

而, 当有碰撞的条件下, 激光脉冲作用的后沿, 尤其是其尾部能量, 已经作用于随时间改变了的粒子分布状态. 这将在实际上影响可见荧光强度的频率依赖. 由于强场效应, 在一定范围内转动量子数对激发频率的限制已经减少, 因而参与跃迁 ΔJ 的局域内的粒子数的数量, 将直接影响可见荧光强度. 倘若在碰撞参与下, 转动分布是平衡的, 则

$$N_0^J = N \frac{(2J+1)}{\Sigma} \exp\{-BJ(J+1)/kT_r\},$$

其中 T_r 是分子转动温度, Σ 为分子转动统计和. 当 $T_r = 300\text{K}$, 对应粒子极大值分布的转动量子数 $J_0 \cong 36$. $B_0 = 0.07 \text{ 厘米}^{-1}$, $6B_0(J_0 + 1) \sim 15 \text{ 厘米}^{-1}$. 已知 $\tau_{v,v'}(\text{BCl}_3) = 0.5 \text{ 微秒} \cdot \text{托}$, $\tau_{v,T'} = 5.8 \text{ 微秒} \cdot \text{托}$. 则在 $10^{-7} - 10^{-6}$ 秒内, 若有一个振动量子转变为其他自由度的能量, 认为是合理的. 则平均地讲转动能量增加 $\sim \frac{1}{6} h\nu_0$, 由此估计其转动温度增加 230K , 相应转动量子数极大值分布 $J_m \cong (kT_r/2Bhc)^{\frac{1}{2}} = 48$, 则 $6B(J_m + 1) \cong 21 \text{ 厘米}^{-1}$. 因为正确地选择 J_m 值对估计红移量是相关的. 因之, 在实验误差内, 可以解释红外激光引起 BCl_3 可见荧光的激发极值红移 $\geq 20 \text{ 厘米}^{-1}$ 的非线性激发现象. 此外, 随着激光功率的增加, 其他更高阶的跃迁过程, 也有可能参与吸收. 在聚焦光束中

观察可见荧光的复杂几何形状, 更为精确的分析仍待进行.

考虑到随着 BCl_3 气压增加, 更易于建立转动平衡的碰撞再分布. 所以, 有可观察的更大及稳定的红移量. 此外, 当激发频率选择对应于 B^0Cl_3 的吸收峰, 由于快速能量转移, 其可见荧光强度远远小于同位素含量比, 表明在高气压中, 红外激光引起分子多光子分解, 有利于高同位素分量的碰撞离解, 强场下将降低选择性. 由此, 可以说明所观察到的现象.

致谢: 作者感谢张志三先生、唐福海同志关心, 分子光谱组同志协助, 林光海同志讨论.

参 考 文 献

- [1] B. V. Ambartzumian, N. V. Chekalin, V. S. Doljegov, V. S. Letokhov & E. A. Ryabov, *Chem. Phys. Lett.*, **25** (1974), 515.
- [2] 徐积仁、唐福海、蒋义枫、黄南堂, 科学通报, **24-4** (1979), 153.
- [3] В. Т. Галочкин, А. Н. Ораевский *Кван. Элект.*, **6** (1979), 885.
- [4] 徐积仁、蒋义枫、黄南堂、林光海, 物理学报, **29**(1980), 732.
- [5] Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, А. А. Пурецкий, *Письма в жэтф*, **23-26** (1976).
- [6] Ю. Р. Коломыйский, Е. А. Рябов, *Кван. Элект.*, **5** (1978), 651.

氧离子导体离子迁移数的测量与温差电势

李世椿

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1980年4月12日收到

离子导体和混合导体的电导率为

$$\sigma_t = \sigma_i + \sigma_e' + \sigma_e^0, \quad (1)$$

式中 σ_t 为总电导率, σ_i 为离子电导率, σ_e' 为电子电导率, σ_e^0 为空穴电导率. 在离子导体中 $\sigma_e' = \sigma_e^0 \approx 0$, $\sigma_t \approx \sigma_i$. 在混合导体中 σ_e' 和 σ_e^0

则不可忽略. 为了表明离子电导率在总电导率中占有的分数, Wagner 定义了离子迁移数 t_i , 即

$$t_i = \sigma_i / \sigma_t. \quad (2)$$

在离子导体中, $t_i \approx 1$, 在混合导体中, $t_i < 1$.

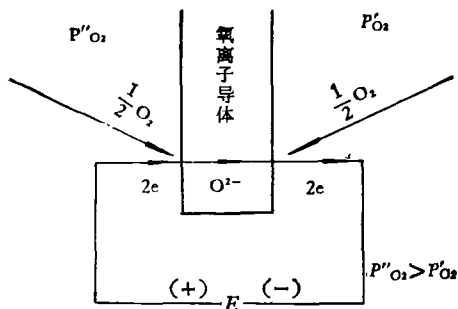
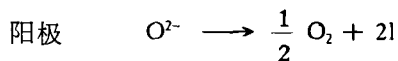
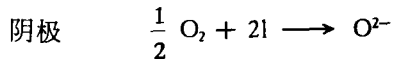


图1 氧浓差电池示意图

当氧离子导体两侧的氧浓度不同时, 化学势的差异使高浓度侧的氧通过氧离子导体向低浓度侧迁移, 产生氧浓差电势 E 。在氧离子导体与两电极界面上发生的反应分别是:



对于理想气体, 在等温下上述反应产生的电极电势可由 Nernst 方程表示。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P''_{\text{O}_2}}{P'_{\text{O}_2}}, \quad (3)$$

式中 E 为氧浓差电势, R 为气体常数, T 为绝对温度, F 为法拉第常数, P''_{O_2} 为阴极侧 (高氧浓度侧) 气体的氧分压, P'_{O_2} 为阳极侧 (低氧浓度侧) 气体的氧分压。

对于混合导体, Wagner 提出了下列通式^[1]:

$$E = \frac{1}{4F} \int_{\mu'_{\text{O}_2}}^{\mu''_{\text{O}_2}} t_i d\mu_{\text{O}_2}. \quad (4)$$

电子电导引起电池内部短路, 使电极电势降低。若 t_i 为常数时, 由式 (4) 及 $\mu_{\text{O}_2} = \mu_{\text{O}_2}^0 + RT \ln P_{\text{O}_2}$ ^[2] 可得

$$\begin{aligned} E &= \bar{i}_i \frac{RT}{4F} \ln \frac{P''_{\text{O}_2}}{P'_{\text{O}_2}} \\ &= (1 - \bar{i}_e) \frac{RT}{4F} \ln \frac{P''_{\text{O}_2}}{P'_{\text{O}_2}}, \end{aligned} \quad (5)$$

式中 \bar{i}_i , \bar{i}_e 分别为离子、电子迁移数的平均值, 则

$$\bar{i}_i = E_{\text{测}}/E_{\text{N}}, \quad (6)$$

式中 $E_{\text{测}}$ 为浓差电池实际测得的电极电势值, E_{N} 为按 Nernst 方程计算的电极电势值。

为了保证浓差电势测量的准确性, 消除温差电势对浓差电池电极电势测量精度的影响, 作者设计了一套采用弹簧压紧的系统, 能在保证电接触与密封性良好的前提下, 直接利用圆片样品测量其离子迁移数、温差电势与内阻, 获得了良好结果。避免了通常把被测样品先做成固定的电池然后再做测量的工作。

实验与结果

被测样品是直径为 25 mm、厚约 2—3 mm 的掺杂 ZrO_2 烧结圆片, 在圆片二侧面的中心部位涂上 $\phi 12$ mm 多孔铂电极。测量系统见图 2。本系统以空气作为参比气体, 氧氮混合气作为标准气体, 整个实验过程采用由同一批配制后再装瓶的两瓶标准气体, 它们的氧含量用比色法、奥氏仪、气相色谱标定, 分别为 $\text{N}_2-0.19\% \text{O}_2$ 和 $\text{N}_2-0.17\% \text{O}_2$ 。本系统的密封性良好, 由于被测样品二侧皆为正压, 即使稍有泄漏对测量亦无影响。

测量工作分两部份: 第一部份是在 $(\text{ZrO}_2)_{0.94}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.06}$ 烧结样品的两侧不存在氧浓差的情况下 (通同样的气体, 氧气或氮气), 变动样品两侧气体的流量, 形成温差 Δt , 测量相应的温差电势 $E_{\Delta t}$, 结果见图 3。第二部份测量工作利用标准气体及第一部份实验所确定的 $\Delta t = 0^\circ\text{C}$ 时的气体流量值 ($\sim 1000 \text{ ml/min}$) 测量各种氧化锆样品的浓差电池电极电势, 计算它们的离子迁移数 t_i , 结果见表 1。

讨论

1. 氧离子导体的温差电势。在氧离子导体两侧的氧分压相等但温度不等时, 温差电势为^[3-6]。

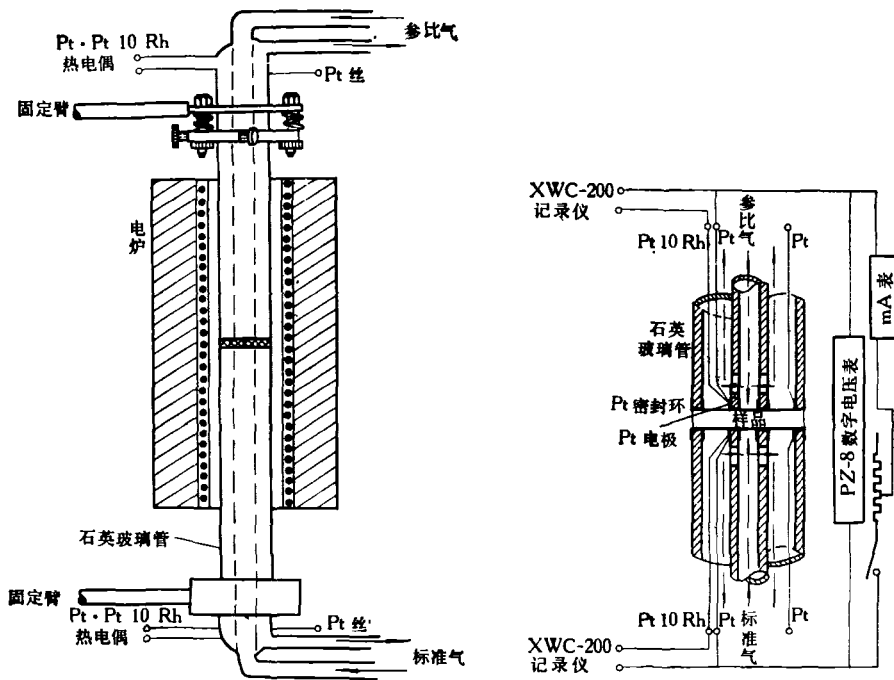


图2 测量系统示意图

表1 几个温度下掺杂 ZrO_2 的离子迁移数 t_i 和电阻 r

样品成分	t (°C)	t_i	$r(\Omega)$
$(ZrO_2)_{0.85}(CaO)_{0.15}$	654	0.99	9.8
	738	0.99	9.9
	839	~1.0	2.9
$(ZrO_2)_{0.94}(Y_2O_3)_{0.06}$	560	0.94	10
	660	0.97	
	842	~1.0	
$(ZrO_2)_{0.88}(Y_2O_3)_{0.12}$	625	} 0.99—1.0	10
	751		9.9
	865		0.2
$(ZrO_2)_{0.92}(Yb_2O_3)_{0.08}$	588	} 0.99—1.0	10
	751		3.9
	851		
$(ZrO_2)_{0.92}(Gd_2O_3)_{0.08}$	604	} 0.99—1.0	9.9
	733		2.8
	844		
$[(ZrO_2)_{0.94}(Y_2O_3)_{0.06}]_{0.94}(Al_2O_3)_{0.06}$	535	0.98	10
	590	} ~1.0	9.1
	836		2.9

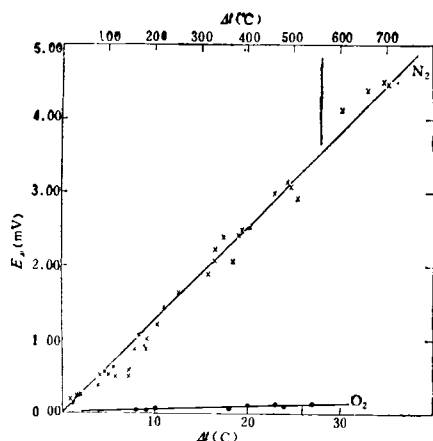


图3 (ZrO₂)_{0.94}(Y₂O₃)_{0.06} 烧结样品的 Δt(°C)-E_{Δt}(mV) 关系图

$$E(T_2, T_1) = \frac{1}{4F} [\mu_{O_2}^0(T_2) - \mu_{O_2}^0(T_1)] + \frac{R \ln P_{O_2}}{4F} (T_2 - T_1) + \alpha(T_2 - T_1), \quad (7)$$

式中 $\mu_{O_2}^0$ 为 1 atm 下氧的标准化学势,第二项说明温差电势与测定时的氧分压有关。 α 是与氧离子在氧离子导体中电子在电极金属中的偏克分子熵、迁移热有关的一个常数,它与氧离子导体以及相接触的电极金属的性质有关。在我们的实验中,氧离子导体两侧的气体相同,是符合上述条件的,测得的 $\frac{E_{\Delta t}}{\Delta t} < 0.010 \text{ mV}/^\circ\text{C}$,但以往报道的掺杂氧化锆的温差电势数值都比我们得到的数值高。例如 W. A. Fischer 等^[7]测得稳定氧化锆在空气中的温差电势为 0.47 mV/°C,有些研究者报道为 0.53 mV/°C^[8], Goto 等^[9]在等压不等温条件下得到氧化锆 (CaO 稳定) 的

$\alpha \approx 0.095 \pm 0.005 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ 。上述差别的存在,说明在温差电势方面还可作进一步探讨。

2. 在 770°C 左右,氧化锆样品两侧 $\Delta t = 8^\circ\text{C}$ 时,由变换样品两侧的极性测得的电极电势值计算离子迁移数的最大值与最小值,分别为 0.998 与 0.989,差别 $< \pm 1\%$ 。在实际测量时,样品两侧的温差可控制到 $> 1^\circ\text{C}$,所以由温差电势引入的误差可忽略不计。

3. 表 1 说明 ZrO₂ · (RO 或 R₂O₃) 材料基本上是纯氧离子导体。用标准气体的两个分析值 N₂-0.17% O₂ 和 N₂-0.19% O₂, 分别计算其离子迁移数,二者之差为 0.02。这表明本系统用于测定离子迁移数的精度为 $\pm 1\%$,它主要受到标准气体精度的限制,若能获得标准气体中含氧量的更精确的数值,则离子迁移数的测量精度还能提高。但对于材料研究来说,这样的精度已足够了。

参 考 文 献

- [1] C. Wagner, *Z. Phys. Chem.*, **B21**(1933), 25—41
- [2] H. Schmalzried, *Ber Bunsenges, Phys. Chem*, **66-7** (1962), 572—576.
- [3] W. Fischer, *Z. Naturf.*, **22a**(1967), 1575—1581.
- [4] K. S. Goto & W. Pluschwell, *Physics of Electrolytes*, ACADEMIC PRESS INC. LTD, (1972), **2**, 564.
- [5] N. Cusack & P. Kendall, *Proc. Phys. Soc.*, **72-5** (1958), 898—901.
- [6] R. L. Ruka et al., *J Electrochem. Soc.*, **115-5** (1968), 497—501.
- [7] W. A. Fischer & W. Ackermann, *Archiv Eisenh.*, **36-9** (1965), 643
- [8] K. S. Goto & W. Pluschwell, *Physics of Electrolytes*, ACADEMIC PRESS INC. LTD, (1972), **2**, 565.
- [9] K. Goto et al., *Trans. Metall. Soc. AIME*, **245** (1969), 1664—1665

(上接第 247 页)

途气温下降所造成的相应“真空距离”的波动上升,且蓝光比绿光快;(c)表示 $L_B - L_G$ 值非常接近总距离的百万分之五点二,并几乎为常量;(d)表示由总测距方程得到的被测距离 D 不受温度下降的影响。

物理

参 考 文 献

- [1] G. Shipley and R. H. Bradsell, *Survey Review*, **23-179** (1976), 210—233.
- [2] ESSA Technical Report ERL 108-ITS 76, U.S. Department of commerce, March, (1969).