

远红外光谱及技术应用

刘建学 编著

非
外
谱



科学出版社

远红外光谱及技术应用

刘建学 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书结合国内外远红外技术研究现状,总结了该领域的最新科技成果,融入了本团队一直以来在远红外技术及其应用技术方面的研究成果,是一本以远红外辐射技术、远红外光谱分析技术及其应用技术为主的较全面的远红外光谱技术方面的工具书或参考书。本书主要介绍远红外形成机理及其基础理论、远红外发射材料、适用于不同应用类型的远红外复合材料、远红外发热元件及技术、远红外光谱及其分析技术以及各应用技术等。

本书可供从事远红外技术领域的科技研发、工程设计、科技管理,以及化工、食品、医药、化妆品、纺织等领域的科技工作者参考,也可作为高等学校教师、研究生、本科生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

远红外光谱及技术应用/刘建学编著. —北京:科学出版社,2017.10

ISBN 978-7-03-054585-5

I. ①远… II. ①刘… III. ①远红外辐射-红外分光光度法 IV. ①0657.33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 231001 号

责任编辑:钱俊 胡庆家/责任校对:邹慧卿

责任印制:张伟/封面设计:陈敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京京华虎彩印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年10月第 一 版 开本:720×1000 B5

2017年10月第一次印刷 印张:12 1/4

字数:240 000

定价:78.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

远红外技术曾被国外学者称作可与纳米技术媲美的 21 世纪具有巨大发展潜力的新技术。就我国目前能源消耗而言,有研究表明,能量利用率提高 10%,就等于节约标准煤 1.4 亿吨。远红外技术在农产品/食品加工领域最广泛的应用在于加热、干燥方面,其显著特点体现在加工产品品质高、节能环保、利于实现机械化及智能化生产等方面,适宜于规模化的现代化生产,是一项具有可持续发展、节约能源的绿色加热技术。

尽管远红外技术具有这么好的优点,但是在我国各领域的应用却仍停留在传统应用技术上,特别是在农产品/食品加工方面,应用较多的仍然是碳化硅、石英晶体等发射谱段较宽的材料,不论何种加工物料,其吸收谱段一般都在这些远红外发射材料发射谱段范围之内,使得热能转换利用效率不高。有一个问题似乎没有得到太大关注,那就是远红外发射材料的发射谱与被加工物料吸收谱的匹配问题。可利用的远红外发射材料非常多,不同种类物料的远红外吸收大不相同,解决好这个匹配问题,可以使得热能转换、热能利用效率翻倍甚至几倍地提高,在当今能源紧缺的现实状况下,能源利用率的提高无疑会产生巨大的经济和社会效益,希望引起相关研究者和生产者的关注。

有关远红外技术应用方面的图书近些年少有出版,其原因大概有两方面:一是认为该领域的研究没有什么新鲜视点可供关注;二是认为传统加热技术应用不容易出成果,转而趋向新材料或复合材料方面的研究。远红外辐射的主要功用是辐射热,认为只要能提供热量,起到热源的效果即可,在光谱匹配等精准加工方面的研究成果较少。例如,对辐射板在热场中的排列、辐射板与被加热物料的距离、辐射热的有效利用等问题关注较少,也没有考虑到加工产品品质提升等问题。

本书得到了河南科技大学专著出版经费的资助。鉴于作者水平有限,书中不妥之处在所难免,恳请业内专家不吝指正。尽管如此,希望本书在为该领域的科技工作者提供查阅和帮助的同时,能够吸引更多的专家学者加入到远红外技术研究队伍中来,为这项技术的发展发挥作用。



2017 年初夏于洛阳

目 录

前言	
第 1 章 绪论	1
1.1 远红外光谱的产生	2
1.1.1 电磁波	2
1.1.2 远红外光谱的产生与简介	4
1.2 远红外光谱	13
1.2.1 远红外发射光谱	13
1.2.2 远红外吸收光谱	14
1.2.3 远红外辐射的功用	14
1.3 远红外光谱技术研究状况	16
1.3.1 远红外材料研究	16
1.3.2 远红外测试技术研究	19
第 2 章 远红外辐射材料	21
2.1 远红外辐射材料概述	21
2.1.1 远红外辐射材料的分类	21
2.1.2 远红外辐射材料的应用领域	22
2.2 金属和非金属氧化物远红外辐射性能	24
2.3 远红外辐射陶瓷	26
2.3.1 远红外辐射陶瓷的成分	27
2.3.2 远红外辐射陶瓷的分类	27
2.3.3 远红外辐射陶瓷的辐射特性	28
2.3.4 远红外辐射陶瓷的制备	29
2.3.5 远红外辐射陶瓷的应用	39
2.4 纳米 ZrO_2	42
2.4.1 纳米 ZrO_2 的功能特点	42
2.4.2 纳米 ZrO_2 的制备	43
2.4.3 ZrO_2 远红外辐射性能的改善	44
2.4.4 ZrO_2 纳米颗粒的表征方法	44
2.4.5 ZrO_2 远红外发射能力的测试	45
2.4.6 ZrO_2 物相组成的表征	45
2.4.7 ZrO_2 凝胶热降解行为的表征	45
2.4.8 纳米 ZrO_2 的应用	46

2.5	有机/无机远红外复合材料	47
2.5.1	有机/无机远红外复合材料的功能特点	47
2.5.2	有机/无机远红外复合材料的制备	47
2.5.3	有机/无机远红外复合材料的应用	48
2.6	竹炭/电气石远红外复合材料	48
2.6.1	竹炭/电气石远红外复合材料的功能特点	48
2.6.2	竹炭/电气石远红外复合材料的制备	49
2.6.3	竹炭/电气石远红外复合材料的应用	49
2.7	麦饭石基铝系远红外基元材料	49
2.8	远红外橡胶功能复合材料	52
2.9	远红外辐射微晶玻璃材料	53
2.9.1	$\text{LiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 抗热冲击微晶玻璃	53
2.9.2	红外矿渣微晶玻璃	54
第3章	远红外加热元件	56
3.1	远红外涂料	59
3.1.1	概述	59
3.1.2	远红外涂料分类	62
3.1.3	黏结剂	81
3.1.4	远红外涂料的涂覆工艺	85
3.1.5	远红外涂料的应用	89
3.2	金属管式远红外辐射器	107
3.2.1	概述	107
3.2.2	管式远红外辐射器的分类	110
3.2.3	管式远红外辐射器的应用	120
3.3	灯式远红外辐射器	126
3.3.1	概述	126
3.3.2	灯式远红外辐射器的种类	127
3.3.3	灯式远红外辐射器的结构	129
3.3.4	灯式远红外辐射器的应用	131
3.4	板式远红外辐射器	132
3.4.1	概述	132
3.4.2	板式远红外辐射器的分类	134
3.4.3	板式远红外辐射器的应用	150
第4章	远红外光谱分析技术	158
4.1	傅里叶变换光谱分析技术	158

4.1.1 傅里叶变换光谱学的基本原理	158
4.1.2 傅里叶变换红外光谱仪	160
4.2 远红外光谱的采集	165
4.2.1 远红外光谱样品的制备	165
4.2.2 影响远红外光谱测量的因素	167
4.2.3 远红外发射光谱与吸收光谱的采集	169
4.3 远红外光谱分析实例	180
参考文献	186

第 1 章 绪 论

远红外辐射是一种热辐射。自然界中物体总是不断地吸收其他物体辐射出来的能量,而温度高于绝对零度(-273°C)的物体会将一部分能量以一定的波长辐射出去,现代物理学称之为热辐射。当物体吸收能量,就会发生电子振动,使电子跃迁到高级能级,脱离原来的轨道。如果有能量来源,还会跃迁到更高的能级上,但这种状态是不稳定的,随时都有跳回到原能级的趋势。在从高能级到低能级的过程中,会释放能量,把这种能量称为辐射能。辐射能以红外线的形式输出,故所有绝对温度以上的物体,无一例外地发射出不同程度的红外线。

红外线是由著名德国科学家赫歇尔在一次科学实验中发现的。1800年,他设计了一个简单的实验,让阳光通过三棱镜,产生七彩光谱,利用三支涂黑酒精球的温度计(为了最大限度地吸收辐射热),一支置于可见光某一色光中,另两支置于可见光外作为背景值的测量,发现从紫光、蓝光、绿光、黄光、橙光到红光,温度依次增高。令人不可思议的是,他发现在红光区域旁,肉眼看不见光线的地方,温度居然更高,据此推断这里有眼睛看不到的光!这是人类第一次发现肉眼不可见的光,称为“红外线”。于是他断定,在太阳的可见光线以外存在着一种人的肉眼无法看见的光线,但它的物理特性与可见光线极为相似,有着明显的热辐射。由于它位于可见光中红光的外侧,故而称之为红外线。

太阳光线可简单地划分为可见光和不可见光。可见光经三棱镜后会折射出紫、靛、蓝、绿、黄、橙、红颜色的光线(光谱),其波长范围为 $380\sim 780\text{nm}$,在电磁波谱(图 1.1)中仅包含一个较小的波段。不可见光则包含波长范围为 $10^{-5}\sim 380\text{nm}$ 的 γ 射线、X 射线、紫外线和波长范围为 $750\sim 3\times 10^{13}\text{nm}$ 的红外线、微波及无线电波。其中 $750\sim 10^6\text{nm}$ 波段为红外线,是一种具有强热作用的放射线。红外线的波长范围很宽,人们将不同波长范围的红外线分为近红外、中红外和远红外区域,相对应波长的电磁波称为近红外线、中红外线及远红外线。红外线是一种光波,它的波长比无线电波短,比可见光长。任何物体都可发射红外线,但我们的眼睛却看不到,只能感受到热量的存在。远红外线是靠近微波的一个波段,波长范围为 $750\sim 10^3\text{nm}$ 。

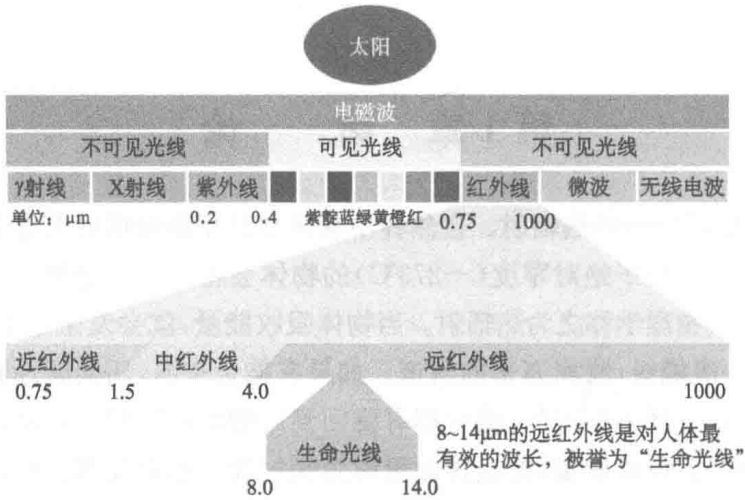


图 1.1 电磁波

1.1 远红外光谱的产生

远红外光谱是指物质在远红外区的吸收光谱或发射光谱。物体的红外发射光谱主要决定于物体的温度和化学组成,由于测试比较困难,红外发射光谱只是一种正在发展的新的实验技术,如激光诱导荧光。当前,红外光谱仪专门为发射光谱设置了发射模件,可以方便地测定发射光谱。

将一束不同波长的红外射线照射到物质的分子上,某些特定波长的红外射线被吸收,形成这一分子的红外吸收光谱。每种分子都有其组成和结构决定的独有的红外吸收光谱,它是一种分子光谱。例如,水分子有较宽的吸收峰,所以分子的红外吸收光谱属于带状光谱。原子也有红外发射和吸收光谱,但都是线状光谱。

1.1.1 电磁波

电磁波(又称电磁辐射)是由同相振荡且互相垂直的电场与磁场在空间中以波的形式移动,其传播方向垂直于电场与磁场构成的平面,可以有效地传递能量和动量。电磁辐射可以按照频率分类,从低频率到高频率,包括无线电波、微波、红外线、可见光、紫外线、X射线和γ射线等(图 1.1)。人眼可接收到的电磁辐射,波长在 380~780nm,称为可见光。只要是本身温度大于绝对零度的物体,都可以发射电磁辐射,而目前世界上并未发现低于或等于绝对零度的物体。因此,人们周边所有的物体时刻都在进行电磁辐射。尽管如此,只有处于可见光频域以内的电磁波,才是可以被人们看到的。电磁波不需要依靠介质传播,各种电磁波在真

空中的速率固定,速度为光速。

电磁波首先由詹姆斯·麦克斯韦于1865年预测出来,而后由德国物理学家海因里希·赫兹于1887年至1888年间在实验中证实存在。麦克斯韦推导出电磁波方程,这是一种波动方程,清楚地显示出了电场和磁场的波动本质。因为电磁波方程预测的电磁波速度与光速的测量值相等,所以麦克斯韦推论光波也是电磁波。

对于无限大各向同性均匀介质中电磁场运动形式,空间不存在自由电荷和传导电流,即 $\rho_0=0, j_0=0$, 则麦克斯韦方程组可表示为

$$\left. \begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{E} &= 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{B} &= \epsilon\mu \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \end{aligned} \right\} \quad (1.1)$$

假设平面电磁波沿 z 轴方向传播,则 \mathbf{E} 和 \mathbf{B} 都只是 t 的函数,麦克斯韦方程组可改写为

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_z}{\partial z} &= 0, & \frac{\partial E_x}{\partial z} &= -\frac{\partial B_y}{\partial t}, & \frac{\partial E_y}{\partial t} &= \frac{\partial B_x}{\partial t} \\ \frac{\partial B_z}{\partial z} &= 0, & \frac{\partial B_y}{\partial z} &= -\epsilon\mu \frac{\partial E_x}{\partial t}, & \frac{\partial E_x}{\partial z} &= \epsilon\mu \frac{\partial B_y}{\partial t} \\ \frac{\partial B_z}{\partial t} &= 0, & \frac{\partial E_z}{\partial t} &= 0 \end{aligned} \quad (1.2)$$

电磁波中电场和磁场矢量沿传播方向(纵向)的分量 E_z 和 B_z 是常量,不随时间和空间变化, $E_z=0, B_z=0$ 。因此,得到电磁波的第一条性质,电磁波是横波。

电磁波的横波性质说明,电磁波沿 z 方向传播,则电场矢量和磁场矢量只能处于 xy 平面内。

若选择电场矢量沿 x 方向,则 $E_y=0$ 。可以得到

$$\frac{\partial B_x}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial E_z}{\partial z} = 0 \quad (1.3)$$

这时,磁场矢量的 x 分量必定等于0,也就是磁场矢量只能沿 y 方向。因此,得到电磁波的第二条性质,电磁波的电场矢量 \mathbf{E} 与磁场矢量 \mathbf{B} 是互相垂直的,并与传播方向 k 满足右手螺旋关系。

电磁波的磁场、电场及其行进方向互相垂直。振幅沿传播方向的垂直方向做周期性交变,其强度与距离的平方成反比,波本身带动能量,任何位置之能量功率与振幅的平方成正比,其速度等于光速 $c(3 \times 10^8 \text{ m/s})$ 。在空间传播的电磁波,距离最近的电场(磁场)强度方向相同,其量值为最大两点之间的距离,就是电磁波

的波长 λ , 电磁每秒钟变动的次数便是频率 f 。三者之间的关系可通过公式 $c = \lambda f$ 表示。

电磁波的传播不需要介质, 同频率的电磁波, 在不同介质中的速度不同。不同频率的电磁波, 在同一种介质中传播时, 频率越大折射率越大, 速度越小, 且电磁波只有在同种均匀介质中才能沿直线传播, 若同一种介质是不均匀的, 电磁波在其中的折射率是不一样的, 在这样的介质中是沿曲线传播的。通过不同介质时, 会发生折射、反射、衍射、散射及吸收等。电磁波的传播有沿地面传播的地面波, 还有从空中传播的空中波以及天波。波长越长其衰减也越少, 电磁波的波长越长也越容易绕过障碍物继续传播。机械波与电磁波都能发生折射、反射、衍射、干涉, 因为所有的波都具有波动性。衍射、折射、反射、干涉都属于波动性。

红外线是电磁波中的一员, 红外光谱区在可见光与微波区之间, 其波长范围一般为 $0.75 \sim 1000 \mu\text{m}$ 。红外线按其波长不同又划分为近红外线、中红外线和远红外线三种, 其中波长 $0.75 \sim 2.5 \mu\text{m}$ (波数 $13333 \sim 4000 \text{cm}^{-1}$) 为近红外线; 波长 $2.5 \sim 25 \mu\text{m}$ (波数 $4000 \sim 400 \text{cm}^{-1}$) 为中红外线; 波长 $25 \sim 1000 \mu\text{m}$ (波数 $400 \sim 10 \text{cm}^{-1}$) 为远红外线。远红外线具有电磁波的一切性质。

1.1.2 远红外光谱的产生与简介

1676年, 英国人牛顿用玻璃做的三棱镜发现了红、橙、黄、绿、蓝、靛、紫的光带——太阳光谱。1800年, 英国人赫歇尔想测量各种不同颜色的光中到底有多少热量, 就重复了牛顿的实验, 并把太阳光从一个细缝引到黑暗的屋内, 让它经过玻璃三棱镜, 之后桌上出现一个彩色的光带, 在光带各种颜色上分别放一个水银温度计。有一次他偶然发现靠近红色的在黑暗处的温度计升温特别快, 其温度比放在任何颜色上的温度计都要高得多。于是, 他写信给英国皇家学会报道: “……太阳光中的热至少有一部分是包含在一种看不见的光线中……” 于是, 以后就把这部分的热称为“看不见的光线”, 现在称为红外线或红外辐射, 也称作热辐射。虽然, 红外辐射在19世纪初就被发现了, 可是真正广泛地应用到工业、军事上却是在第二次世界大战期间。

1. 黑体辐射

1) 吸收、反射和透射率之间的关系

要了解这三者的关系, 首先应研究反射、吸收和透射的内在联系。当辐射能投射到一个物体表面时, 有一部分会被反射, 而剩下的那部分将进入到物体内部, 如果物体是不透明的, 则进入到物体内的能量将全部被吸收, 而且转化为热能引起物体温度升高, 如果物体是透明的, 那么除去被吸收的部分外, 还会有一部分辐射能透射出去。一般说来, 入射的辐射能总量应当等于反射、吸收和透射能量

的总和。我们还不能找到一个理想的反射体或理想的吸收体,事实上,大量的物质在透明与不透明两者之间并没有明显的基本界限。

如果辐射到某一物体的总功率为 P_0 , 其中一部分 P_a 被吸收, 一部分 P_ρ 被反射, 另一部分 P_τ 穿透该物体, 则

$$P_0 = P_a + P_\rho + P_\tau \quad (1.4)$$

将上式两端各除以 P_0 , 得

$$\frac{P_a}{P_0} + \frac{P_\rho}{P_0} + \frac{P_\tau}{P_0} = 1 \quad (1.5)$$

上式左边第一项比值称为物体的吸收率 α , 第二项称为物体的反射率 ρ , 第三项则称为物体的透射率 τ , 故

$$\alpha + \rho + \tau = 1 \quad (1.6)$$

顺便指出, 一种材料的吸收率 α 、反射率 ρ 和透射率 τ 是指对该材料的标准试样(规定的表面处理、表面粗糙度、表面清洁度及厚度等条件的试样)进行相应测试所得的数据。当具体试样的表面状态、厚度等不同时, 测试所得数据可能会与标准试样的数据相差很大。因而, 当所测材料不是标准试样时, 其相应地被称为吸收系数、反射系数和透射系数。

根据式(1.6)可以得到, 若 $\alpha=1$, 则 $\rho=\tau=0$, 也就是说, 所有落在物体上的辐射能完全被该物体吸收, 这一类物体称为绝对黑体或简称黑体。

若 $\rho=1$, 则 $\alpha=\tau=0$, 亦即所有落在物体上的辐射能完全被反射出去。如果反射的情况是正常反射, 即符合几何光学中反射定律规定的反射角等于入射角, 该物体称为镜体; 如果是漫反射, 则该物体称为白体。

若 $\tau=1$, 则 $\alpha=\rho=0$, 此时, 所有落在物体上的辐射能全部穿过去, 这一类物体称为绝对透明体。自然界中不存在绝对黑体、绝对白体和绝对透明体。 α 、 ρ 、 τ 值与物体的材料、表面状况、温度及辐射线的波长有关。

2) 普朗克定律

1900年, 普朗克(Max Planck)提出了一个可求出能量分布的普遍方程式, 其基本出发点是, 辐射是基本质点发生振动的结果, 这种振子能够激发电磁波, 但辐射的能量只能是量子化的。而且由振子发射或吸收的量子能与辐射的频率有关。即能量量子化的假设: 辐射中心是带电的谐振子, 它能够同周围的电磁场交换能量; 谐振子的能量是不连续的, 是一个量子能量 $\epsilon=h\nu$ 的整数倍。根据经典理论, 能量为 $n\epsilon$ 的几率为 $\rho \propto e^{-n\epsilon/kT}$ 。

设 $\rho = \alpha e^{-n\epsilon/kT}$, 则谐振子平均能量为 $E = \sum \rho \cdot n\epsilon = \alpha \sum n\epsilon e^{-n\epsilon/kT}$, 且 $\sum \rho = 1$, 故

$$E = \frac{\alpha \sum n\epsilon e^{-n\epsilon/kT}}{\sum \rho} = \frac{\epsilon \sum n \cdot \epsilon e^{-n\epsilon/kT}}{\sum e^{-n\epsilon/kT}}$$

利用级数展开公式 $\frac{1}{1-x} = \sum x^n$ 和 $\sum_{n=0}^{\infty} ne^{-ny} = -\frac{d}{dy} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-ny}$ 可得

$$E = \frac{\epsilon}{e^{-n\epsilon/k} - 1}$$

空腔内单位体积内频率在 $\nu \sim (\nu + d\nu)$ 的振动数目为 $\frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu$, 所以能量密度为

$$\rho(\nu) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \frac{\epsilon}{e^{-n\epsilon/k} - 1} d\nu$$

将 $\epsilon = h\nu$ 代入, 得

$$\rho(\nu) d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{-n\epsilon/k} - 1} d\nu$$

即单位时间内从黑体表面的单位面积在半球内所辐射的能量对频率的分布关系, 此即普朗克定律。黑体的光谱辐出度 M_λ 与波长 λ 和温度 T 的关系为

$$M_\lambda = \frac{\partial M}{\partial \lambda} = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{hc/k\lambda T} - 1} \quad (1.7)$$

式中, h 为普朗克常量, $h = (6.626176 \pm 0.000036) \times 10^{-34} \text{ W} \cdot \text{s}^2$; k 为玻尔兹曼常量, $k = (1.380662 \pm 0.000044) \times 10^{-23} \text{ W} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-1}$; c 为光速, $c = (2.99792458 \pm 0.000000012) \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$; λ 为波长, 单位为 μm ; T 为温度, 单位为 K。

将上面的物理常量代入式(1.7), 可以写成

$$M_\lambda = \frac{c_1}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{c_2/\lambda T} - 1} \quad (1.8)$$

式中, c_1 为第一辐射常量, $c_1 = 3.741832 \times 10^4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^4$; c_2 为第二辐射常量, $c_2 = 1.438786 \times 10^4 \mu\text{m} \cdot \text{K}$ 。

3) 斯特藩-玻尔兹曼定律

斯特藩-玻尔兹曼定律是热力学中的一个著名定律: 一个黑体表面单位面积在单位时间内辐射出的总能量(称为物体的辐射度或能量通量密度) M 与黑体本身的热力学温度 T (又称绝对温度) 的四次方成正比, 即

$$M = \sigma T^4 \quad (1.9)$$

式中, M 为黑体辐出度, 单位为 $\text{W} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$; σ 为斯特藩-玻尔兹曼常量, $\sigma = (5.67032 \pm 0.00071) \times 10^{12} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ 。

该定律由斯洛文尼亚物理学家约瑟夫·斯特藩(Jožef Stefan)和奥地利物理学家路德维希·玻尔兹曼分别于1879年和1884年各自独立提出。提出过程中, 斯特藩是通过对实验数据的归纳总结, 玻尔兹曼则是从热力学理论出发, 通过假设用光(电磁波辐射)代替气体作为热机的工作介质, 最终推导出与斯特藩的归纳结果相同的结论。本定律最早由斯特藩于1879年3月20日以《论热辐射与温度的关系》为论文题目发表在维也纳科学院的大会报告上, 这是唯一一个以斯洛文

尼亚人的名字命名的物理学定律。它能够很方便地通过对黑体表面各点的辐射谱强度应用普朗克黑体辐射定律,再将结果在辐射进入的半球形空间表面以及所有可能辐射频率进行积分而得到,即

$$M = \int_0^{\infty} d\nu \int_{\Omega_0} d\Omega I(\nu, T) \cos(\theta)$$

式中, Ω_0 为黑体表面一点的辐射进入的半球形空间表面(以辐射点为球心); $I(\nu, T)$ 为在温度 T 时黑体表面的单位面积在单位时间、单位立体角上辐射出的频率为 ν 的电磁波能量。式中包括了一个余弦因子,因为黑体辐射在几何上严格符合朗伯余弦定律。将几何微元关系 $d\Omega = \sin(\theta) d\theta d\phi$ 代入上式并积分得

$$M = \int_0^{\infty} d\nu \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} d\theta I(\nu, T) \cos(\theta) \sin(\theta) = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} T^4 \quad (1.10)$$

该定律表明,从“绝对黑体”表面发射的总功率即各种波长下辐射功率之和,与波长无关,只与黑体表面的绝对温度的四次方成正比。

4) 维恩位移定律

每一种温度的 $M_\lambda - \lambda$ 曲线都有一个峰值,随着温度的升高此峰值向短波方向移动。下面的维恩位移定律便可用于计算位移的情况:

$$\lambda_m T = 2897.8 \mu\text{m} \cdot \text{K} \quad (1.11)$$

维恩位移定律表明,黑体光谱辐出度的峰值波长 λ_m 与黑体的绝对温度 T 成反比。由维恩位移定律可以计算出:人体 ($T=310\text{K}$) 辐射的峰值波长约为 $9.4\mu\text{m}$; 太阳(看成 $T=6000\text{K}$ 的黑体)的峰值波长约为 $0.48\mu\text{m}$ 。可见,太阳辐射的 50% 以上功率是在可见光区和紫外区,而人体辐射几乎全部在红外区。

将式(1.11)代入式(1.8),可得

$$M_{\lambda, m} = bT^5 \quad (1.12)$$

式中, $b=1.2866 \times 10^{-15} \text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-5}$ 。

式(1.12)是维恩位移定律的另一种形式。它表明,黑体的光谱辐出度的峰值与绝对温度的五次方成正比。

2. 非黑体辐射

1) 基尔霍夫定律

对于非黑体,如果用 ϵ 表示非黑体的辐出度 M' 与同温度的黑体辐出度 M 之比,即

$$\epsilon = \frac{M'}{M} \quad (1.13)$$

式中, ϵ 称为发射率。由于同一温度下的黑体辐出度最大,所以非黑体的发射率是 $0 \sim 1$ 的一个值。根据辐射源的 ϵ 随波长变化的情况,辐射源可分为三类:

(1) 黑体 $\epsilon(\lambda) = \epsilon = 1$;

- (2) 灰体 $\epsilon(\lambda) = \epsilon = \text{常数}$ (小于 1);
- (3) 选择性辐射体 $\epsilon(\lambda)$ 随波长而变。

在自然界中几乎所有物体的辐射都有选择性。具有粗糙表面的固体的选择性最小,大多数工程材料的辐射具有很小的选择性,它们可看成灰体。灰体的辐射也和黑体一样具有连续光谱,且其光谱曲线的形状与黑体类似。在相同温度下灰体和黑体具有相同的峰值波长。三种辐射体的光谱发射率及光谱辐出度随波长变化的情况如图 1.2 所示。气体辐射的选择性大,例如,水汽和二氧化碳气体,在某些波长范围内发射率大,而在另外一些波长范围内则发射率小。

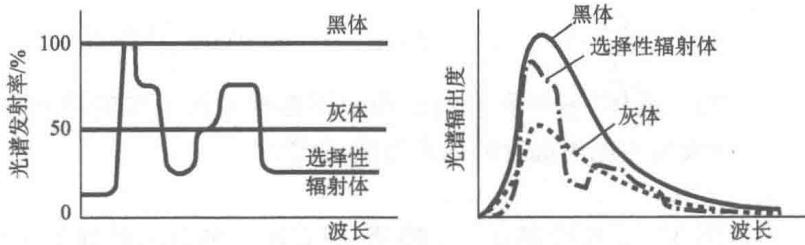


图 1.2 CO₂在以 4.3μm 为中心的波段内的发射率

基尔霍夫发现,在任一给定温度的热平衡条件下,任何物体的辐出度 M' 和吸收率 α 之比都相同,且恒等于同温度下绝对黑体的辐出度 M ,即

$$\frac{M'}{\alpha} = M \quad \text{或} \quad \frac{M'}{M} = \alpha \tag{1.14}$$

这就是基尔霍夫定律。

如果将式(1.14)和式(1.13)相比,就可看出,任何不透明材料的发射率在数值上等于同温度的吸收率,即

$$\epsilon = \alpha \tag{1.15}$$

因而好的吸收体也是好的发射体。由前面关于黑体的定义可知黑体的吸收率最大,等于 1,所以黑体的发射率也最大,也等于 1。由斯特藩-玻尔兹曼定律可得,黑体的辐出度为

$$M = \alpha T^4 \tag{1.16}$$

因而非黑体的辐出度就可表示为

$$M' = \epsilon \alpha T^4 \tag{1.17}$$

上述几种情况,实际上就反映了物质的辐射光谱、吸收光谱与反射光谱的内在联系。例如,式(1.15)反映的是辐射谱与吸收谱的对应关系。

基尔霍夫定律的物理意义在于,物体的发射本领与其吸收本领的比值,与物体的性质无关,而是波长和温度的普适函数,因此,吸收率越大的物体,辐射度也大。在热平衡情况下,一方面物体之间的能量交换仍在继续进行;另一方面热平衡的状态又不允许破坏,所以,在单位时间内,吸收能量多的物体,辐射出的能量

也多:吸收能量少的物体,辐射出的能量也少。对整个系统来说,可以保持动态热平衡状态。所以,良吸收体也是良辐射体。

基尔霍夫辐射定律是一个极其普遍的规律,也是热辐射最重要的定律。由这个定律我们可以看出,一方面,对任何物体来说,物体的发射本领和吸收本领的比值跟物体的性质及表面状况毫无关系;另一方面,对每一种物体来说,它的发射本领的大小和它的吸收能量的多少是与物体的种类和它的表面状况密切相关的。

由于总会有不同程度的反射或透射,自然界的一切热辐射体的吸收率都是小于1的。自然界不存在绝对黑体,但是,人们可以通过改变物体的形状和构造的方式来改变物体的吸收率。

2) 物体发射率的影响因素

固体材料的光谱发射率与很多因素有关,其中主要与材料、温度、波长及表面粗糙度等有关。

绝大多数金属材料在 $\lambda=0.65\mu\text{m}$,在表面无氧化物覆盖时发射率均小于0.4,只有少数金属如钨、锰、铁、钛的 ϵ 高于0.5。但是在具有氧化物的金属或合金及非金属材料的 ϵ 则较高,在温度低于350K时,一般大于0.7。

温度对物体的发射率也有影响。研究表明发射率随温度增高而增高的现象在多数情况下是在波长较大($\lambda>5\mu\text{m}$)的条件下成立的。波长较短的条件下会出现逆现象。图1.2出现一种“x”点现象,即在某一个波长处, $\epsilon-\lambda$ 曲线出现交叉现象,在波长小于该点时, ϵ 随温度的增加而降低。

波长对发射率也有影响。非导电材料的发射率随温度的增加一般呈缓慢的下降趋势。发射率随波长的变化关系较为复杂。表面处理可能会对发射率有重要影响。

3. 远红外辐射模型

远红外辐射是自然界各种物质普遍存在的客观现象,对这种现象的解释和研究,科学界曾提出许多经典物理模型,主要有自由电子模型、谐振子模型、阻尼振子模型以及振子耦合模型等。这些物理模型可以在一定范围内解释电磁辐射与物质之间相互作用(尤其是辐射的发射和吸收)的某些现象,但均有一定的局限性,直到量子理论出现以后,通过全新概念的量子化振子模型和统计法,才真正弄清楚了热辐射的光谱分布规律。

1) 自由电子模型

经典电磁理论认为,电磁辐射是由电荷加速运动引起的,而物质的最基本单元是原子和其内部的电子,因此,对于产生电磁辐射最先提出的物理模型是自由电子模型。所谓自由电子就是没有被力束缚在特定中心上的电子。在金属中的传导电子,当忽略其与晶格离子的碰撞效应,或者电子虽被束缚在某个原子附近,

但只要它与原子的耦合作用可以忽略,仍可将它看成自由电子。

产生辐射的自由电子模型认为,一个自由电子在外加周期电场 $E_0 e^{i\omega t}$ 作用下,由于电子不受局部中心力束缚,其运动方程可写为

$$m_e \frac{d^2 x}{dt^2} = eE_0 e^{i\omega t} \quad (1.18)$$

式中, m_e 为电子的质量; E_0 为电子的电荷; x 为电子离开平衡位置的位移; $\omega = 2\pi\nu$ 为外加周期电场的角频率。

如果设电场的初速度和平衡位置为零,则式(1.18)的解为

$$x(t) = -\frac{eE_0}{m_e \omega^2} e^{i\omega t} \quad (1.19)$$

可见,自由电子在外加周期电场中将以外场频率做振动,振幅随外场频率的平方变化,但不会发生共振。在给定的电场中,自由电子的振动频率和振幅不变,这说明它不会与外场交换能量,既不会发生辐射又不会产生吸收。因此,自由电子模型由于忽略了电子电荷所受的束缚力,最终并没能解释物质产生和吸收电磁辐射的问题。

2) 谐振子模型

考虑电荷是被某种力束缚在固定的位置附近,可克服自由电子模型的缺点。在经典物理学中,认为晶体结构中的原子和分子是由于弹性力束缚的,因此,电子和离子是由弹性力作用,在 $x=0$ 的平衡位置做谐振动。当电子或离子离开平衡位置时,其所受的回复力为 Gx (G 为回复力常数),如果除此之外假设电子不受其他力的作用,则其运动方程为

$$m_e \frac{d^2 x}{dt^2} + Gx = 0 \quad (1.20)$$

解这个微分方程得

$$x(t) = x_0 e^{i2\pi\nu_0 t} \quad (1.21)$$

式中, $\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{G}{m_e}}$ 。

从以上结果可知,谐振子模型中电子以固有频率 ν_0 在平衡位置附近做简单的无阻尼谐振动, ν_0 为与外场的共振频率,同时,这个振动的电荷将感生一个频率为 ν_0 的电磁场。但是,谐振子模型中的电荷谐振动无限长的无衰减发生。所以也没有与外界交换能量,因此,这个模型仍无法解释辐射的起源。

3) 阻尼振子模型

谐振子模型虽然解释了共振频率的存在,但由于忽略了振子向外界发射辐射的能量交换而产生振幅衰减,所以是不完善的。阻尼振子模型弥补了这个缺点,在运动方程中加了一项阻尼力,则在无其他外力作用的情况下,振子的运动方程为