无色的（基本上对紫外线也不吸收）。但其中 Ce^{4+} 是例外，它虽属惰性气体型阳离子，在玻璃中则会变价并强烈吸收紫外线。

2. 18或18+2电子壳阳离子

该类离子的电子层结构也相当稳定，但不及惰性气体型离子，见表1-3。

表1-3 18或18+2电子壳阳离子电子层结构

电子层结构	阳离子
2, 8, 18	Cu^+ 、 Zn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Ge^{4+} 、 As^{5+}
2, 8, 18+2	As^{3+}
2, 8, 18, 18	Ag^+ 、 Cd^{2+} 、 In^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{5+}
2, 8, 18, 18+2	Sn^{2+} 、 Sb^{3+}
2, 8, 18, 32, 18	Au^+ 、 Hg^{2+} 、 Tl^{3+} 、 Pb^{4+} 、 Bi^{5+}
2, 8, 18, 32, 18+2	Pb^{2+} 、 Bi^{3+}

这类离子的特点是极化率大，很容易被极化，存在变价并吸收紫外线。虽然离子本身无色，但其化合物则可能有色（如硫化物、硒化物等）。在玻璃中一般较容易还原为金属状态。

3. 不饱和电子壳阳离子

这类离子的3d或4f轨道是部分填充或不饱和的。电子层结构很不稳定，突出表现在玻璃中有色，存在变价并吸收紫外线等等。但也有例外，如钴、镍、镨、钕虽属变价元素，但在玻璃中一般不变价，常以 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 状态存在而使玻璃着色（其中 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pr^{3+} 不吸收紫外线）。

这类离子的电子层结构见表1-4。

从上述三种阳离子类型的特点，可以得出如下规律：

1. 最外层（或次外层）上含有未配对电子或“轨道”部分填充者，电子容易在3d或4f“轨道”中发生跃迁，因此都是有色的。
2. 最外层（或次外层）上的电子都已配对（包括全充满、全空）或半充满者，都是无色的（或着色很弱）。
3. 在玻璃中，凡是变价的阳离子，由于金属阳离子与周围氧离子之间有电荷迁移，因此在紫外或近紫外区有强烈的吸收。

量子力学的计算结果证实了上述规律正确，但也有例外，如有些离子的最外层上的电子

表1-4 不饱和电子壳阳离子电子层结构

电 子 层 结 构						阳 离 子	着色情况
	3d		4f	5s	5p		
内部各层已 填满, 共18 个电子	1					Ti ³⁺	紫
	0					Ti ⁴⁺	无色
	2					V ³⁺	绿
	0					V ⁵⁺	无色
	3					Cr ³⁺	绿
	5					Mn ²⁺	很弱
	4					Mn ³⁺	紫
	6					Fe ²⁺	蓝
	5					Fe ³⁺	很弱
	7					Co ²⁺	蓝
	8				Ni ²⁺	紫蓝	
	9				Cu ²⁺	蓝	
	10				Cu ⁺	无色	
	内部各 层已填 满, 共 40个电子	1	2	6	Ce ³⁺	淡褐	
		0	2	6	Ce ⁴⁺	无色	
		2	2	6	Pr ³⁺	绿	
		3	2	6	Nd ³⁺	紫	
		7	2	6	Eu ³⁺	无色	
		7	2	6	Gd ³⁺	无色	

虽然已经配对, 由于离子极化, 使基态与激发态的能量差变小, 亦可发生着色 (如Cd²⁺、Sb³⁺等即属于这一类)。它们的硫化物、硒化物在玻璃中是有色的。

关于有色离子着色玻璃的结构, 较一致的解释是基于它和着色溶液的相似性, 但着色玻璃和溶液的相似, 不局限于纯粹的化学变化 (如氧化、还原反应), 还同时涉及到配位数、原子间距、极化和最邻近原子的位势所测得的电场等周围因素的影响。玻璃和溶液一样, 可探索出其中一定的离子或分子对吸收光谱的影响, 而离子和周围溶剂分子的作用 (包括电场方向和强度的变化) 是决定吸收光谱宽度和移动的因素。

二、离子着色的分类

离子着色玻璃按着色离子的数目分类如下:

1. 一种离子着色

钠硅酸盐玻璃中的着色离子在结构中可以有以下三种情况:

(1) 起网络外离子作用, 例如Cu²⁺, 可假设它在玻璃中处于网络的间隙, 被六个氧离子所包围。

(2) 起网络形成离子作用, 例如Fe³⁺、Co²⁺等。以[FeO₄]⁵⁻、[CoO₄]⁶⁻参与玻璃结构。

(3) 某些O²⁻被S²⁻、F⁻、Cl⁻或I⁻取代。此时可见光谱没有吸收带, 玻璃无色。但当有其他着色离子存在时, 这种置换会影响光谱吸收。

大部分有色玻璃属于(1)、(2)两类。有时它们难以区别, 除非两种吸收光谱差异较大。以Fe³⁺、Co²⁺、Ni²⁺等离子为例, 在玻璃结构中往往兼具两种作用。当Co²⁺或Ni²⁺取代Na⁺的位置时, 得到粉红或黄玻璃; 当取代[SiO₄]的位置时, 得到蓝玻璃或紫玻璃。表1-5

归纳了单种离子在玻璃结构中（是网络形成离子或网络外体离子）因位置不同所获得的颜色。

表1-5 不同着色离子根据在玻璃结构中的位置所造成的颜色

离 子	网络形成位置	网络外体位置
Cr^{6+}	黄	—
Cr^{3+}	—	绿
Cu^{2+}	黄~棕	蓝
Cu^+	—	无色，棕色荧光
Co^{2+}	蓝	粉红
Ni^{2+}	紫	黄
Mn^{2+}	近无色，绿荧光	浅桔黄，有红荧光
Mn^{3+}	紫	—
Fe^{2+}	—	吸收红外线
Fe^{3+}	深棕	浅黄到粉红
U^{6+}	桔黄	浅黄，强绿荧光
V^{3+}	—	绿
V^{4+}	—	蓝
V^{5+}	无色到黄	—

2. 二种离子着色

含有二种着色离子时，理论上有六种组合的可能性：

- (1) 网络形成离子+网络形成离子；
- (2) 网络形成离子+网络外体离子；
- (3) 网络形成离子+阴离子
- (4) 网络外体离子+网络外体离子；
- (5) 网络外体离子+阴离子；
- (5) 阴离子+阴离子。

以上组合中，(1)、(2)、(4)的组合由于它们涉及的离子不直接靠近，不能形成具有特定着色性质的独立基团。只有(3)、(5)、(6)的组合着色可能性大。以(5)为例，钴玻璃中钴离子通常被四个氧离子包围，当加KI到钴玻璃中时，部分 O^{2-} 被 I^- 置换，形成 Co-I 键，这种新的 Co-I 基团导致吸收光谱变化，产生绿色和黄色。

3. 三种离子着色

除了多硫化物，多硒化物属此类外，还有二种原子排列：

- (1) 网络外体离子+阴离子+网络形成离子；
- (2) 网络形成离子+阴离子+网络形成离子。

第一种组合属于光吸收的最有趣类型。当一种元素兼具二种价态时（如 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} ），高价阳离子具有较小的离子半径，因而更象网络形成离子。假设 Fe^{2+} 为网络外体离子，玻璃中的基团 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{2+}$ 是有效的着色团，会导致着成蓝色。铜玻璃的暗绿色是由于高价铜离子部分还原为低价铜离子而形成了 $\text{Cu}^{2+}-\text{O}-\text{Cu}^+$ 着色团所致。钴的蓝色是由于 $[\text{CoO}_4]$ 和 $[\text{SiO}_4]$ 网络连接，形成了 $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{Na}^+$ 或 $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{K}^+$ 原子团。

第二种组合包含二个网络形成离子以阴离子相连的情况。例如钒玻璃的二个网络形成离子是相同离子，当 V^{5+} 在低浓度时，玻璃没有颜色。浓度增加时，因玻璃结构中允许形成 $\text{V}^{5+}-\text{O}$

-V⁵⁺团, 导致着或黄色或棕色。这种现象和在水溶液中的情况一样。

三、影响离子着色的因素

1. 影响离子着色的内因

(1) 原子价间的平衡

如上所述, 可变化价元素能引起有效着色。着色离子的可变化价之间以一定的平衡关系共存。所以, 虽然是同一种离子, 当根据离子的原子价不同而着色不同时, 平衡的变动就会直接使色调发生变化。图1-3给出了铬离子处于不同化合价时的着色情况。以BaO、B₂O₃为基础组成的玻璃中如引入着色剂Cr₂O₃, 其中Cr³⁺、Cr²⁺共存, 在不同情况下, 由于平衡关系的转化, 就造成了颜色的变化。图1-3中, 上边的曲线以Cr³⁺为主, 下边的曲线以Cr²⁺为主, 颜色分别为青绿色和黄绿色。

(2) 配位数间的平衡

上述的各种有色离子在玻璃中的着色不仅随原子价态变化而变化, 同时也随其周围氧离子配位数的变化而改变。例如, Fe³⁺和Co²⁺离子是以同一原子价存在于玻璃中, 但因其氧离子配位数的不同, 颜色也会随着平衡的移动而改变。

(淡红色) Fe³⁺(O₆) ⇌ Fe³⁺(O₄) (黄褐色)

(粉红色) Co²⁺(O₆) ⇌ Co²⁺(O₄) (蓝色)

当硅酸盐玻璃中的钴离子处在四面体内时, 在红色和绿色光谱中具有强烈的吸收带, 使玻璃呈蓝色。若钴离子周围有六个氧离子, 即钴离子位于八面体的中心, 则光谱带就消失, 玻璃呈粉红色。图1-4给出了以氧化钴着色的硅酸盐玻璃在钴离子具有不同的配位数时, 玻璃的光密度曲线。

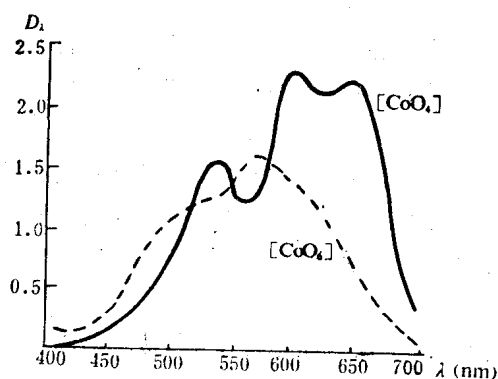


图1-4 玻璃中钴离子具有不同配位数时的光密度曲线

实例。

2. 影响离子着色的外因

(1) 基础玻璃组成

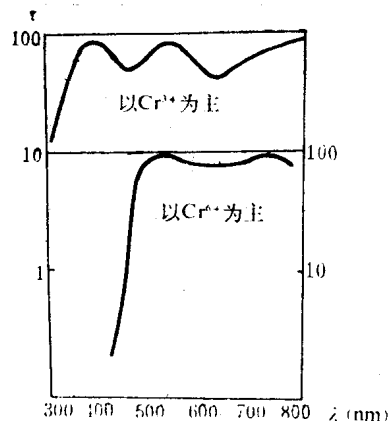


图1-3 不同原子价的铬离子对着色的影响 (基础玻璃 BaO、B₂O₃)

(3) 离子的电子迁移引起的能级分裂

同一种着色离子玻璃的基础组成变化时, 着色也起变化。这是由于配位数或周围离子电场对离子价电子跃迁的影响, 造成了能级分裂。吸收光谱根据不同的玻璃组成发生了不同的复杂变化。这种影响对受配位场影响较强的过渡元素金属离子的d电子云是显著的。对La~Lu稀土元素离子, 则由于4f电子受周围配位场的深遮蔽作用, 能级分裂少, 因而吸收光谱随玻璃组成的变化就较少。

表1-6中列举了若干离子对玻璃着色的

表1-6 有色离子对玻璃着色的影响

离子	原 料	内在因素对着色的影响		备 注
Ti	TiO ₂	Ti ³⁺ 青紫色	Ti ⁴⁺ 无色	如无强还原条件, 不会产生Ti ³⁺ 。
V	V ₂ O ₅	V ³⁺ 绿色	V ⁵⁺ 黄~红褐色	V ⁵⁺ 强烈吸收紫外, 在中性气氛V ⁵⁺ +V ³⁺ 共存。
Cr	Cr ₂ O ₃ Na ₂ CrO ₄ K ₂ Cr ₂ O ₇	Cr ³⁺ 绿色	Cr ⁶⁺ 黄色	Cr ⁶⁺ 在紫外区有强烈吸收。
Mn	MnO ₂ KMnO ₄	Mn ²⁺ 无色	Mn ³⁺ 红紫色	如无强氧化条件, Mn ³⁺ 很少。
Fe	Fe ₂ O ₃ FeC ₂ O ₄	Fe ²⁺ 青~青绿色	Fe ³⁺ 黄绿色	Fe ²⁺ 在红外区强烈吸收; Fe ³⁺ 在紫外区强烈吸收。
Co	Co ₂ O ₃ Co ₃ O ₄	[Co ²⁺ (O ₆)] 品红色	[Co ²⁺ (O ₄)] 蓝色	熔化气氛影响小, 如基础玻璃单键强度大, 则 [Co ²⁺ (O ₆)]多, 两者对于红外线都有较高透过。
Ni	NiO	[Ni ²⁺ (O ₆)] 黄色	[Ni ²⁺ (O ₄)] 青紫色	熔化气氛影响小, 通常在二者共存时, 大多变成黑色, 基础玻璃单键度小时, [Ni ²⁺ (O ₄)]多, 呈紫色。
Cu	Cu ₂ O CuO	Cu ⁺ 无色	Cu ²⁺ 青色	在非还原条件下, 大体成青色。Cu ²⁺ 在近红外区有部分吸收。强还原条件下形成Cu ⁰ 原子, 产生Cu ⁰ 沉淀或形成铜红玻璃。
Mo	MoO ₃	褐~青色 (还原条件)	无 色 (氧化条件)	
Ce	CeO ₂ Ce ₂ (C ₂ O ₄) ₃	黄~淡褐		
Nd	Nd ₂ (C ₂ O ₄) ₃	淡红紫色		气氛影响小。
W	WO ₃	青 色 (还原条件)	无 色 (氧化条件)	

如前所述, 基础玻璃的组成决定有色离子的电子跃迁和能级分裂也决定原子价间的平衡和配位数的平衡, 从而也决定离子着色的效果。基础玻璃的组成影响一般用玻璃的酸性度或阳离子对氧离子的单键强度的平均值作为衡量标准。

所谓单键强度, 就是将玻璃中MO_n类型的氧化物的离解能除以玻璃中金属离子相应氧离子配位数的商值。基础玻璃的单键强度决定着有色离子的电子迁移变化的程度, 也就是说, 决定着使离子着色受溶剂化作用的程度。单键强度的大小, 可使玻璃中有色离子的原子价和配位数的平衡受到影响。

在酸性条件下, 最容易形成低价氧化物(以及它的盐), 在碱性条件下, 则易于形成较高化合价的氧化物。这是由于低价氧化物本身显碱性, 而高价氧化物本身显酸性。

我国某工厂曾研究了四个系统的基础玻璃对着色效果的影响。玻璃成份列于表1-7。

在表1-7列出的不同基础玻璃中, 分别引入了等量的氧化亚钴0.08%(重量), 并用相同的条件进行玻璃熔制。发现钠钙硅酸盐系统玻璃(碱性氧化物含量较高)呈蓝色。随着基础玻璃酸性增加, 碱性降低, (例如磷酸盐玻璃, 酸性氧化物含量较高)玻璃带品红色。这由于钴离子在钠钙硅酸盐系统玻璃中, 主要是以[CoO₄]存在, 而在磷酸盐系统玻璃中, 很大部分

表1-7 不同系统基础玻璃的化学组成

序号	玻璃系统	氧化物组成% (重量)										
		SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	B ₂ O ₃	ZnO	Al ₂ O ₃	PbO	BaO	P ₂ O ₅	As ₂ O ₃
1	钠钙硅酸盐	71.64	13.03	4.01	11.02							0.3
2	硼硅酸盐	59.85		15.79		18.80	3.96	1.30				0.3
3	铅硅酸盐	58.40	9.50	10.09		2.00	5.00		15.00			0.3
4	磷酸盐		4.50			7.50		10.00		5.00	73.00	

以[CoO₆]的形式存在。

在上述四个系统的基础玻璃中,分别列入相同含量的氧化亚镍(NiO为0.10%)时,在相同的熔制条件下,同样也可以得出不同基础玻璃组成对着色的影响。铅硅酸盐玻璃中碱性氧化物含量较高,镍离子主要以四配位[NiO₄]的形式存在,玻璃呈紫色;钠钙硅酸盐玻璃和硼硅酸盐玻璃中,四配位的[NiO₄]和六配位的[NiO₆]同时存在,玻璃变成灰紫色和浅褐色;而在磷酸盐玻璃中,镍离子主要以[NiO₆]形式存在,玻璃则呈黄色。

(2) 有色离子的浓度

这是指着色剂在基础玻璃中的含量。一般说来,着色剂含量越高,有色离子在玻璃中的原子价态平衡就越向高价的方向变动。并且配位数的平衡也就有向低配位方向移动的趋势。从表1-3中可以看出,在钠钙硅酸盐基础玻璃(含量为Na₂O20%,CaO10%,SiO₂70%)中,当氧化铁含量增加时,玻璃中Fe³⁺离子含量增加,即Fe³⁺与Fe²⁺之浓度比增加,玻璃的颜色也随之发生变化,从浅蓝绿色直到浅黄绿色。

表1-8 氧化铁增加与Fe³⁺/Fe²⁺比值的变化

氧化铁增加量%	玻璃中Fe ₂ O ₃ 分析值	玻璃中FeO分析值	Fe ³⁺ /Fe ²⁺ 浓度比
0.5	0.43	0.08	5.3
1.0	0.84	0.14	6.0
1.25	1.09	0.13	8.4
1.5	1.34	0.14	9.6
2.0	1.75	0.18	9.7
2.5	2.28	0.14	16.2

(3) 玻璃的熔制气氛

玻璃的熔制气氛仅决定于熔炉中的炉气气氛是氧化性还是还原性,而且还决定于配合料中加入的氧化剂或还原剂,这对着色离子价态的平衡起直接影响。一般在氧化气氛或配合料中添加氧化剂时,着色离子向高价的方向转化。

玻璃熔制气氛影响着色变化可用铬离子着色的钠钙硅酸盐玻璃为代表(图1-5)。在450nm附近是六价Cr⁶⁺离子的光吸收峰,在650nm附近是三价Cr³⁺离子的光吸收峰。表1-9给出了添加氧化剂的影响。

由表1-9可以看出,在一种硅酸盐玻璃中,添加氧化剂(CeO₂)时,能使Fe³⁺/Fe²⁺比值显著地增加。

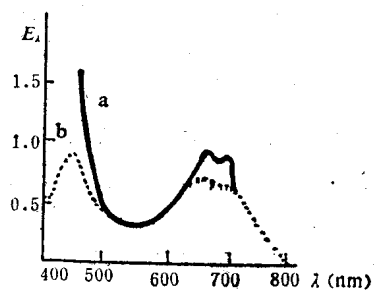


图1-5 不同熔制条件下,熔制的含铬钠钙硅酸盐玻璃的吸收光谱曲线
(a)一空气中熔炼,不含As₂O₃组成;
(b)一含As₂O₃组成