

光量子等效温度和黑体辐射光谱有效能*

陈则韶** 莫松平

中国科学技术大学热科学与能源工程系, 合肥 230027

摘要 提出了表征光量子能量 $h\nu$ 的品质的新参数——光谱等效温度 T_λ , 以及用 T_λ 表示的光量子有效能的新定义式, 证明了 T_λ 与波长乘积等于常数的光谱等效温度方程的正确性, 并得到此常数为 $5.33016 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$, 约为 Wien 位移定律常数的 1.8394 倍, 在此基础上给出了黑体辐射光谱有效能函数. 研究所得结果, 可以说明光合作用产生熵减的结论错误的原因, 并为建立辐射热力学体系奠定了理论基础.

关键词 光量子 光谱等效温度 光谱有效能

辐射能是一种重要形式的能量, 尤其是太阳辐射能是人类取之不竭的洁净能量. 辐射能与其他能量的转换遵循能量守恒定律, 这是共识. 但是辐射能的属性至今还有争论. 物理上把光辐射看作高度有序的电磁波, 辐射能为功属性; 传热学上把辐射看作是热量的一种方式, 辐射能则是热能属性, 依据传热学原理热能可百分之百地转化为热辐射能. 如果辐射能的属性是功能, 则意味热能可百分之百地转化为功能, 这是违背热力学第二定律的; 如果辐射能的属性是热能, 那么它就应当有对应的温度、有效能、熵等参数. 在平衡态时黑体腔的辐射能可以用腔壁的温度来描述, 并建立了空腔辐射场的状态方程^[1, 2]. 宏观态黑体辐射力的平均有效能 $E_{b,u,T}$, 可以用黑体辐射力的能量与在温度为 T 和温度为 T_0 两个热源之间安装的一台 Carnot 热机所获得的功能来计算, 即

$$E_{b,u,T} = \sigma T^4 \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \quad (1)$$

其中, $\sigma = 5.670400 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ 是 Stefan-Boltzmann 常数, T_0 是环境温度. 黑体辐射力有效

能函数, 是单位表面积黑体单位时间内, 向半球空间所有方向发射出去的全部波长范围内的辐射能所具有的有效能, 单位为 $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$. 脚注中“u”表示有效能, 本文以下脚注中“u”也都表示有效能. $(1 - T_0/T)$ 为在温度为 T 和 T_0 两个热源之间工作的 Carnot 热机的效率. 在环境基准温度 T_0 选定后, 有效能函数可作为描述工质状态的一种参数.

但是, 辐射能的传输和转变为其他形式的能量更多的是在非平衡态情况下进行的, 而非平衡态情况下的辐射热力学目前尚无完善的理论. 辐射能是辐射粒子束的所有辐射粒子的能量贡献集成, 要真正弄清楚辐射能的热力性质, 还必须弄清楚辐射粒子(或光子)的性质. 从 Planck 提出光量子能量等于 $h\nu$, 进而利用量子理论导出黑体辐射力与波长和黑体温度的函数(Planck 定律), 以及通过黑体辐射力函数全波长的积分, 导出了著名的 Stefan-Boltzmann 定律 $E_b = \sigma T^4$ (俗称四次方定律), 揭示了微观辐射粒子的能量与宏观黑体温度之间的关系.

在研究光伏发电时, 观察到只有一定频率范围的光量子才能激发光电池的电子, 并非所有波长的辐射都能转化为电能. 叶绿素光合作用时, 在光照射下水与二氧化碳结合, 生成碳氢化合物.

2006-06-09 收稿, 2006-09-19 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 50576092)

** E-mail: zschen@ustc.edu.cn

碳氢化合物是化学能,其有效能含量很高.光合作用结果生成碳氢化合物的有效能增加了,显然增加的有效能只能来自叶绿素吸收的光子中所携带的有效能.

光合过程的生成物碳氢化合物比反应物水和二氧化碳有更多的有效能或自由能的原因是,增加的有效能或自由能是来自太阳能中的有效能,但光合作用过程总体自由能减少,持这种观点的代表 Duysens^[1]首次提出光子的能量 U 变为叶绿素激发态的自由能 μ_r , 可以用

$$\mu_r = hv \left(1 - \frac{T_0}{T_r} \right) \quad (2)$$

来描述,其中 T_0 和 T_r 分别是叶绿素系统(大约 300 K)和辐射温度^[2]. (2)式被很多人接受^[3-5]. 但是接受这种观点的学者,对于(2)式中的 T_r 没能给出准确值,有的取 T_r 为太阳表面温度 5762 K 或 5780 K^[4, 6, 7]. 在回答 Andrews^[7]的质疑时,文献[4]认为, T_r 是度量与温度相关的光子状态的一个参数,是辐射等效温度,与辐射源的温度、光的亮度、光的吸收率等因素有关. 显然这种定义的温度是光子束的辐射温度了. 有的文献中给出的 T_r 的数值范围是大约 1100 到 1300 K^[1, 8].

认为光合作用的过程出现熵减的观点早在 20 世纪 60 年代就已出现^[9, 10], 比较有代表性的论文见文献[11]. 其主要依据是:单个光合体系的初步光合作用的熵变被证明精确依赖于过程的光合作用效率,高等植物光合体系 I(PSI)和 II(PSII)的孤立内核(isolated core)的初步光合作用的情况,在使用的 670 nm 激光脉冲照射在室温下光合体系 I 的内核联合体产生葡萄糖(估计 $T_r=2600$ K)的实验,被证明具有最大热力学效率 $\xi > 0.98$, 而 PSII 的实验结果是 $0.93 > \xi > 0.92$ ^[12, 13]. 而按(2)式计算的 Carnot 热机效率在 $T_r=2600$ K 时只有 0.88. 由于实验证明的是初步光合作用(请注意仅是光合作用的初步过程),而实际光合作用是一个很复杂的过程,因此, Jennings 认为初步光合作用的热力学效率 $\xi > 0.98$ 大于 Carnot 热机效率 0.88, 所以同时证明了熵值对于 $\xi > (1 - T/T_r)$ 的情况始终为负,只是在 $\xi < (1 - T/T_r)$ 的情况下变为正值. 其结论:光合

作用原则上,产生了负熵. 但是, Jennings 也认为对于整个光合作用过程,其总效率会下降,而必然产生的是熵增^[11].

王存诚^[14]认为,“植物光合过程需要从环境中获取负熵的观点”的错误在于,把光合作用中吸收的辐射能仅当作传热能,而热能在接近于环境温度时有效能极低. 张纪庄等^[6]以光合作用生成葡萄糖分子为例,取 T_r 为太阳表面温度 5780 K, 计算了光合作用过程的总有效能和熵的变化,证明光合作用的整个过程是有效能(即“熵”)的高耗散和熵增的过程,因而光合作用的自发过程能够进行,不违背热力学第二定律.

1 光子有效能函数

单个光子既然有独立能量 $h\nu$, 且其宏观的集合体的辐射能可以当作热能(特别热能,与导热和对流传热的分子无规律运动的热能有别)采用(1)式计算其有效能,因此也可以参照(1)式给出光量子的有效能函数定义为

$$e_{u,\lambda} = hv \left(1 - \frac{T_0}{T_\lambda} \right) = \frac{hc}{\lambda} \left(1 - \frac{T_0}{T_\lambda} \right) \quad (3)$$

(3)式与(2)式的本质区别在于,(3)式中的 T_λ 称为光谱等效温度. T_λ 有温度的量纲,应当能表征 $h\nu$ 光量子的品质,并用(3)式计算其有效能.

2 辐射粒子的等效温度 T_λ 的相关因素

根据 Planck 定律^[15], 黑体光谱辐射力函数为

$$E_{b,\lambda,T} = c_1 \lambda^{-5} / \left[\exp\left(\frac{c_2}{\lambda T}\right) - 1 \right] \quad (4)$$

式中 $c_1 = 2\pi^5 h^6 c^2 / 15 \times 10^{-16} \text{ W} \cdot \text{m}^2$, $c_2 = hc/k = 1.4387752 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{K}$ 分别为第一和第二辐射常数. 黑体光谱辐射力 $E_{b,\lambda,T}$, 是单位表面积黑体,在单位时间内,向半球空间所有方向发射出去的包含 λ 的单位波长范围内的辐射能,单位为 W/m^2 , 其中“m”代表单位波长. 光谱辐射力是辐射波长 λ 和黑体温度 T 的函数.

由(1)式可知,黑体的温度越高,其辐射力的有效能也越高. 有效能增加的因素有两个,一个是

黑体的温度越高,其辐射力也越高,另一个是有效能占有率提高,即(1)式右边的第二项.由(4)式可知,在微观上黑体温度升高辐射力增大,主要是短波辐射能量的贡献率增大了,Wien位移定律揭示的最大光谱辐射力的波长 λ_m 随黑体温度 T 升高向短波方向偏移的规律也说明了这一点.Wien位移定律^[15]的关系为

$$b = \lambda_m T = 2.8977686 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K} \quad (5)$$

那么,黑体的温度越高,其有效能占有率提高的因素,在微观上也可以断定为:黑体的温度越高,短波辐射贡献的有效能占有率也越高,也即频率越高,其等效温度 T_λ 也应当越高.所以,辐射粒子的等效温度 T_λ 应当是与辐射波长有关的函数.

由于可以从不同温度的辐射源发射出来相同频率的辐射粒子,而相同频率的光量子有相同的能量,也就有相同的有效能.因此,特定频率的辐射粒子的有效能与辐射源温度无关,表征其有效能的等效温度 T_λ 也就与辐射源温度无关,只与辐射频率(或波长)有关.

3 光谱等效温度的定义式

我们暂时还不知道 $T_\lambda = f(\lambda)$ 的具体形式,但作为初步的近似,我们也参照Wien位移定律,同时为了不失一般性,我们假定

$$\lambda^x T_\lambda = c_3 \quad (6)$$

式中 c_3 为某一常数,单位为 $\text{m} \cdot \text{K}$.结合(3),(4)式,黑体光谱辐射力有效能函数定义为

$$E_{u,b,\lambda,T} = E_{b,\lambda,T} \left(1 - \frac{T_0}{T_\lambda}\right) = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{c_2}{\lambda T}\right) - 1} \left(1 - \frac{\lambda^x T_0}{c_3}\right) \quad (7)$$

4 光谱等效温度的确定和 T_λ 方程

黑体光谱辐射力有效能函数对全波长积分必须满足下式的关系

$$E_{u,b,T} = \int_0^\infty E_{u,b,\lambda,T} d\lambda = \sigma T^4 \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \quad (8)$$

证明:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty E_{u,b,\lambda,T} d\lambda &= \int_0^\infty E_{b,\lambda} \left(1 - \frac{T_0}{T_\lambda}\right) d\lambda = \\ &= \int_0^\infty \frac{c_1 \lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{c_2}{\lambda T}\right) - 1} \left(1 - \frac{\lambda^x T_0}{c_3}\right) d\lambda = \\ &= \sigma T^4 - \frac{c_1 T_0}{c_3} \int_0^\infty \frac{\lambda^{x-5}}{\exp\left(\frac{c_2}{\lambda T}\right) - 1} d\lambda \end{aligned} \quad (9)$$

$$\text{令 } \beta = \frac{c_2}{\lambda T}, \quad d\beta = -\frac{c_2}{\lambda^2 T} d\lambda = -\frac{c_2}{(\lambda T)^2} d(\lambda T),$$

$$\begin{aligned} \text{则 } \int_0^\infty \frac{\lambda^{x-5}}{\exp\left(\frac{c_2}{\lambda T}\right) - 1} d\lambda &= -\frac{T^{4-x}}{c_2^{4-x}} \int_\infty^0 \frac{\beta^{3-x}}{e^\beta - 1} d\beta = \\ &= \frac{T^{4-x}}{c_2^{4-x}} \int_0^\infty \frac{\beta^{3-x}}{e^\beta - 1} d\beta \end{aligned} \quad (10)$$

把(10)式代入(9)式得

$$\int_0^\infty E_{u,b,\lambda,T} d\lambda = \sigma T^4 - \frac{c_1 T_0}{c_3} \frac{T^{4-x}}{c_2^{4-x}} \int_0^\infty \frac{\beta^{3-x}}{e^\beta - 1} d\beta \quad (11)$$

对此式进行量纲分析可以得到, $[T^4] = [T_0 T^{4-x}]$,故 $x=1$.于是上式变为

$$\int_0^\infty E_{u,b,\lambda,T} d\lambda = \sigma T^4 - \frac{c_1 T_0}{c_3} \frac{T^3}{c_2^3} \int_0^\infty \frac{\beta^2}{e^\beta - 1} d\beta \quad (12)$$

(6)式则变为

$$\lambda T_\lambda = c_3 \quad (13)$$

(7)式变为

$$E_{u,b,\lambda,T} = E_{b,\lambda,T} \left(1 - \frac{T_0}{T_\lambda}\right) = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{c_2}{\lambda T}\right) - 1} \left(1 - \frac{\lambda T_0}{c_3}\right) \quad (14)$$

而 $\int_0^{\infty} \frac{\beta^2}{e^\beta - 1} d\beta = \int_0^{\infty} \frac{\beta^2 e^{-\beta}}{1 - e^{-\beta}} d\beta = \int_0^{\infty} \beta^2 (e^{-\beta} + e^{-2\beta} + e^{-3\beta} + e^{-4\beta} + e^{-5\beta} + \dots + e^{-n\beta} + \dots) d\beta$. 对每一项进行分部积分, 得到 $\int_0^{\infty} \beta^2 e^{-n\beta} d\beta = \frac{2}{n^3}$. 所以,

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{\beta^2}{e^\beta - 1} d\beta &= \int_0^{\infty} \beta^2 (e^{-\beta} + e^{-2\beta} + e^{-3\beta} + e^{-4\beta} + e^{-5\beta} + \dots + e^{-n\beta} + \dots) d\beta \\ &= \frac{2}{1^3} + \frac{2}{2^3} + \frac{2}{3^3} + \frac{2}{4^3} + \frac{2}{5^3} + \frac{2}{6^3} + \dots + \frac{2}{n^3} + \dots = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3} = 2\zeta(3) \\ &\approx 2 \times 1.202057 = 2.404114 \quad (15) \end{aligned}$$

$\zeta(3)$ 为指数 $m=3$ 的 Riemann 函数 $\zeta(m) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^m}$, 且

$$\begin{aligned} \zeta(3) &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3} = \frac{1}{1^3} + \frac{1}{2^3} + \frac{1}{3^3} + \frac{1}{4^3} + \dots + \frac{1}{n^3} + \dots \approx 1.202057 \quad (16) \end{aligned}$$

将(12)和(15)式代入(8)式得到

$$\sigma T^4 - \frac{2c_1 \zeta(3)}{c_2^3 c_3} \cdot T_0 T^3 = \sigma T^4 - \sigma T_0 T^3 \quad (17)$$

整理上式得到

$$\begin{aligned} c_3 &= \frac{2c_1 \zeta(3)}{c_2^3 \sigma} = \frac{2 \times 3.7418 \times 10^{-16} \text{ W} \cdot \text{m}^2 \times 1.202057}{(1.43878 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{K})^3 \times 5.6704 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)} \\ &= 5.33016 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K} \quad (18) \end{aligned}$$

将 c_3 值代入(9)式, 得到

$$\lambda T_\lambda = c_3 = 5.33016 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K} \quad (19)$$

(19)式即为光谱等效温度方程, c_3 称为光谱等效温度常数, 与辐射体温度 T 和接收体温度 T_0 都无关. c_3 大约为 Wien 位移定律常数的 1.8394 倍.

另外, 讨论由 n 个不同温度 T_i 的黑体组成的系统的辐射有效能, 也能证明(13)式正确. 因为在

证明满足如下关系式时也可以得到(19)式的结果.

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n E_{u,b,T_i} &= \sum_{i=1}^n \int_0^{\infty} E_{u,b,\lambda,T_i} d\lambda = \sum_{i=1}^n \int_0^{\infty} \frac{c_1 \lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{c_2}{\lambda T_i}\right) - 1} \left(1 - \frac{\lambda T_0}{c_3}\right) d\lambda = \sum_{i=1}^n E_{b,T_i} - \sum_{i=1}^n \frac{c_1 T_0}{c_3} \int_0^{\infty} \frac{\lambda^{-4}}{\exp\left(\frac{c_2}{\lambda T_i}\right) - 1} d\lambda = \sum_{i=1}^n \sigma T_i^4 \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right). \quad (20) \end{aligned}$$

T_λ 是描述光子能量大小和品质的特征参数, 量纲与温度一致; 在热辐射中, T 是从宏观上表示所有辐射光子平均的能量大小和品质的特征参数, 用于计算宏观的热辐射能的交换, 表征辐射源的辐射强度. 光子与光子之间不能直接进行能量交换, 就如太阳辐射在太空或真空环境中传播时不会改变光谱辐射能的分布一样, 所以 T_λ 不能直接用于描述辐射能的传输. 光子的能量要转化为电能、热能或其他频率的光子能量必须首先被介质吸收, 在介质中重新进行能量的整合; 介质重新整合产生的新形式能量的总和等于吸收的光子能量的总和, 产生的新形式有效能的总和不能大于吸收光子有效能的总和; 吸收光子有效能的总和与吸收的光子数及其 T_λ 有关.

T_λ 是十分重要的光谱量子新参数. 利用 T_λ 和方程式(19)得到的光谱等效温度常数 c_3 , 可以方便地计算各种光谱辐射光量子的有效能, 以及各种黑体辐射体的辐射有效能.

5 太阳能光谱等效温度 T_λ 和光谱效率 ξ

图1给出了由方程式(19)算出的在波长 $0.3-0.8 \mu\text{m}$ 范围的 T_λ 值. 文献[11]使用的光合作用的实验光源激光脉冲波长为 670 nm , 按方程式(3)和(19)计算, 波长为 670 nm 的辐射的有效能占有率为 $\xi=0.962$, 这数值大于 PSII 的实验结果的有效能占有率 $0.93 > \xi > 0.92$ [12, 13], 接近于 I(PSI) 实验结果 $\xi > 0.98$. 值得说明一点, 激光的方向性非常好, 而热辐射会向半球向扩散, 所以激光的品质应当高于同频率的热辐射品质, 激光的有效能占有率接近于 1. 因此, 以光谱有效能占

有率讨论光合作用, 就不会得出光合作用产生熵减的错误.

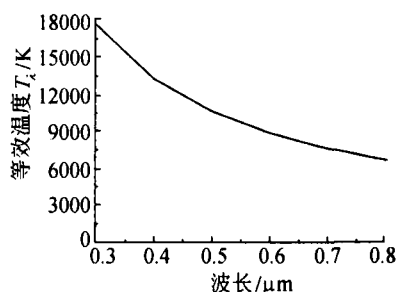


图1 等效温度与波长关系

图2给出了光谱波长与有效能占有率 ξ (简称有效率) 的关系. 有效能占有率 ξ 即

$$\xi = \left(1 - \frac{T_0}{T_\lambda}\right) = \left(1 - \frac{\lambda T_0}{c_3}\right) \quad (21)$$

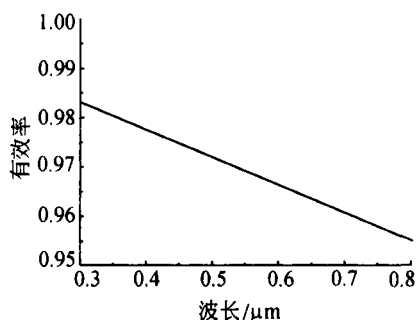


图2 有效率与波长的关系

6 结束语

(1) 本文讨论了现有文献中光量子自由能计算式中的不足.

(2) 定义了光谱等效温度 T_λ , 导出了 T_λ 与波长乘积等于常数的光谱等效温度方程.

(3) 发现了认为光合作用过程产生负熵的原因.

这些的结论发展了 Planck 辐射热力学理论, 为建立非平衡辐射热力学体系奠定了理论基础. 有关平行光辐射与黑体辐射的差别将另文探讨.

参 考 文 献

- 1 Duysens LNM. The path of light in photosynthesis. Brookhaven Symp Biol, 1958, 11: 18-25
- 2 Knox R. S. Photosynthetic efficiency and exciton transfer and trapping, in: Barber J Ed., Primary Processes in Photosynthesis. Amsterdam; Elsevier/North Holland, 1977, 55-97
- 3 Meszner G, Westerhoff HV. Non-equilibrium thermodynamics of light absorption. J Phys A, Math Gen, 1999, 32: 301-311
- 4 Meszner G, Westerhoff HV, Somsen O. Reply to Comment on 'Non-equilibrium thermodynamics of light absorption'. J Phys A; Math Gen, 2000, 33: 1301-1303
- 5 Juretic D, Zupanovic P. Photosynthetic models with maximum entropy production in irreversible charge transfer steps. Comput Biol Chem, 2003, 27: 541-553
- 6 张纪庄, 张学学, 江世臣. 光合作用的简单热力学分析. 中国工程热物理学会第十一届年会论文集, 工程热力学与能源利用(上册), 北京, 2005, 39-42
- 7 Andrews DL. Comment on 'Non-equilibrium thermodynamics of light absorption'. J Phys A; Math Gen, 2000, 33: 1297-1299
- 8 Lavergne J, Joliot P. Thermodynamics of the excited states of photosynthesis, in: WA Cramer Ed., Energy Transduction in Membranes. Biophysical Society, 2000, <http://www.biophysics.org/education/lavergne.pdf> [2006-05-29]
- 9 Brittin W, Gamow G. Negative entropy and photosynthesis, Proc Natl Acad Sci USA, 1961, 47: 724-727
- 10 Schrodinger E. What is Life? The Physical Aspects of Living Cell. Cambridge; Cambridge University Press, 1986
- 11 Jennings RC, Engelmann E, Garlaschi F, et al. Photosynthesis and negative entropy production. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics, 2005, 1709(3): 251-255
- 12 Engelmann ECM, Zucchelli G, Garlaschi FM, et al. The effect of outer antenna complexes on the photochemical trapping rate in barley thylakoid photosystem II. Biochim Biophys Acta, 2005, 1706: 276-286
- 13 Vassiliev S, Lee CI, Brudvig GW, et al. Structure-based kinetic modeling of excited-state transfer and trapping in histidine-tagged photosystem II core complexes from Synechocystis. Biochemistry, 2002, 41: 12236-12243
- 14 王存诚. 辐射能热力学特性的研究. 中国工程热物理学会工程热力学与能源利用, 武夷山, 1994, 194-101
- 15 Planck M. The Theory of Heat Radiation. Philadelphia; Blakistons, 1914