

В. А. ФЛОРИНСКАЯ

**ИЗМЕНЕНИЕ ДИСПЕРСИИ ОПТИЧЕСКОГО СТЕКЛА
ПОСЛЕ ТЕПЛОЙ ОБРАБОТКИ**

(Представлено академиком И. В. Гребенчиковым 15 VI 1944)

В Государственном оптическом институте по предложению академика А. А. Лебедева было проведено исследование поведения показателя преломления оптического стекла при выдерживании его при постоянных температурах. Исследование производилось при 15 различных температурах в интервале от 82°C до температур спекания. Образцы отжигались в течение десятков и сотен суток. Точность постоянства температуры во времени была $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ (1). Изменения показателя преломления Δn после отжига определялись при комнатной температуре интерференционным методом с точностью до $2-3 \cdot 10^{-6}$. Исследованы сорта советского оптического стекла Ф-1, Ф-2, ТФ-1, ТФ-3, ТФ-5, К-8, БК-10, ТК-5. Образцы изготовлялись из горшкового стекла, очень однородного по показателю преломления и свободного от натяжений.

В результате исследования было установлено:

1. При всех температурах показатель преломления меняется, стремясь к определенному для данной температуры значению.

2. Наряду с изменением показателя преломления происходит и изменение дисперсии стекла. Каждой температуре отжига отвечает определенное равновесное значение дисперсии. При высоких температурах это равновесие достигается быстро, при низких — весьма медленно.

3. Изменение дисперсии у флинтгов по величине и по характеру отличается от изменений у кронов. Изменения у флинтгов значительно больше, чем у кронов. Максимальные наблюдаемые изменения дисперсии у ТФ-5 в области $325-495^{\circ}\text{C}$ для интервала длин волн $4358-6563 \text{ \AA}$ составляли $\sim 2 \cdot 10^{-4}$, для интервала $3650-6563 \text{ \AA}$ $\sim 1 \cdot 10^{-3}$.

У кронов изменения дисперсии невелики. Например, у БК-10 и ТК-5 при всех температурах отжига, включая и температуры критической области, изменения $\Delta n_d - \Delta n_c$ составляют $3-5 \cdot 10^{-6}$. У крона К-8 максимальные наблюдаемые изменения дисперсий в критической области для интервала $3000-6563 \text{ \AA}$ были $\sim 5 \cdot 10^{-5}$.

У флинтгов изменение дисперсии сильно возрастает с уменьшением длины волны. У крона в том же интервале длин волн изменение дисперсии линейно связано с длиной волны. Это показано на рис. 1 и 2. Разные кривые относятся к различным температурам отжига. Температуры производственного отжига для этих сортов будут соответственно 380 и 560°C .

Равновесные линии дисперсии у флинтов и кронов по характеру резко отличаются. На рис. 3 и 4 показана зависимость изменений $\Delta n_g - \Delta n_c$ от температуры. Крестиками обозначены равновесные точки. На рис. 3 разные кривые относятся к разным сортам флинтов. У всех флинтов равновесные линии дисперсии имеют одинаковый ход, причем равновесное значение дисперсии увеличивается с возрастанием температуры. Наклон равновесных линий дисперсии тем больше, чем тяжелее флинт. У крона К-8 (рис. 4) в некотором

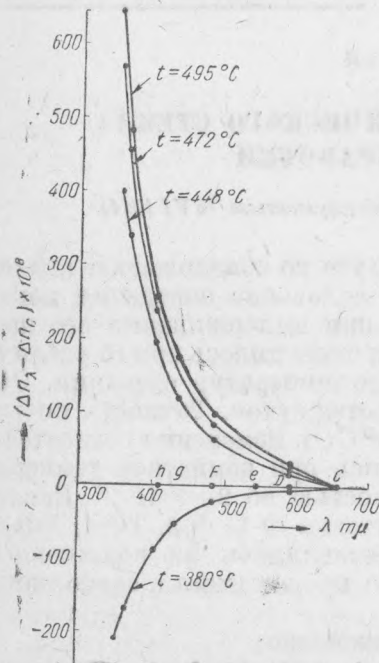


Рис. 1. Изменение дисперсии тяжелого флинта ТФ-5 после отжига в зависимости от длины волны

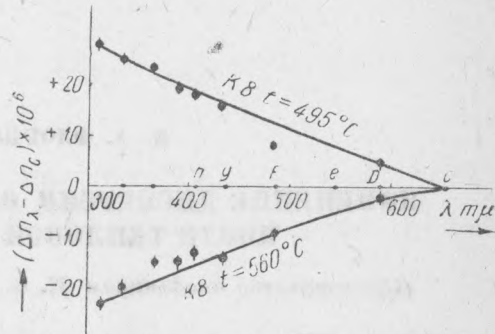


Рис. 2. Изменение дисперсии боросиликатного крона К-8 после отжига в зависимости от длины волны

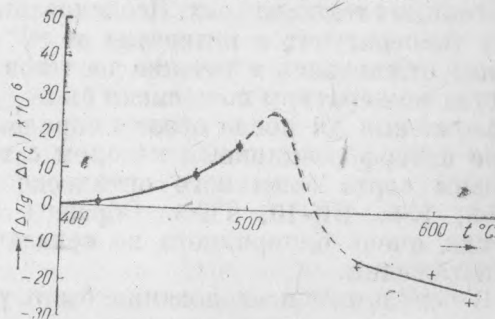


Рис. 4. Изменение дисперсии боросиликатного крона в зависимости от температуры отжига

интервале температур дисперсия также растет, но при дальнейшем повышении температуры она падает. В интервале $495-560^\circ\text{C}$ имеется какая-то экстремальная точка. Как показало вычисление, молекулярная рефракция MR флинтов после отжига меняется. Когда дисперсия стекла увеличивается, MR также увеличивается. При уменьшении дисперсии стекла после отжига MR падает.

Установлено, что у флинтов одновременно с изменением дисперсии изменяется поглощение света в ультрафиолетовой области. При возрастании дисперсии граница поглощения смещается в сторону больших длин волн. При уменьшении дисперсии граница поглощения смещается в обратную сторону. У стекла ТФ-5 при изменении дисперсии $\Delta n_{3650} - \Delta n_c$ — порядка $1 \cdot 10^{-3}$; смещение границы поглощения составляет (при толщине образца в 7 мм) 40 \AA . Изменения пропускания света в видимой области в пределах точности измерений не обнаружено.

Установленные факты указывают на деформацию электронных оболочек каких-то ионов после термической обработки стекла. Так как в силикатных стеклах 90% всей рефракции стекла обусловлено ионами кислорода, то наблюдаемые изменения оптических свойств

стекла следует приписать изменению состояния оболочек ионов кислорода.

Состояние электронных оболочек ионов кислорода зависит от состава стекла и различно в свинцовых и несвинцовых силикатных стеклах, так как деформирующее действие тяжелого иона Pb^{2+} на ионы кислорода иное, чем деформирующее действие других катионов, например натрия или калия. В свинцовых стеклах электронная оболочка ионов кислорода менее прочна, чем в кроновых стеклах. Об этом свидетельствует большая величина средней молекулярной рефракции ионов кислорода по сравнению с таковой у кронов. Поэтому электронные оболочки ионов кислорода в свинцовых стеклах при прочих равных условиях более уязвимы и изменчивы, чем у кронов. Степень группировки атомов при стабильном размещении меняется с температурой. Чем выше температура отжига, тем меньше комплексы атомов и тем слабее их связи. Поэтому при повышении температуры отжига в свинцовых стеклах будет происходить «рыхление» электронных оболочек ионов кислорода. Наоборот, при понижении температуры отжига будет происходить «упрочнение» электронных оболочек этих ионов. Это вызовет изменение оптических свойств стекла в том направлении, в каком оно и было найдено. В кронах при перегруппировке атомов деформация электронных оболочек будет значительно слабее, но самая перегруппировка атомов, вследствие наличия многих компонентов, может быть более сложной; поэтому и зависимость равновесной дисперсии от температуры также будет более сложной (рис. 4).

Дисперсия прозрачных тел вне полосы поглощения определяется формулой Лоренц-Лорентца

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = \sum_i \frac{C_i}{v_i^2 - \nu^2}, \quad (1)$$

где $C_i = \frac{1}{3\pi} \frac{e^2}{m} N p_i$. Представляло интерес установить, насколько точно может быть выражена дисперсия флинтных стекол двучленной формулой (1), каковы параметры этой формулы и как меняются они после отжига. Оказалось, что дисперсия тяжелого флинта ТФ-5, который по составу близок к двойной системе, в интервале длин волн 3650—6563 Å выражается формулой (1) с точностью до $1 \cdot 10^{-5}$. Центр тяжести первой полосы поглощения лежит при $\lambda = 2534 \text{ Å}$, центр тяжести второй полосы поглощения — при $\lambda = 1021 \text{ Å}$, т. е. это — центр тяжести сплошного спектра поглощения. Первая полоса поглощения вносит в рефракцию стекла 4,5%, вторая 95,5%, т. е.

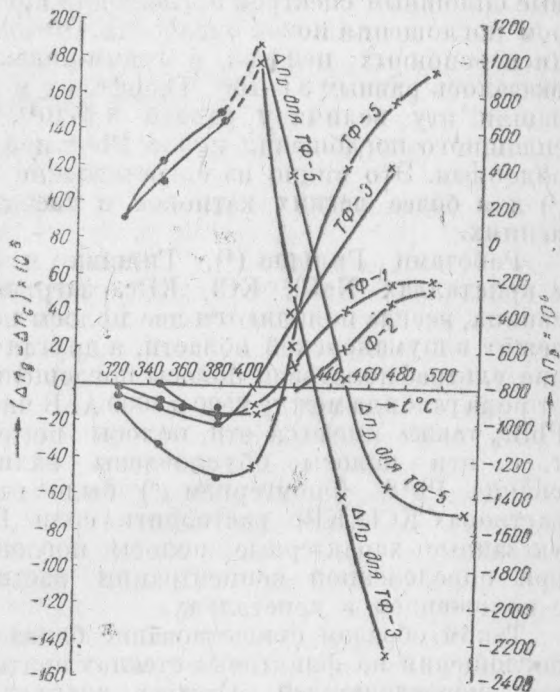


Рис. 3. Изменение дисперсии флинтных стекол в зависимости от температуры отжига

дисперсия флинтгов в основном определяется сплошным спектром поглощения, тогда как первая полоса поглощения влияет на пропускание стекла в близком ультрафиолете. После отжига параметры формулы (1) меняются. При увеличении дисперсии стекла ТФ-5 обе полосы поглощения смещаются в сторону больших длин волн. Смещение первой полосы больше, чем второй, но на изменение рефракции опять сильнее влияет более далекая полоса. Она представляет центр тяжести сплошного спектра поглощения ионов свинца и кислорода. Зная величину, вносимую этой полосой поглощения в рефракцию стекла, и полагая молекулярную рефракцию ионов Pb^{2+} равной 9,13⁽²⁾, можно в отдельности определить величины, вносимые сплошным спектром поглощения ионов свинца и сплошным спектром поглощения ионов кислорода. Отсюда удалось определить число дисперсионных центров в грамм-молекуле ионов кислорода. Оно оказалось равным $3,6 \cdot 10^{31}$. Герцфельд и Вольф⁽³⁾ из других данных нашли эту величину равной $3,9 \cdot 10^{31}$. Положение центра тяжести сплошного поглощения ионов Pb^{2+} при $\lambda = 1021 \text{ \AA}$ является правдоподобным. Это видно из сопоставления с данными других авторов⁽⁴⁾ для более легких катионов в твердых кристаллических соединениях.

Работами Гильша⁽⁴⁾, Гильша и Поля⁽⁵⁾ установлено, что в кристаллах NaCl, KCl, KBr, загрязненных галоидными солями свинца, всегда появляются две полосы поглощения, из которых одна лежит в шумановской области, а другая — в ультрафиолете. Положение ультрафиолетовой полосы поглощения колеблется в зависимости от рода галоида между 2500 и 3000 \AA . В чистых кристаллических $PbCl_2$, $PbBr_2$ также имеются эти полосы поглощения и на тех же местах, т. е. эти полосы обусловлены наличием в веществах ионов свинца Pb^{2+} . Фромгерцем⁽⁶⁾ было показано, что если в водных растворах KCl, KBr растворить соли $PbCl_2$, $PbBr_2$, то появляются указанные характерные полосы поглощения, положение которых при определенной концентрации растворов в точности совпадает с положением в кристаллах.

Таким образом существование близкой ультрафиолетовой полосы поглощения во флинтговых стеклах подтверждается работами указанных исследователей. Отсюда следует, что вычисленные нами из дисперсии стекла параметры формулы (1) имеют реальный физический смысл. Смещением этих полос поглощения обусловлено изменение дисперсии и пропускания стекла у флинтгов после тепловой обработки.

Государственный оптический
институт

Поступило
15 VI 1944

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Флоринская, ЖТФ, **10**, 19, 1582 (1940). ² E. Kordes, Z. anorg. allgem. Chem., **241**, 1 (1939). ³ K. F. Herzfeld u. K. L. Wolf, Ann. d. Phys., **78**, 35 (1925); **78**, 195 (1925). ⁴ R. Hilsch, Z. Physik, **44**, 860 (1927). ⁵ R. Hilsch u. R. W. Pohl, Z. Physik, **48**, 384 (1928). ⁶ H. Fromherz, Z. Physik, **86**, № 3—4 (1931).