

度也必须根据相变温度来确定。

#### 4. 相图形态与组分过冷

晶体生长过程中组分过冷的概念是从相图中固溶度的概念推导出来的。Tiller 推导了不发生组分过冷的临界条件<sup>[18]</sup>。组分过冷是固溶体的熔体在凝固过程中出现的一种与溶质重新分布有关的现象。组份过冷会给晶体的光学质量带来严重的影响。要克服组分过冷, 必须根据相图的形态和该溶质在溶剂中的扩散系数来确定晶体生长的条件, 包括生长炉的温度梯度、生长速度和溶质的浓度等。

综上所述, 相图在晶体材料的研究中有很大的用途, 可以解决有关体系的物理化学过程。通过研究相图、相变和晶体结构, 可以发现新的晶体材料, 改善和提高材料的性能, 正确确定合成和热处理工艺。探讨合金或其他化合物的组成规律, 寻求这些相结构所以能够稳定存在的原因, 并进而掌握组分、结构与性能之间的关系。对于单晶体生长, 相图可以帮助选择晶体生长的方法, 确定原料的组分, 提高晶体的完整性, 以及设计热处理工艺等, 以确保所生长的晶体能完整地保存在室温。因此在探索新晶体材料的工作中, 必须加强相图的研究, 为探索新材料打下坚实的基础。这是在探索新材料的问题上所能采用的一种可靠而有效的方法。

本文得到陆学善教授的热情支持和指导, 并审阅全稿, 谨致谢意。

#### 参 考 文 献

- [1] A. M. Alper, *Phase Diagrams, Materials Science and Technology*, Academic Press Inc., New York, vol. I—IV, (1970—1976).
- [2] W. G. Moffatt, *Binary Phase Diagram Handbook*, General Electric Company, New York, (1976).
- [3] С. П. Алисова, П. Б. Будберг, *Диаграммы состояния металлических систем*, Винити, Москва, (从1955年开始, 每年出一本相图文集).
- [4] E. M. Levin et al., *Phase Diagram for Ceramists*, Am. Ceram. Soc., Columbus Ohio, 1st. ed., (1964); 2nd. ed., (1969); Suppl., (1969); Suppl., (1975).
- [5] 经仲智, *化学通报*, **1**(1976), 59; **2**(1976), 123.
- [6] 陆学善、梁敬魁等, *物理学报*, **22**(1966), 1004; **28**(1979), 54; **29**(1980), 469; *科学通报*, **17**(1966), 58.
- [7] 陆学善、梁敬魁, *物理学报*, **22**(1966), 669; *科学通报*, **17**(1966), 395.
- [8] 梁敬魁等, *物理学报*, **26**(1977), 199; **27**(1978), 710; **28**(1979), 518; **29**(1980), 252; **29**(1980), 1023; **29**(1980), 1293; **30**(1981), 565.
- [9] 唐棣生等, *物理学报*, **29**(1980), 1068; **30**(1981), 234; *物理*, **9**(1980), 395.
- [10] J. R. Carruthers et al., *J. Appl. Phys.*, **42**(1971), 1846.
- [11] B. A. Scatt et al., *J. Amer. Ceram. Soc.*, **55**(1972), 225.
- [12] L. O. Svaasand et al., *J. Cryst. Growth*, **22**(1974), 230.
- [13] 唐棣生、梁敬魁等, *物理学报*, **28**(1979), 62.
- [14] 中国科学院物理研究所晶体学室铈酸盐研究组, *物理学报*, **28**(1979), 229.
- [15] 黄清镇、梁敬魁, *物理学报*, **30**(1981), 559.
- [16] Л. И. Марина и др., *Ж. физ. хим.*, **38**(1964), 551.
- [17] А. Г. Калюжная и др., *Ж. неор. хим.*, **9**(1964), 1497.
- [18] W. A. Tiller et al., *Acta Met.*, **1**(1953), 428.

## 非 晶 态 快 离 子 导 体

俞 文 海

(中国科学技术大学物理系)

### 一、引 言

快离子导体是一门新兴学科。它涉及基础理论问题, 还直接与能源有关, 所以愈来愈受到

人们的重视。过去, 人们主要研究晶态快离子导体。近年来, 也注意到对非晶态快离子导体的研究, 并且逐渐认识到它所特有的性质:

1. 非晶态结构本身具有大量缺陷, 有充分多的空位, 这对离子迁移有利;

2. 非晶态的成分可连续改变,从而能在更宽的组分范围内探索离子导电材料;

3. 非晶态的宏观性质是各向同性的、均匀的,这对应用非常有利;

4. 非晶态材料的制备和加工比晶态材料简单,这给生产工艺带来很大方便.

非晶态快离子导体也象其他非晶态材料一样,有其固有的缺点.例如,由于热力学上的不稳定性,会自发地产生晶化现象.克服的方法尚有待于进一步的研究.

有些材料,例如普通的玻璃,从熔态自然冷却就能形成非晶态.但更多的非晶态材料要在速冷条件下才能制备.为此,采用了各种速冷技术(冷却速度为  $10^5\text{K/s}$  或更大)和速冷设备(单辊或双辊轧机等).

本文简短介绍近年来非晶态离子导体的研究情况.

## 二、材料及性能

氧化物非晶态材料中在结构上有代表性,而且研究的历史最长的是硅酸盐玻璃.其结构单元是硅氧四面体( $\text{SiO}_4$ ),硅与氧为共价结合.在非晶态中硅氧四面体的联接是无规则的,从而在网络结构中出现较大的空隙,并使密度稍低于同成分晶态的密度.

在单价和二价的金属氧化物与  $\text{SiO}_2$  一起熔化制成的非晶态中,部分  $\text{Si-O-Si}$  键被破坏,其中氧原子只接触一个硅原子,成为“非桥式氧”.这种非桥式氧带负电,引入的一价或二价正离子则分布于网络空隙中,大致在非桥氧附近,与非桥氧形成离子键.这些单价或二价的氧化物常被称为网络变性剂.三价或四价的氧化物通常是本身掺入网络,由金属原子代替硅原子,基本上不改变原有网络结构的共价键性质.它们同  $\text{SiO}_2$  一起被称为网络构型剂.

### 1. 碱金属离子硅酸盐玻璃

早在 1884 年, Warburg 就开始研究玻璃的离子导电性.之后,还有许多人进行了实验和理论研究.近期, Ravaine 和 Souquet<sup>[1]</sup> 曾对

此做过综述.

不过,迄今已研究过的各种碱金属离子玻璃的电导率仍然很低.一般说来在室温下为  $10^{-9}-10^{-13}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $350^\circ\text{C}$  时为  $10^{-3}-10^{-6}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . 由于碱金属离子玻璃与其它非晶态离子导体有相似的结构上的特点,所以由此所获得的知识对其它非晶态离子导体的研究有一定的参考意义.例如,当温度低于玻璃转变温度时,离子电导率与温度的关系一般遵从 Arrhenius 关系;在一定温度下,随碱金属氧化物含量的增加(即随导电离子浓度的增加),其离子电导率增大,导电激活能减小.特别引人注意的是,非晶态与同成分的晶态相比,离子电导率增高,导电激活能降低.这给人们一个启示:有可能从非晶态材料中探索到性能更好的快离子导体.

### 2. 非晶态银离子导体

七十年代初,人们在一些  $\text{AgI}$  与含氧酸银盐的系统中,发现若干非晶态的快离子导体.表 1 是根据已发表的资料列出的若干非晶态银离子导体的研究结果.有几项共同性的结果没有列入表内,例如几乎在所有系统中银离子输运数都近似地(在测量误差范围内)等于 1;电子电导率都在  $10^{-8}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  以下,远小于离子电导率;用这些材料作固体电解质做成的固

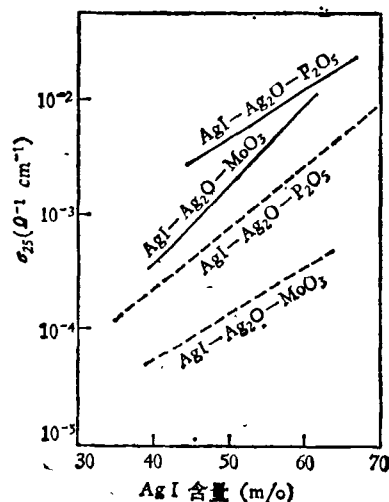


图 1 离子电导率与组分的关系  
(实线为非晶态,虚线为晶态)

表 1<sup>1)</sup> 若干非晶态银离子导体的实验数据

系 统	成 分 (m/o AgX 或 M1 <sub>2</sub> ) <sup>2)</sup>	室温电导率 $\sigma_{25}$ 的最大值 ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	导电激活能 $E_c$ 的最小值 (kcal/mol)
AgI-Ag <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10-80 Ag <sub>2</sub> O/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 1	$3.5 \times 10^{-2}$	4.65
AgI-Ag <sub>2</sub> O-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	32-40 Ag <sub>2</sub> O/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> $\leq 3$	$2.2 \times 10^{-2}$	5.2
AgI-Ag <sub>2</sub> O-MoO <sub>3</sub>	35-75 Ag <sub>2</sub> O/MoO <sub>3</sub> $\leq 1$	$\sim 1 \times 10^{-2}$	5
AgI-Ag <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	75-80	$0.6 \times 10^{-2}$	6.7
AgI-Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	75-80	$1.5 \times 10^{-2}$	3.4
AgI-Ag <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	75-85	$1.7 \times 10^{-2}$	3.9
AgI-Ag <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	$\sim 75$	$3.0 \times 10^{-2}$	4.7
AgI-Ag <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	$\sim 80$	$\sigma_{20} = 1.2 \times 10^{-2}$	4
AgI-Ag <sub>2</sub> TcO <sub>4</sub>	$\sim 75$	$0.9 \times 10^{-2}$	
AgPO <sub>3</sub> -CdI <sub>2</sub>	<19	$10^{-2}$	5
AgPO <sub>3</sub> -PbI <sub>2</sub>	<19	$10^{-2}$	5
AgPO <sub>3</sub> -AgI	<57.5	$1.5 \times 10^{-2}$	5
AgPO <sub>3</sub> -AgBr	<48	$10^{-3}$	6.5
AgPO <sub>3</sub> -AgCl	<40	$10^{-4}$	8

1) 本表是根据近期文献资料整理而成的。

2) m/o 即 mol %; X 可为 I, Br, Cl; M 可为 Cd, Pb.

体电池, 其开路电压都非常接近按热力学数据求得的计算值 (687mV).

从表 1 所列材料的研究中发现如下共同的特点:

(1) 非晶态与同组分的晶态相比, 前者的离子电导率较高. 图 1 表示 AgI-Ag<sub>2</sub>O-MoO<sub>3</sub> 系和 AgI-Ag<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系中非晶态和晶态样品离子电导率与组分的关系<sup>[2,3]</sup>. 由图可见, 非晶态比晶态样品的电导率要高 1—2 个数量级.

不过, 已经发现有例外情况. 例如在 AgI-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 中, 当 AgI > 80m/o、样品中含有部分非晶态时, 离子电导率反而比晶态的低<sup>[4]</sup>. 我

们对这一系统所作的研究工作也证实了这一点. 我们对 93.75m/o AgI 的材料用单辊速冷技术制备成的非晶态材料测得室温下电导率  $\sigma_{25}$  为  $10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 而晶态材料的  $\sigma_{25}$  为  $9 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . 这似乎说明, 如果某种晶体本身已经是很好的快离子导体, 那么它的非晶态离子电导率可能反而降低.

(2) 在已经研究过的各个系统中都有一定的玻璃形成区. 图 2 为 AgI-Ag<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系的玻璃形成区<sup>[3]</sup>. 玻璃形成区与冷却条件有关. 例如在此图中沿 AgI-Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 成分线看, 玻璃形成区为 48—68m/o AgI. 但早先也曾有人报道

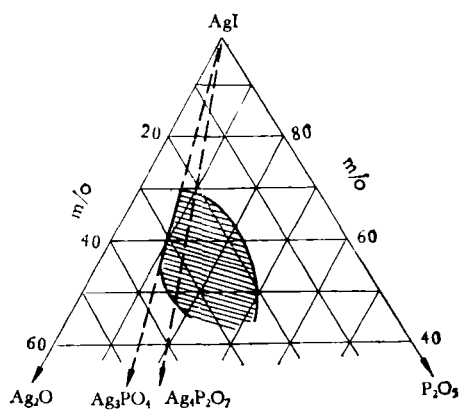


图2 AgI-Ag<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系中玻璃形成区

其玻璃形成区为 65—80m/o AgI<sup>[4]</sup>。而在我们的工作中，样品成分为 93.75m/o AgI，由于采用单辊速冷方法，却也能制备成非晶材料。

(3) 在玻璃形成区之内，随 AgX 或 MI<sub>2</sub> 含量的增加，室温电导率  $\sigma_{25}$  几乎线性增加；而玻璃转变温度  $T_g$  和激活能  $E_c$  几乎线性下降。图 3—5 是一些有代表性的例子<sup>[5,6]</sup>。

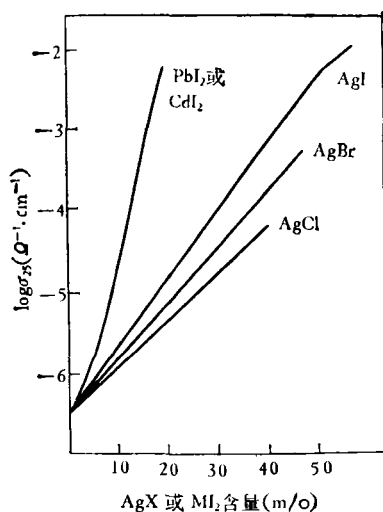


图3 AgPO<sub>3</sub>-AgX (或 MI<sub>2</sub>) 的电导率与组分的关系

(4) 不少非晶态材料在 25°C 时有较好的稳定性。图 6 是 AgI-Ag<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> 和 AgI-Ag<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 系非晶态样品的电阻与时间的关系。由图可见，只在开始阶段电阻稍有增大，以后几个月实际上保持不变<sup>[7]</sup>。但有些材料很怕湿，例如 AgI-Ag<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 系非晶态样品在 70% 湿度下会因吸收水分而很快分解，从而使电导性能变坏，如图

物理

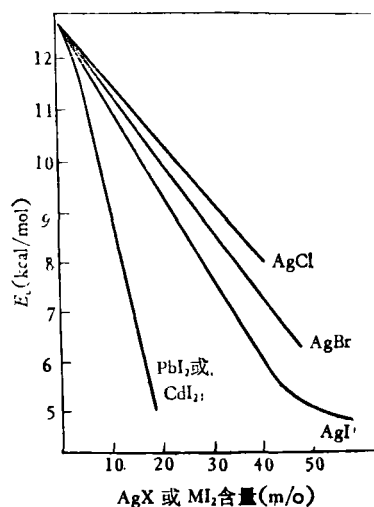


图4 AgPO<sub>3</sub>-AgX (或 MI<sub>2</sub>) 的导电激活能与组分的关系

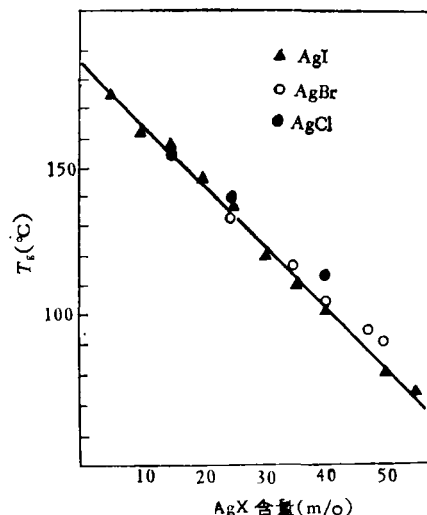


图5 AgPO<sub>3</sub>-AgX 的玻璃转变温度与组分的关系

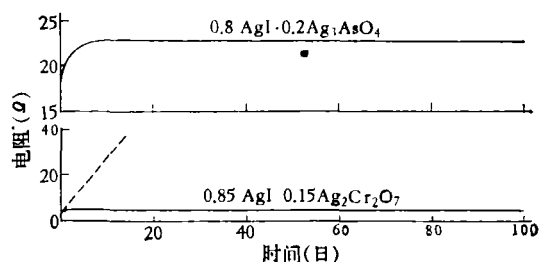


图6 非晶样品的电阻与时间的关系

中虚线所示。另外，环境温度也是一个重要的因素。例如在 25°C 时还比较稳定的 AgI-Ag<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

表 2<sup>1)</sup> 若干非晶态锂离子导体的实验数据

系 统	成 分	室温电导率 $\sigma_{25}$ 的最大值 ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	导电激活能 $E_c$ 的最小值 (kcal/mol)
LiTaO <sub>3</sub>		$5 \times 10^{-6}$	8.76
LiNbO <sub>3</sub>		$2 \times 10^{-6}$	9.2
LiNbO <sub>3</sub> -0.025Li <sub>2</sub> O		$3 \times 10^{-6}$	9.7
LiNbO <sub>3</sub> -0.025Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		$2.5 \times 10^{-6}$	9.5
LiNbO <sub>3</sub> -0.1WO <sub>3</sub>		$4 \times 10^{-6}$	9.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -xLi <sub>2</sub> O-yLiCl	$x \leq 0.85, y \leq 0.85$	$2 \times 10^{-6}$	10.8
LiPO <sub>3</sub> -LiI	<33m/o LiI	$10^{-6}$	11.4
LiPO <sub>3</sub> -LiBr	<33m/o LiBr	$3.2 \times 10^{-7}$	12.2
LiPO <sub>3</sub> -LiCl	<30m/o LiCl	$10^{-7}$	13.5
LiCl-Li <sub>2</sub> O-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LiCl $\leq$ 38m/o Li <sub>2</sub> O/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> $\leq$ 1.38	$5 \times 10^{-7}$	12.3
Li <sub>2</sub> O-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<58m/o Li <sub>2</sub> O	$5 \times 10^{-8}$	14.2

1) 本表是根据近期文献资料整理而成的。

系非晶态样品在 60℃ 温度下经 3 小时之后电导率就下降了一个数量级。

### 3. 非晶态锂离子导体

人们在探索各种晶态锂离子导体的同时，也注意到非晶态锂离子导体的研究。由于速冷技术的发展，有些离子电导率很低的晶体材料经过速冷制备成非晶材料之后，离子电导率会大大提高，使之成为可供实际应用的固体电解质材料。例如，晶态 LiNbO<sub>3</sub> 的室温电导率非常低，可以称得上是“理想的”绝缘体，只在 700℃ 时才有  $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  的离子电导率，而导电激活能则高达 44kcal/mol。经过双辊轧机速冷制备成非晶材料，室温离子电导率达到  $2 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，比晶态的提高约二十个数量级，而导电激活能降到 9.2kcal/mol，只为晶态的五分之一<sup>[8]</sup>。这是目前在非晶态离子导体的研究中所发现的一个相当“极端”的例子。它向人们揭

示，即使是绝缘性能非常好的晶体材料，采取适当方法制备成非晶态之后，有可能有比较高的离子导电性。这就为探索新快离子导体材料开辟了一条新的道路。

表 2 所列是若干非晶态锂离子导体的有关数据。在所研究过的各个系统中，都有与非晶态银离子导体类似的情况(如上节所述)。

对于锂的各种卤化物，由于卤离子半径各不相同，负电性也不同，因而对碱金属离子电导率的影响也各异。例如，在 LiPO<sub>3</sub>-LiX(X = I, Br, Cl) 和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O-LiX(X = F, Cl, Br, I) 的研究中<sup>[9, 10]</sup>，都发现随卤素离子半径的增大，其离子电导率增大，导电激活能降低。

## 三、结构的研究

非晶态快离子导体的结构不是长程有序

的,但在短程上有一定结构.例如,对于硅酸盐玻璃,它的结构单元是硅氧四面体.其它非晶态离子导体也有类似情况.对于其结构的确定,目前常用的分析方法主要有下述几种.

### 1. X射线衍射分析

根据X射线衍射理论,长程有序的晶体将对X射线发生衍射,即在一定的方向上产生明锐的干涉加强条纹;而非晶态,由于长程无序,不会产生明锐的干涉条纹,由于漫散射而使整个背景加深.这一差异可以用来判别样品是否非晶态.例如,图7是 $4\text{AgI}-\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ 的X射线衍射曲线,(a)为淬火样品不发生衍射,是非晶态;(b)为同样材料在 $120^\circ\text{C}$ 退火几天之后出现了表征晶态的衍射峰<sup>[11]</sup>.

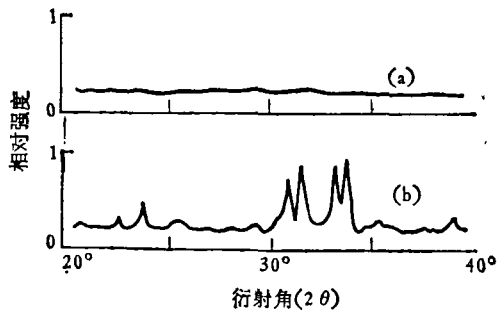


图7 非晶态与晶态样品X射线衍射曲线  
(a) 非晶态; (b) 晶态

### 2. 差热分析

将样品从室温加热,测量其放热或吸热曲线.如果样品是非晶态,则加热到 $T_g$ 温度时,由于样品软化而吸热,曲线将稍有下降.当加热到晶化温度 $T_c$ 时,由于结晶放出热量,曲线上出现放热峰.因此,从 $T_g$ 到 $T_c$ 的曲线形状就是非晶态的特征,并可据此测定 $T_g$ 和 $T_c$ .图8是 $75\text{m}/^\circ\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的非晶态与晶态样

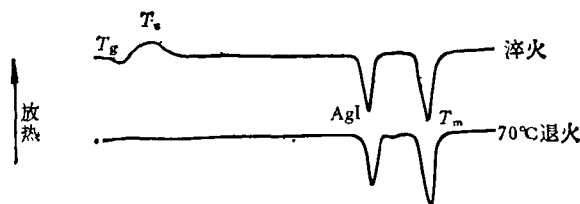


图8 非晶态与晶态样品差热分析曲线的比较

物理

品差热分析曲线的比较<sup>[11]</sup>.图中 $T_m$ 为样品熔点,在熔化之前还有析出AgI的吸热峰.对于事先退火的晶态样品,不出现从 $T_g$ 到 $T_c$ 的一段曲线形状.

### 3. 拉曼光谱

光通过材料发生散射,散射光会发生 $\pm\Delta\nu$ 的频率改变,这就是拉曼散射.频率发生改变的原因是存在分子内部的固有振动.每一个 $\Delta\nu$ 反映一个固有振动频率.因此,可以用拉曼光谱来研究分子的结构.对于非晶态材料,可以用拉曼光谱研究其结构单元的结构.图9是 $\text{AgPO}_3$ 和 $\text{LiPO}_3-\text{LiCl}$ 系的拉曼光谱<sup>[9]</sup>.在 $\text{AgPO}_3$ 的谱线中,峰在 $1145$ 和 $685\text{cm}^{-1}$ 处所对应的是 $\text{PO}_4$ 四面体的两个固有振动.在 $\text{LiPO}_3-\text{LiCl}$ 系中,峰在 $1180$ 和 $700\text{cm}^{-1}$ 处也对应于这两个固有振动,不过由于载流离子不同, $\text{PO}_4$ 四面体的固有振动频率稍有改变.其次, $\text{LiCl}$ 的含量不同对拉曼光谱几乎没有影响,这说明 $\text{LiCl}$ 的掺入不改变 $\text{PO}_4$ 四面体的结构型式.

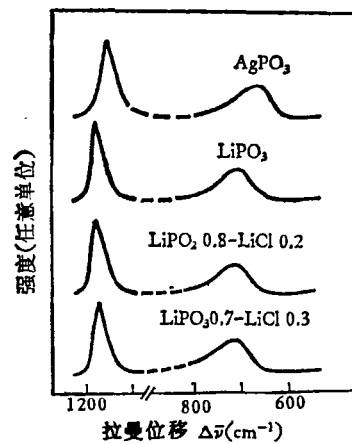


图9  $\text{AgPO}_3$ 和 $\text{LiPO}_3-\text{LiCl}$ 系的拉曼光谱

### 4. 红外吸收谱

由于非晶态结构单元的固有振动频率在红外区,所以当红外线通过样品时将发生吸收.因此,也可以用红外吸收谱来研究非晶态结构.图10是 $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ 系的红外吸收谱<sup>[12]</sup>.图中 $875\text{cm}^{-1}$ (弱)、 $780\text{cm}^{-1}$ (强)、 $315\text{cm}^{-1}$ (中宽)三个吸收带均对应于 $\text{MoO}_4$ 四面体的固有振动,

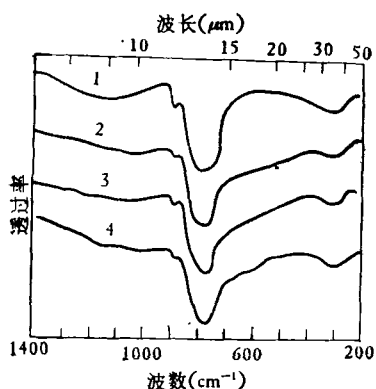


图 10 AgI-Ag<sub>2</sub>O-MoO<sub>3</sub> 系的红外吸收谱

表明其内部结构单元是 MoO<sub>4</sub> 四面体。

#### 四、关于导电机理

关于非晶态中离子导电机理，还有待进一步研究，主要的困难在于人们对其结构的了解还不足。

关于碱金属离子在玻璃中的导电机理，Milberg 在文献 [13] 中谈到早期的两种模型。一个是 Anderson 和 Stuart 提出的经典离子电导模型。在这一模型中，假定导电激活能由两部分组成：一是在玻璃网络结构不变的情况下使离子运动所需要的能量；二是为了使离子能通过而必须在网络结构中形成一个足够大的通道的形变能量。由此计算了钠钙玻璃中 Na<sup>+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 的导电激活能，得到 Na<sup>+</sup> 的激活能为 15.9kcal/mol，和实验值基本相符，而 Ca<sup>2+</sup> 的激活能为 27.4kcal/mol，这看来低了，因为实际上并没有观察到 Ca<sup>2+</sup> 的电导。

另一个是 Charles 提出的离子漂移模型。他假定一个碱金属离子在每一个非桥氧附近都有一系列等价的稳定位置，彼此由能垒分开。一个处于非桥氧附近的碱金属离子，可能有两种方式的运动。第一种方式是碱金属离子围绕该非桥氧从一个等价位置到另一个等价位置的运动，如图 11(a) 所示。这相当于偶极子的转动，所以与介电损耗有联系。另一种方式是碱金属离子脱离这一个非桥氧而占有另一个非桥氧的一个等价位置，从而使后者变为双占态，前者变

为空缺，如图 11(b) 所示。这相当于形成一个缺陷。进一步的运动相当于缺陷的漂移，这也可能有两种方式。一种方式是刚刚漂移来的碱金属离子继续向下一个非桥氧漂移，如图 11(c) 所示。这将引起电荷和质量迁移，即直流电导和扩散，但没有介电损耗。另一种方式是刚刚漂移来的碱金属离子不动，双占态中另一个原有的碱金属离子向下一个非桥氧漂移，如图 11(d) 所示。这除了引起电荷和质量迁移之外，还将引起介电损耗。

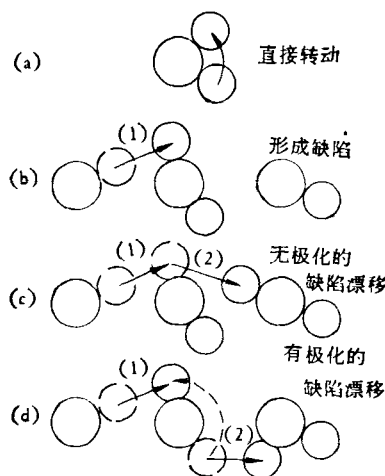


图 11 碱金属离子在非桥氧附近的漂移过程

Charles 由此讨论了玻璃的介电损耗、直流电导、交流电导以及碱金属离子的扩散，估算出碱金属离子在玻璃中的导电激活能为 0.69eV (16kcal/mol)，与实验值符合得较好。

#### 参 考 文 献

- [1] D Ravaine and J. L. Souquet. Solid Electrolytes, ed. by P. Hagenmuller and W Van Gool, Academic Press, (1978), 277.
- [2] T Minami, H. Hambu and M. Tanaka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(1977), 467
- [3] T. Minami, Y. Takuma and M. Tanaka, *J. Electrochem. Soc.* **124**(1977), 1659.
- [4] J. Kuwano, T. Isoda and M. Kato, *Denki Kagaku*, **45**(1972), 104.
- [5] J. P. Malugani, A. Wasniewski, M. Doreau, G. Robert and R. Mercier, *Mater. Res. Bull.*, **13** (1978), 1009.
- [6] J. P. Malugani, A. Wasniewski, M. Doreau, G. Robert and A. Al Kikabi, *Mater. Res. Bull.*, **13** (1978), 427.

- [7] M. Lazzari, B. Serosati and C. A. Vincent, *Electrochem. Acta*, **22**(1977), 51.
- [8] A. M. Glass, K. Nassau and T. J. Negran, *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 4808.
- [9] J. P. Malugani and G. Robert, *Mat. Res. Bull.*, **14**(1979), 1075.
- [10] A. Levasseur, B. Cales, J. M. Reau and P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.*, **13**(1978), 205.
- [11] M. Lazzari, B. Serosati and C. A. Vincent, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(1978), 451.
- [12] T. Minami, T. Katsuda and M. Tanaka, *J. Non-Crystalline Solids*, **29**(1978), 389.
- [13] M. E. Milberg, *Fast Ion Transport in Solids*, ed. by W. Van Gool, Plenum Press, (1973), 373.

## 关于广义相对论的第四个验证

张元仲                      邹振隆

(中国科学院理论物理研究所) (中国科学院北京天文台)

广义相对论的三大验证(引力、红移、光线偏折和水星近日点进动)是爱因斯坦在建立广义相对论时提出来的。1964年 Shapiro 提出了第四个检验,即“雷达回波时间延迟”实验<sup>[1]</sup>。后来,实验结果以越来越高的精度证明了广义相对论的这个预言。本文的目的是介绍时间延迟效应的理论计算和实验结果,最后对所谓时间延迟的含意作一简短讨论。

### 一、理论预言

让我们先在各向同性坐标系中进行计算。参照图 1,点  $O$  是引力中心(太阳中心), $E$  是地球, $P$  是行星, $r_e$  和  $r_p$  分别是地球和行星到太阳中心的径向坐标,光线(雷达信号)沿弯曲轨迹  $EFP$  传播, $r_0$  是从太阳中心到  $EFP$  曲线的最短坐标距离。 $EGP$  是连接地球和行星的坐标直线,它的长度以  $(a_e + a_p)$  代表。太阳中心

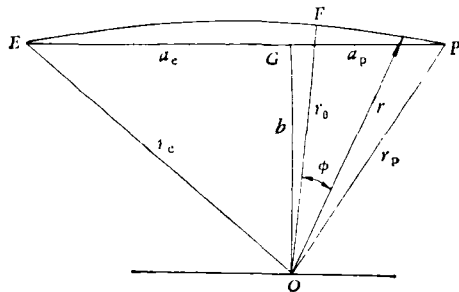


图 1

到这条直线的坐标距离是  $b = OG$ 。

求解光在史瓦西 (Schwarzschild) 引力场中的运动方程,可得光线轨迹(曲线  $EFP$ )的方程(到  $m$  的一阶近似)如下:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_0} \cos \phi + \frac{2m}{r_0^2} (1 - \cos \phi), \quad (1)$$

式中  $m = GM/c^2$ ,  $G$  是牛顿引力常数, $M$  是太阳质量, $c$  是真空中光速。

由方程 (1) 解出(到  $m$  的一阶近似,以下的讨论均略去  $m^2$  以上的项):

$$\cos \phi = \frac{r_0}{r} - 2 \left[ 1 - \frac{r_0}{r} \right] \frac{m}{r_0}, \quad (2)$$

$$\sin \phi = \sqrt{1 - \frac{r_0^2}{r^2} \left[ 1 + \frac{2m}{r + r_0} \right]}. \quad (3)$$

各向同性坐标系中的史瓦西线元是<sup>[2]</sup>:

$$ds^2 = \left[ \frac{1 - \frac{m}{2r}}{1 + \frac{m}{2r}} \right]^2 c^2 dt^2 - \left( 1 + \frac{m}{2r} \right)^4 [dr^2 + r^2(d\theta^2 + \sin^2 \theta d\phi^2)], \quad (4)$$

光线运动是平面运动,取这个平面为  $\theta = \frac{\pi}{2}$ ,  $d\theta = 0$ 。对于光线,  $ds = 0$ , 到  $m$  的一阶近似, (4) 式成为

$$c dt = \left( 1 + \frac{2m}{r} \right) (dr^2 + r^2 d\phi^2)^{1/2}. \quad (5)$$